

پیکربندی

فهرست موضوعی

- پیکربندی در پیوندهای دوگانه
- پیکربندی ترکیبات حلقوی
- پیکربندی در اتمهای چهار وجهی
- مولکول‌هایی با مراکز فضایی چندگانه
- انواع دیگر مراکز فضایی
- رابطه بین کایرالیت و تقارن
- پیکربندی در مراکز پیش کایرال
- تفکیک و جداسازی انانتیومرها

مفاهیم کلیدی

- ۱- در ترکیبات دارای پیوند دوگانه و یا ترکیبات حلقوی چنانچه دو استخلاف سنگین‌تر در یک سمت باشند، سیس و اگر در دو سمت مختلف باشند ترانس نامیده می‌شوند. همچنین در شیوهی دیگر نامگذاری E و Z استفاده می‌شود.
- ۲- پیکربندی در اتمهای چهار اتمی براساس قواعد کان-اینگولد-پرلوگ تعیین می‌شود. در صورتی‌که بیننده در سمتی باشد که استخلاف با اولویت کمتر در دورترین فاصله قرار بگیرد، اگر جهت حرکت استخلاف‌ها در راستای عقربه‌های ساعت باشد R و برعکس آن S نامیده می‌شود.
- ۳- روش‌های متعددی برای تعیین انانتیومرها و دیاستریومرها وجود دارد از جمله تکنیک‌های CD و ORD.
- ۴- برخی ترکیبات نظیر آلن‌ها، هلیسن‌ها و ... وجود دارند که بدون داشتن مرکز کایرال، کایرالند.
- ۵- اگر ترکیبی دارای مراکز کایرال باشد، اما عنصر تقارنی مرکز کایرال یا صفحه تقارن داشته باشد، کایرال نیست.
- ۶- مراکزی در ترکیبات که بعد از انجام واکنش تبدیل به مرکز کایرال می‌شوند را مراکز پیش کایرال می‌نامند.
- ۷- تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی برای جداسازی انانتیومرها وجود دارد، از جمله واکنش مخلوط انانتیومرها با ماده کایرال، استفاده از HPLC با شتون کایرال.

اهداف رفتاری:

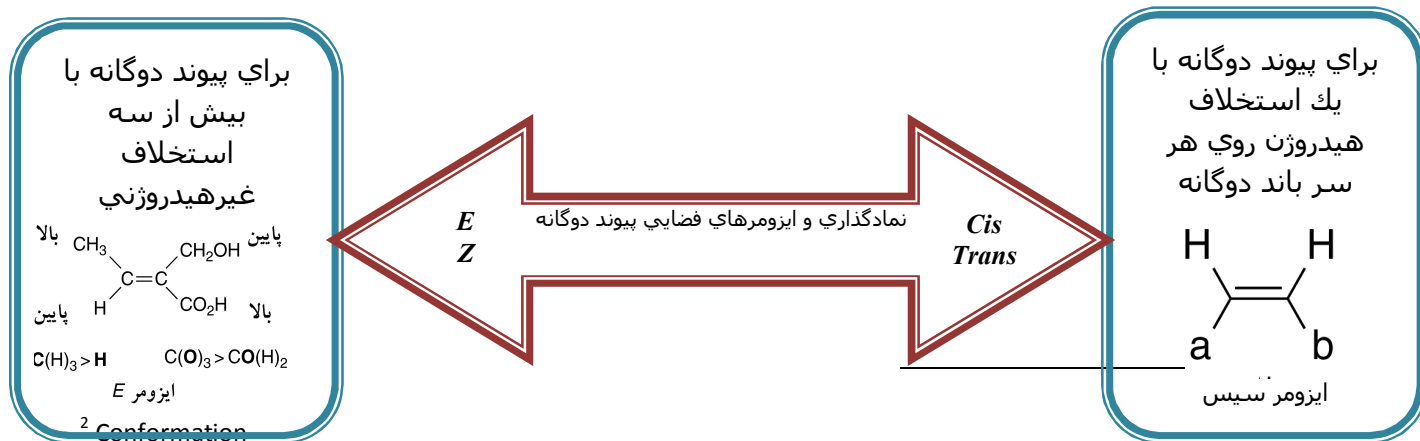
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱. ترکیبات ایزومری آلکنی را تشخیص دهد.
۲. ایزومرهای سیس و ترانس و E و Z در پیوندهای دوگانه را تعیین کند.
۳. مراکز کایرال را تشخیص دهد.
۴. پیکربندی ترکیبات حلقوی را تعیین کند.
۵. پیکربندی ترکیبات را به صورت R یا S مشخص کند.
۶. ترکیبات انانتیومر را تمییز و به درستی نامگذاری نماید.
۷. فزونی انانتیومری و خلوص نوری را تعریف کند.
۸. نمودارهای ORD و CD را توضیح دهد.
۹. دیاسترومرها را تشخیص و به درستی نامگذاری نماید.
۱۰. فرم فیشتر ترکیبات را به درستی ترسیم نماید.
۱۱. پیکربندی اریتر و تریو را تعریف کند.
۱۲. مولکول‌ها و مراکز فضایی که دارای مرکز کایرال نیستند را شناسایی کند.
۱۳. براساس عناصر تقارنی نسبت بین ترکیبات کایرال را تشخیص دهد.
۱۴. مراکز پیش کایرال را تشخیص و پیکربندی آنها را تعیین نماید.
۱۵. چهار روش تفکیک و جداسازی انانتیومرهای یک ترکیب را توضیح دهد.

• پیکربندی در پیوندهای دوگانه

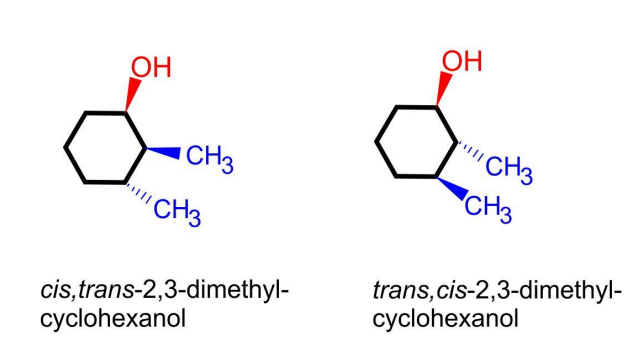
ایزومرهای فضایی^۱: مولکول‌هایی هستند که دارای اتصال‌های یکسان هستند اما ساختار سه بعدی متفاوتی دارند.

صورتبندی^۲: شکل‌های متنوعی که مولکول با چرخش حول پیوند خاصی به خود می‌گیرد، را صورتبندی می‌نامند.



• پیکربندی ترکیبات حلقوی

در ترکیبات حلقوی مشابه آلکن‌ها، جهت استخلاف‌ها تعیین کننده پیکربندی است. در اینجا از سیستم نامگذاری سیس و ترانس استفاده می‌شود و برای ترکیبات حلقوی با بیش از دو استخلاف، شیمی فضایی نسبت به گروهی مشخص می‌شود که در نامگذاری اولویت را به خود اختصاص می‌دهد



شکل ۱-۱: یک نمونه تعیین پیکربندی در ترکیبات حلقوی با سه مرکز کایرال

ایزومرهای فضایی هنگامی که در حلقه یک پیوند مشترک داشته باشند، نیز پدید می‌آیند. مثال: ایزومرهای دکالین

• پیکربندی در اتم‌های چهاروجهی

کایرال^۳: ایزومرهایی با تصاویر آینه‌ای غیر قابل انطباق بر یکدیگر

انانتیومر^۴: اگر دو ترکیب ایزومر فضایی یکدیگر باشند، به گونه ای که تصویر آینه ای یکدیگر هم باشند، انانتیومر نامیده می شود.

^۳ Chiral

^۴ Enantiomer

برخی از ویژگی های انانتیومر عبارتند از:

- ۱- دارای خواص فیزیکی و شیمیایی یکسان هستند .
 - ۲- واکنش پذیری شان نسبت به واکنش‌گرهای کایرال متفاوت است.
 - ۳- نور قطبیده^۵ را به يك اندازه اما در دو جهت مخالف می چرخانند.
- با استفاده از قواعد توالی کاهن-اینگولد-پرلوگ، پیکربندی یک مرکز کایرال به صورت R یا S مشخص می‌شود.
- فزونی انانتیومری در مخلوطی از انانتیومرها، درصد اضافی انانتیومر عمده جزئی است.
- خلوص نوری به لحاظ عددی همان مقدار فزونی انانتیومری را دارد.
- نمودارهای ORD (پخش چرخش نوری) و CD (دورنگ‌نمایی مدور) برای تعیین پیکربندی مطلق ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

• مولکول‌هایی با مراکز فضا زایی چند گانه

مولکول‌ها می‌توانند چندمرکز فضازایی شامل پیوندهای دوگانه با پیکر بندی E یا Z و اتم‌های چهاروجهی با استخلاف‌های نامتقارن داشته باشند.

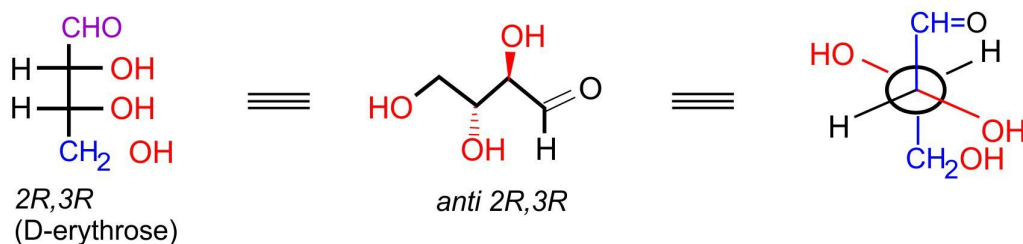
دیاسترومر : به مولکول هایی که ایزومر فضایی هستند، ولی تصاویر آینه‌ای یکدیگر نمی‌باشند، دیاسترومر گفته می‌شود.

اپیمری : موقعیت هایی که در دو دیاسترومری دارای پیکربندی متفاوت هستند، اپیمری نامیده می‌شوند.

حداکثر تعداد ایزومر های فضایی قابل ایجاد از n مرکز فضایی، 2^n است.

راه دیگر نشان دادن مولکول هایی با مراکز فضایی، فرم تصویری فیشِر است (شکل ۱-۲).

⁵ Polarized light

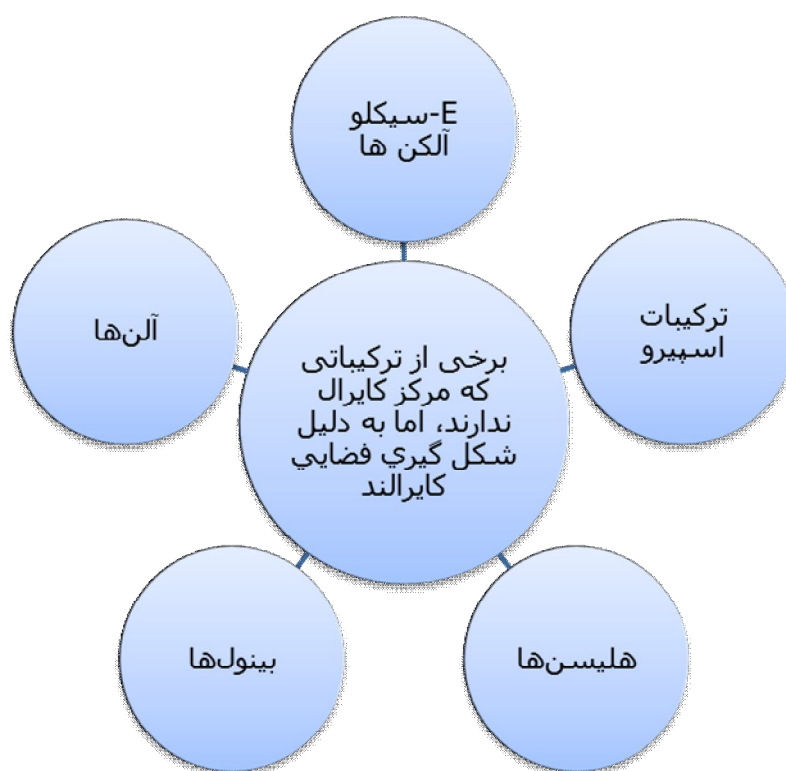


شکا ۱-۲: حگهنگه ، تدبیا ، ترکیب به فم فیش

در این روش زنجیره اصلی مولکول به صورت عمودی قرار می گیرد و به گونه ای است که انتهای زنجیره که دارای بالاترین حالت اکسایش است، در بالا قرار گیرد. در این روش تنها از نمادهای D و L استفاده می شود و برای تعیین ساختمان ترکیبات خاصی کاربرد دارد گلیسرآلدهید به عنوان ترکیب مرجع در این روش نامگذاری استفاده می شود. از این شیوه برای دسته بندی و تشخیص آمینو اسیدها و کربوهیدرات ها و برخی مولکول های ویژه بیولوژیکی استفاده می شود.

پیکربندی نسبی استخلاف های مجاور در یک تصویر فیش را اگر در یک طرف باشند با **اریترو** و اگر در دو طرف باشند با **تریو** مشخص می کنیم.

• انواع دیگر مراکز فضایی:

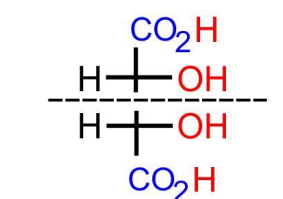


E-سیکلو اکتن در اثر گرما راسمیزه می‌شود.

• رابطه میان کایرالیته و تقارن

مولکول‌هایی که دارای عناصر تقارنی معین هستند، کایرال نیستند. متداول ترین نمونه ، صفحه تقارن است که مولکول را به دو بخش کاملاً مساوی تقسیم می‌کند.

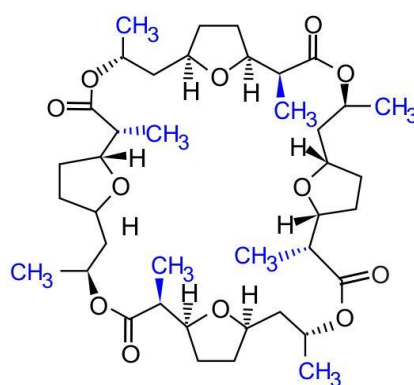
ترکیب مزو: ترکیباتی که حاوی دو یا چند مرکز فضایی هستند، ولی صفحه تقارن دارند را مزو می‌نامند (شکل ۱-۳).



meso-tartaric acid

شکل ۱-۳: یک نمونه ترکیب مزو

عنصر تقارنی دیگر که کمتر متداول است، مرکز تقارن^۱ است. یک مثال بسیار جالب، آنتی بیوتیک نوناکتین است (شکل ۱-۴). این ترکیب طبیعی خالص است، چرخش نوری آن صفر می‌باشد، مخلوط راسمیک هم نیست و به دلیل داشتن مرکز تقارن، کایرال نمی‌باشد.



Nonactin

شکل ۱-۴: ساختار ترکیب نوناکتین

• پیکربندی در مراکز پیش کایرال

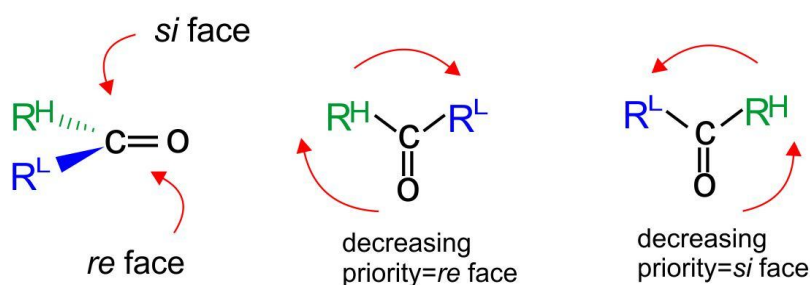
مراکز پیش کایرال^۶ : به مراکزی که خود کایرال نیستند و دارای دو لیگاند ناهمسان هستند و دو لیگاند دیگر که یکسانند نظیر هیدروژن، از نظر توپولوژیکی ناهمسان هستند، مراکز پیش کایرال گویند.

مراکز پیش کایرال بسته به نسبت فضایی محصولات پس از جایگزینی هر یک از گروه‌های همسان، به این نامها می آیند

«هموتاپیک» «انانتیوتاپیک» «دیاستروتاپیک»

برای نامگذاری لیگاندهای هتروتاپیک در مولکول‌های دارای مرکز پیش کایرال از نمادهای pro-R و pro-S استفاده می‌شود، که این شیوه نامگذاری از قاعده توالی تبعیت می‌کند (شکل ۵-۱).

گروه‌های کربونیل با استخلاف‌های نامتقارن دارای وجوه پیش کایرالند.



⁶ Prochiral center

شکل ۵-۱: یک نمونه وجه پیش کایرال و نامگذاری آن

واکنش‌گرهای ناکایرال نمی‌توانند بین دو وجه تمیز قایل شوند، ولی واکنش-گرهای کایرال نظیر آنزیم‌ها این تمایز را قایل شده و مقادیری نامساوی از محصولات انانتیومری می‌دهند.

• تفکیک^۷ - جدا سازی انانتیومرها

روش‌های مهم جداسازی انانتیومرها

ب) تفکیک سینتیکی: در این روش جداسازی انانتیومرها براساس اختلاف سرعت واکنش‌دهی آنها با یک واکنش‌گر کایرال است. هرچه اختلاف سرعت واکنش دو انانتیومر بیشتر باشد، محصول خالص‌تری به دست خواهد آمد.

ج) جداسازی به کمک کاتالیزور کایرال: این روش هم مبتنی بر اختلاف در انرژی حالت‌های گذار است. اگر واکنش یک مرکز کایرال جدید در واکنش‌گر ایجاد کند، این امر منجر به تشکیل یک انانتیومر غالب بر دیگری خواهد شد.

د) واکنش‌های آنزیمی: آنزیم‌ها گروه بسیار مهمی از کاتالیزورهای انانتیوگزین را تشکیل می‌دهند. از آنجاکه آنزیم‌ها از L- آمینواسیدها به دست می‌آیند، هموکایرالند و معمولاً یک انانتیومر از یک واکنش‌گر به مراتب از انانتیومر دیگر واکنش‌پذیرتر است. نتیجه واکنش آنزیم با مخلوط انانتیومرها، تشکیل دیاسترومر است.

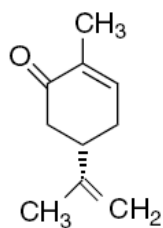
⁷ Resolution

اساس مفهومی تفکیک سینتیکی

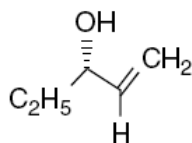


آزمون

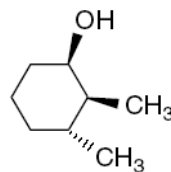
یکربندی کدام ترکیب درست آورده شده است؟



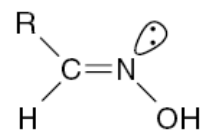
R (د)



R (ج)



(ب)
سیس-ترانس



Z (الف)

جواب گزینه (ب)

۱. مواد انانتیومری خالص را می نامند.

الف) هومو کایرال ب) پرو کایرال ج) هترو کایرال د) ناکایرال

جواب گزینه (الف)

۲. پیکربندی نسبی استخلاف‌های مجاور در یک فرمول فشار را با مشخص می‌کنیم، اگر در یک طرف باشند.

الف) ترئو ب) اریترئو ج) ترانس د) سیس

جواب گزینه (ب)

۳. ترکیبات زیر کایرال ولی فاقد مرکز کایرال هستند، به جز:

الف) ۱ و ۱-بی نفتیل ب) BINOL

ج) S-(+)-اسپیرو-[۳،۳]-هپتا-۱،۵-دی ان د) ترانس، ترانس، سیس-
۲،۴-دی کلرو-۱ و ۲-دی متیل سیکلوبوتان

جواب گزینه (د)

۴. کدام جمله نادرست است؟

الف) خلوص نوری به لحاظ عددی همان مقدار فزونی انانتیومری را نشان می‌دهد.

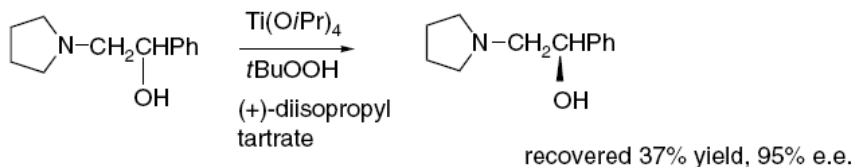
ب) نمودار حاصل از رسم چرخش در مقابل طول موج منحنی CD نامیده می‌شود.

ج) مولکول‌های چهاروجهی دارای هترواتم‌های گوگرد و فسفر را برخلاف ترکیبات دارای اتم نیتروژن سه ظرفیتی می‌توان به صورت انانتیومر خالص تهیه کرد.

د) واکنشگرهای ناکایرال تمیزی میان وجوه پیش کایرال قایل نمی‌شوند.

جواب گزینه (ب)

۵. واکنش زیر مثالی از کدام روش جداسازی انانتیومرها است؟



الف) آنزیمی ب) سینتتیکی ج) تفکیک فیزیکی
توسط یک ماده کایرال

د) تفکیک توسط یک ترکیب انانتیومری خالص

جواب گزینه (ب)

صورتبندی

فهرست موضوعی

- صورتبندی ترکیبات غیرحلقوی
- صورتبندی‌های مشتقات سیکلوهگزان
- حلقه‌های کربوسیكلیک غیر از حلقه شش عضوی
- کشش و مکانیک مولکولی

مفاهیم کلیدی

- ۱- در اثر چرخش حول پیوند ساده، در ترکیبات فرم‌های مختلف صورتبندی با سطح انرژی‌های متفاوت تشکیل می‌شود.
- ۲- طرح نیومن شیوه مناسبی جهت بررسی صورتبندی‌های مختلف یک ترکیب می‌باشد.
- ۳- در ترکیبات سیکلوآلکانی اختلاف صورتبندی‌ها به تفاوت بین شکل‌های هندسی حلقه‌ها مربوط می‌شود که در اثر بالا-پایین شدن پیوندها ناشی می‌شود.

اهداف رفتاری:

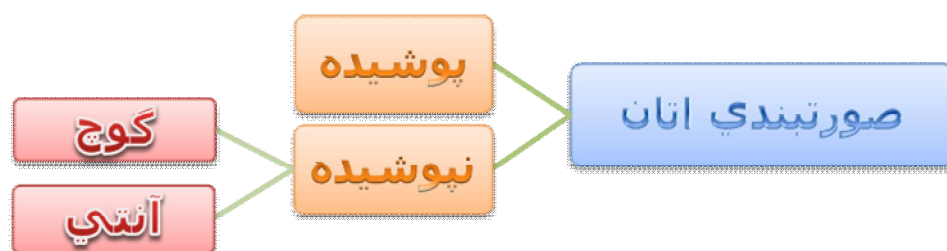
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱. صورتبندی‌های ممکن ترکیبات غیرحلقوی را رسم کند و میزان پایداری آن‌ها را تشخیص دهد.
۲. صورتبندی‌های مختلف مشتقات سیکلوهگزان را ترسیم نماید.
۳. برای ترکیبات حلقوی سیکلوآلکانی غیر از سیکلوهگزان، صورتبندی مناسبی ترسیم نماید.
۴. پارامترهای مؤثر در انرژی کششی کل ترکیب را بیابد و میزان تئوری آن‌را محاسبه کند.

• صورتبندی ترکیبات غیر حلقوی^۸

ساده‌ترین هیدروکربن غیرحلقوی برای نشان دادن صورتبندی، اتان است. این ترکیب دارای دو صورتبندی پوشیده و نپوشیده است که صورتبندی نپوشیده پایدارتر از صورتبندی پوشیده است. در بوتان، صورتبندی‌های نپوشیده خود به دو صورت گویچ و آنتی وجود دارند که در اکثر موارد صورتبندی آنتی به دلیل نداشتن دافعه پایدارتر از صورتبندی گویچ است.

^۸ Acyclic
۱۲ Page



با قرار گرفتن هر گروه متیل به جای یکی از اتم‌های هیدروژن روی کربن‌ها، به طور منظم حدود $0.4-0.6$ kcal/mol به ارتفاع سد انرژی افزوده می‌شود. همچنین، با وارد کردن هترو اتم به ساختار مولکول، به دلیل کاهش تعداد برهمکنش‌های پوشیدگی سد چرخشی کاهش می‌یابد.

در مورد آلکن‌های انتهایی، دو دسته صورتبندی کلی پوشیده و نیم‌سازی^۹ وجود دارد که صورتبندی پوشیده به دلایل ممانعت کمتر از اوربیتال‌های π آلکن با اوربیتال‌های پر شده گروه متیل پایدار است. جایگزینی گروه‌های دیگر به جای هیدروژن‌های متیل در این نوع ترکیبات، فرم‌های دیگری به وجود می‌آید.

در ترکیبات کربونیل‌دار هم صورتبندی ارجح فرم پوشیده ای است که در آن متیل و گروه‌های آلکیل کوچک با کربونیل پوشیده باشد. چون در این حالت دو گروه آلکیل در طرفین گروه کربونیل در حالت آنتی قرار می‌گیرند.

ترکیبات ۱ و ۲ - دی‌انی و α, β -سیر نشده در حالت مسطح، دو فرم S-سیس و S-ترانس دارند و علاوه بر این، فرم دیگری هم برای این ترکیبات وجود دارد که شبیه سیس است. به این فرم، صورتبندی متنافر^{۱۰} می‌گویند. در اکثر موارد صورتبندی S-ترانس پایدارتر از صورتبندی متنافر و این صورتبندی نیز پایدارتر از S-سیس است.

• صورتبندی های مشتقات سیکلو هگزان

در صورتبندی هایی که سیکلو هگزان می تواند، به خود بگیرد عبارتند از: صورتبندی صندلی (پایدار ترین فرم)، صورتبندی قایق و پیچ خورده، که این دو فرم به دلیل کشش پیچشی ناپایدار می شوند (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱: صورتبندی های سیکلو هگزان:

صورتبندی صندلی خود، دو فرم دارد که تبدیل شان به یکدیگر را وارونگی صورتبندی می نامند. این وارونگی در اثر چرخش حول پیوندهای کربن-کربن رخ می دهد. در اثر این وارونگی همه ی استخلاف های استوایی به محوری تبدیل می شوند و بالعکس.

فرآیند تبدیل جایگاه: در اصطلاح های NMR تبدیل استخلاف استوایی به محوری و بالعکس را فرآیند تبدیل جایگاه گویند.

بسته به سرعت فرآیند، جابجایی شیمیایی هسته ها متفاوت خواهد بود. اگر با کاهش دما سرعت این تبدیل را پایین بیاوریم قادر به مشاهده دو دسته پیک مربوط به هیدروژن های استوایی و محوری سیکلو هگزان خواهیم بود.

انرژی آزاد صورتبندی: اختلاف انرژی آزاد میان صورتبندی ها را انرژی آزاد صورتبندی می نامند.

برای سیکلو هگزان : $-\Delta G^\circ$ استوایی $\rightleftharpoons$ محوری

هر قدر $-\Delta G^\circ$ بزرگتر باشد، موقعیت استوایی ارجح تر است.

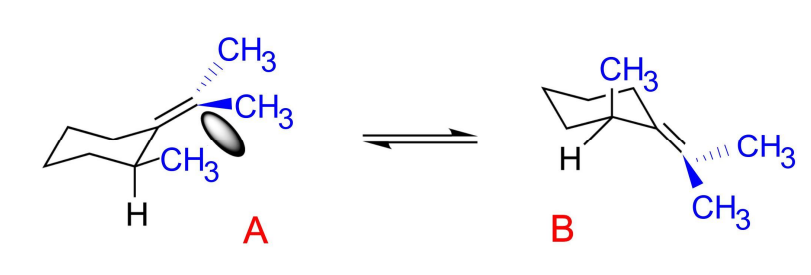
چندین روش برای اندازه‌گیری انرژی آزاد صورتبندی وجود دارد که پرکاربردترین آن-ها طیف نگاری NMR و روش تعیین ثابت تعادل است.

در مورد استخلاف حجم ترسیو بوتیل، به دلیل ممانعت فضایی بالای این استخلاف با هیدروژن‌های محوری دو کربن مجاور، تمایل اصلی استخلاف به سمت موقعیت استوایی است. در صورت حضور بیش از یک استخلاف روی حلقه سیکلو هگزان، برهمکنش‌های میان استخلافات تعیین کننده صورتبندی ارجح خواهد بود.

در همه مشتقات ۱،۲-، ۱،۳- و ۱،۴- دی‌متیل سیکلو هگزان دیاسترمر پایدارتر، دیاسترومری است، که هر دو گروه متیل در موقعیت استوایی باشند.

ترکیب جذاب دیگر در این زمینه دکالین است، که ایزومر ترانس آن به اندازه ۲/۴ kcal/mol پایدارتر است. سیستم‌های سیس و ترانس دکالین از نظر انعطاف پذیری بسیار متفاوتند. به دلیل این‌که ترانس-دکالین به دلیل شکل حلقه‌های جوش خورده قادر به وارونگی نیست، می‌توان از این صورتبندی‌ها جهت تعیین اختلاف پایداری و واکنش پذیری گروه‌ها در محیط‌های محوری و استوایی استفاده کرد.

حضور پیوندهای دوگانه داخل و خارج حلقه سیکلو هگزان هم برسد انرژی فرآیند وارونگی و صورتبندی ارجح تأثیر گذارند (شکل ۱-۷).



شکل ۱-۷: صورتبندی مشتقات سیکلو هگزان دارای پیوند دوگانه خارج حلقه

در مورد مشتقات سیکلو هگزان هم که گروه کربونیل به عنوان پیوند دوگانه خارج حلقه‌ای نقش دارد، نوع حلال در پایداری صورتبندی مؤثر است.

• حلقه‌های کربوسیكلیك غیر از شش عضوي

اندازه حلقه‌های سیکلو آلکانی پارامتر تعیین صورتبندی و واکنش پذیری این دسته از ترکیبات است. در حلقه های کوچک کشش زاویه‌ای و پیچشی زیادی دیده می‌شود. اما در حلقه های متداول، کشش کمتری وجود دارد و تنها عامل پیچشی تأثیر گذار است. در حلقه‌های بزرگ به دلیل انعطاف پذیری بالا تعداد زیادی از صورتبندی‌ها دارای انرژی کمینه‌اند.

ساختار متداول برخی از این حلقه‌ها به شرح زیر است:

سیکلو پروپان ← ساختار مسطح دارای پیوند های خمیده

سیکلو بوتان ← صورتبندی چین خورده^۱

سیکلو پنتان ← نامسطح - صورتبندی نیمه صندلی و پاکتی^۲

سیکلو هپتان ← دارای چهار صورتبندی - صندلی پیچ خورده ارجح است

سیکلو اکتان ← دارای یازده صورتبندی - صورتبندی قایق - صندلی پایدار ترین فرم است

سیکلو دکان ← دارای هجده صورتبندی - صورتبندی قایق - صندلی - قایق پایدار ترین فرم است

¹ Puckered conformation

² Envelope conformation

• کشش و مکانیک مولکولی

مکانیک مولکولی : روشی که در آن اختلاف انرژی میان مولکول‌ها به اختلاف صورت بندی آنها نسبت داده می‌شود.

هر مولکول همواره ساختاری را ترجیح می‌دهد که انرژی کل آن کمترین مقدار باشد. این انرژی به طور ویژه به کشش موجود در ساختار بستگی دارد. این کشش ناشی از عوامل متعددی است و حاصل جمع چندین مؤلفه می‌باشد.

$$E_{\text{static}} = E(r) + E(\theta) + E(\phi) + E(d)$$

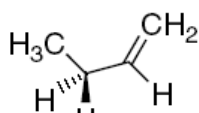


آزمون

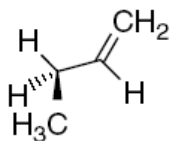
- کدام گزینه ترتیب صحیح افزایش سد انرژی چرخشی را نشان می‌دهد؟
 الف) اتان > متیل آمین > متانول
 ب) متانول > متیل آمین > اتان
 ج) متانول > اتان > متیل آمین
 د) متیل آمین > متانول > اتان

جواب گزینه (ب)

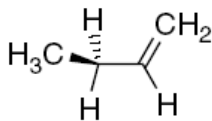
- کدام صورتبندی ۱-بوتن پایدارتر است؟



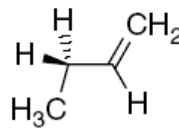
A



B



C



D

D (د)

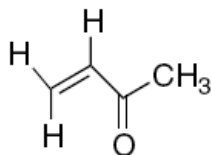
C (ج)

B (ب)

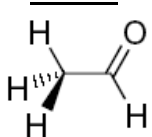
A (الف)

جواب گزینه (ب)

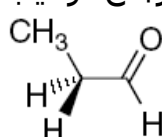
۳. در کدام گزینه صورتبندی ارجح ترکیب، نشان داده نشده است؟



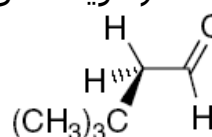
(د)



(ب)



(ج)



(الف)

جواب گزینه (د)

۴. ترتیب افزایش پایداری صورتبندی‌های ۱، ۲-بوتادیان در کدام گزینه درست است؟

(ب) S-Sیس > متنافر > S-ترانس

(الف) متنافر > S-Sیس > S-ترانس

(د) S-Sیس > S-ترانس > متنافر

(ج) متنافر > S-ترانس > S-Sیس

جواب گزینه (ب)

۵. کدام جمله صحیح است؟

(الف) عامل اصلی برای سد پیچشی در مولکول‌های کوچک، فوق مزدوج شدن است.

(ب) با قرار گرفتن هر گروه متیل به جای یکی از اتم‌های هیدروژن روی کربن‌ها، به طور منظم حدود 0.4-0.6 kcal/mol از ارتفاع سد انرژی چرخشی کاسته می‌شود.

(ج) در آلکن‌های انتهایی، صورتبندی نیمساز پایداری از صورتبندی پوشیده است.

(د) در سیکلوهگزان‌های استخلاف شده، مقدار ΔG برای گروه‌هایی که موقعیت استوایی را بهتر می‌پذیرند، مثبت خواهد بود.

جواب گزینه (الف)

۶. سیکلو اکتان و سیکلودکان، به ترتیب چند صورتبندی دارند؟
(الف) ۱۱ و ۱۸ (ب) ۱۲ و ۱۶ (ج) ۱۲ و ۱۷ (د) ۱۴ و ۱۹

جواب گزینه (الف)

واکنش‌های فضاگزین و فضاویژه

فهرست موضوعی

- واکنش‌های فضاگزین
- واکنش‌های فضاویژه

مفاهیم کلیدی

- ۱- به واکنش‌هایی که در آن‌ها یک ایزومر فضایی بیش از بقیه تشکیل شود، واکنش فضاگزین گویند.
- ۲- واکنشی که در آن از هر ایزومر ماده اولیه تنها یک محصول با فضا شیمیایی خاص تهیه گردد، فضاویژه گویند.
- ۳- قوانین کرام و فلکین-آن جهت تعیین شیمی فضایی واکنش‌های افزایشی به ترکیبات کربونیل‌دار استفاده می‌شوند.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این بخش می‌تواند:

۱. واکنش‌های فضاگزین و فضا ویژه را تشخیص دهد.
۲. سه مثال مهم از واکنش‌های فضاگزین را به همراه چگونگی فضاگزین بودن این واکنش‌ها بنویسد.
۳. واکنش‌های فضاویژه را تعریف کند.
۴. برخی واکنش‌های فضاویژه را تشخیص و مثال‌های متعددی در این زمینه ارائه دهد.

• واکنش‌های فضاگزین

واکنش فضا گزین ^{۱۱}: واکنشی که یک محصول ایزومر فضایی را بیش از بقیه تولید کند، واکنش فضا گزین می نامند.

مکانیسم واکنش تعیین کننده رابطه فضاشیمیایی واکنش دهنده‌ها و محصولات است.

واکنش فضا ویژه ^{۱۲}: واکنشی که در آن واکنش دهنده‌های ایزومری فضایی، محصولاتی متفاوت می‌دهند.

معمولاً محصولات واکنش‌های فضاویژه ایزومر یکدیگرند، مانند واکنش S_N2 که به وارونگی پیکربندی می‌انجامد.



واکنش انانتیوگزین: در این دسته از واکنش‌ها یک محصول انانتیومری بیش از انانتیومر دیگر تولید می‌شود.

چند مورد مهم از واکنش‌های فضاگزین عبارتند از:

¹¹ Stereo selective

¹² Stereo specific

الف) هیدروژناسیون کاتالیزوری: در این واکنش‌ها، افزایش هیدروژن به وجه خلوت تر پیوند آلکنی به صورت سین انجام می‌شود. به عبارتی دو اتم هیدروژن به یک سمت پیوند دو گانه اضافه می‌شوند.

در صورت حضور گروه هیدروکسی در ساختار آلکنی، فضاگزینی سین افزایش می‌یابد.

ب) احیاء فضاگزین کتون‌های حلقوی: در اینجا فضاگزینی با انتخاب واکنش‌گرها کنترل می‌شود. عامل کاهنده NaBH_4 از سمت محوری اضافه می‌شود، تا الکل استوایی تشکیل شود. در حضور عوامل کاهنده حجیم، نزدیک شدن استوایی ارجح می‌شود.

برای احیا پیوند دوگانه در حلقه‌های نوربورنان، معرف تمایل دارد تا از سمت exo حمله کند.

ج) افزایش دیاستریوگزین گرینارد: در اینجا پیکر بندی مرکز فضایی مجاور، جهت افزایش به گروه کر بونیل را تعیین می‌کند.

در این قسمت به توضیح مختصری در مورد این ۳ واکنش فضاگزین می‌پردازیم:

الف) هیدروژن‌دار شدن کاتالیزوری ناهمگن و همگن

واکنش هیدروژن دار شدن کاتالیزوری آلکن بسته به نوع کاتالیزور به کار رفته، به دو صورت همگن و ناهمگن انجام می‌شود. در هیدروژن‌دار شدن ناهمگن، کاتالیزور به صورت کاملاً پودر نشده یا جذب شده روی سطح نگهدارنده‌های بی اثری نظیر ذغال یا آلومینا است. اما در فرم همگن، فلز به صورت کمپلکس‌های فلزی محلول به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.

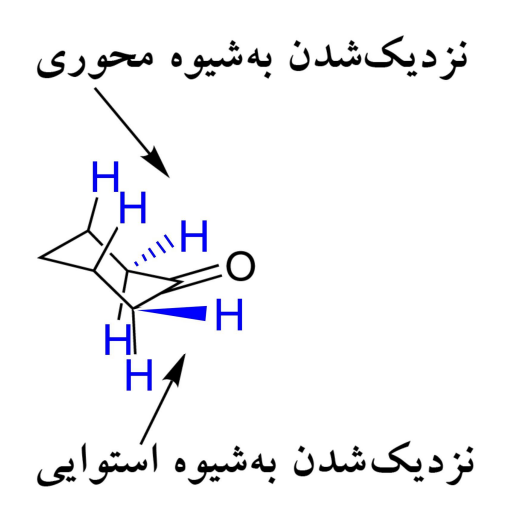
در مورد واکنش هیدروژن‌دار شدن کاتالیزوری، نکات زیر حایز اهمیت هستند:

- ۱) در دو مولکول مشابه که یکی گروه الکلی دارد و دیگری استری، دو محصول متفاوت حاصل می‌شود. الکل عمدتاً محصولی با پیکر بندی سین می‌دهد، در حالی که محصول ناشی از مولکول استری، ترانس است.
 - ۲) فضاگزینی واکنش هیدروژن دار شدن ترکیبات هیدروکسی‌دار، تابعی از حلال و کاتالیزور آن واکنش است.
 - ۳) برخی از کمپلکس‌های فلزهای واسطه به عنوان کاتالیزورهای هیدروژن دار شدن همگن عمل می‌کنند. در این مورد کاتالیزور ویلکینسون به صورت گزینشی عمل کرده و محصول سین می‌دهد.
 - ۴) مکانیسم هر دو نوع واکنش هیدروژن دار شدن کاتالیتیکی همگن و ناهمگن مشابه است.
 - ۵) در این نوع واکنش‌ها نوع استخلاف‌ها، دهندگی و کشندگی آن‌ها بر جهت گزینی واکنش تأثیر دارند. از طرف دیگر انعطاف پذیری غیر حلقوی، عامل دیگری است که به تأثیرگذاری استخلاف‌ها می‌انجامد.
 - ۶) در مورد ترکیبات آللی و همو آللی، فضا گزینی به کمپلکس کی لیت شده با تحویل هیدروژن در وضعیت سین نسبت به گروه هیدروکسی مربوط است.
- چند اصل کلی در این واکنش قابل توجه و حایز اهمیت است:
- ۱- انتخاب کاتالیزور باید مناسب باشد.
 - ۲- ساختار واکنش دهنده ماهیت کئوردیناسیون، درجه و جهت فضا گزینی را تعیین می‌کند.
 - ۳- حضور لیگاند های فسفین در پایداری و واکنش پذیری مرکز فلزی اهمیت فراوان دارد.

ب) کاهش هیدریدی کتون‌های حلقوی

سیکلو هکزانون‌های بدون ممانعت فضایی معمولاً از طریق نزدیک شدن واکنش-گر از سمت محوری واکنش می‌دهند که عمدتاً الکل استوایی تشکیل می‌شود.

(شکل ۸-۱). کتون‌های دو حلقه‌ای عموماً با نزدیک شدن هیدرید از وجه کم ازدحام‌تر گروه کربونیل کاهش می‌یابند.



شکل ۸-۱: فضاگزینی واکنش هیدروژن‌دار شدن سیکلوهگزانون

در این واکنش:

(ج) افزایش‌های هسته دوستی به گروه‌های کربونیل غیر حلقوی

سیکلوهگزانون اضافه می‌شوند، حتی اگر این مسیر پرازدحام باشد.

۲- اثرات پیچشی تأثیر عمده‌ای بر نزدیک شدن محوری دارند.

۳- با استفاده از شرایط فضایی خاص و استفاده از عوامل کاهنده

حجیم‌تر، فضا گزینی این واکنش معکوس می‌شود.

۴- با وارد شدن استخلاف قطبی در ترکیب حلقوی، به دلیل تلفیق

اثرات پیچشی و فضایی،

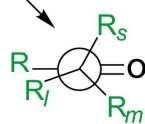
x

شیمی فضایی واکنش افزایش هسته دوستی به گروه کربونیل غیرحلقوی از استخلاف‌های نزدیک تأثیر می‌گیرد. این اثر به خصوص زمانی که مرکز فضایی (کایرال) مجاور گروه کربونیل باشد، بسیار نمود پیدا می‌کند.

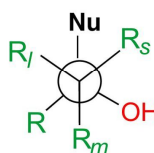
مدل‌های مهم جهت پیش بینی
محصول اصلی افزایش هسته
دوستی

۱- **مدل کرام**^۱ : طبق قاعده کرام محصول اصلی ترکیبی است که در آن بزرگترین گروه متصل به کربن مجاور کربونیل با استخلاف کربونیل پوشیده باشد (شکل ۹-۱).

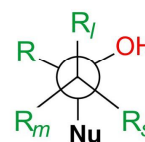
جهت مطلوب برای نزدیک شدن



مدل کرام

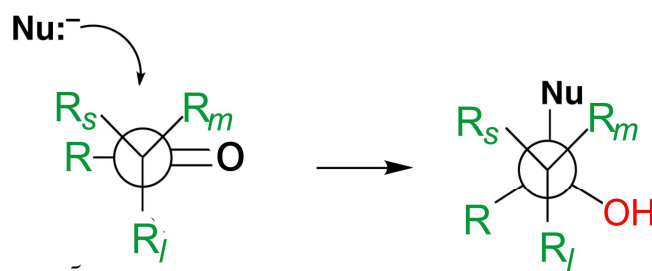


اصلی

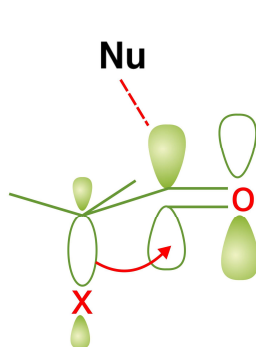


فرعی

۲- **مدل فلکین - آن^۱**: در این مدل بزرگترین استخلاف، عمود بر گروه کربونیل قرار دارد و محصول اصلی از سمت مقابل بزرگترین استخلاف به کربونیل نزدیک می‌شود (شکل ۱-۱۰). در واقع در اینجا هم محصول اصلی مشابه مدل کرام است، فقط تفسیری متفاوت ارائه شده است.



۳- **مدل سیپلاک^۱**: طبق این مدل برهم کنش بین اوربیتال σ^* از C-X و اوربیتال ضد پیوندی با هسته دوست برقرار می‌شود. در اینجا هر قدر خصلت دهنده‌گی X بیشتر باشد، پایداری بیشتر خواهد بود (شکل ۱-۱۱).



۴- **مدل حالت گذار**: در مدل حالت گذار تأکید بر اثرات فضایی است. این مدل زمانی به کار می‌رود که یک استخلاف قطبی در مجاورت گروه کربونیل قرار داشته باشد.

زمانی که برهمکنش‌های فضایی غالب باشند، مدل فلکین - آن قابلیت پیش بینی دارد.

القای نامتقارن^{۱۳} : تأثیر استخلاف‌های مجاور به مرکز کربونیل که باعث گزینش پذیری بالای واکنش افزایش هسته دوستی به این گروه می‌شود را القای ۱، ۲- نامتقارن می‌نامند.

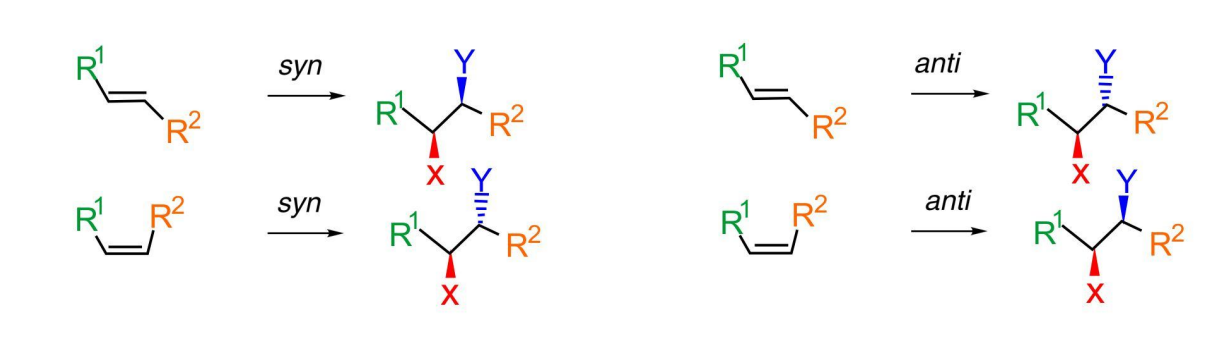
عوامل تاثیر گذار بر فضا گزینی غیر از القای ۱ و ۲- نامتقارن در واکنش های فضاگزين

- ۱- در ساختار فلکین - آن استخلاف های الکترونگاتیو نظیر هالوژن بر اساس بر هم کنش‌های فضا الکترونی قوی‌تر با پیوند کربونیل منجر به پیوند * با هالوژن و نتیجتاً پایداری ساختار گذار می‌شوند.
- ۲- استخلاف‌های دورتر هم می‌توانند بر فضاگزینی افزایش به گروه کربونیل تأثیر گذارند. احتمالاً اثرات الکترواستاتیکی نیز در کنترل واکنش های افزایشی هسته دوستی دخالت دارند.
- ۳- کی لیت شدن نیز بر فضاگزینی واکنش‌های افزایشی کربونیل تأثیر گذارند.
- ۴- هیدرید معمولاً از وجهی به کربن کربونیل حمله می‌کند که ازدحام کمتری دارد.

¹³ Asymmetric induction

• واکنش‌های فضاویژه

در واکنش‌های فضاویژه، بین پیکربندی محصول و واکنش دهنده‌ها ارتباط مستقیم وجود دارد. از مهم‌ترین واکنش‌های این دسته، واکنش‌های افزایشی به پیوند دوگانه است (شکل ۱-۱۲).



شکل ۱-۱۲: شمای کلی واکنش افزایشی به پیوند دوگانه

سه دسته پرکاربردتر این واکنش‌ها عبارتند از:

الف) برم دار شدن آلکن‌ها:

افزایش برم معمولاً برای آلکن‌های دو استخلافی نامزدوج به طور فضاگزین آنتی است. در نتیجه محصولات دیاستریومر خواهند بود. در این صورت اگر استخلاف‌های روی آلکن یکسان باشند، محصول آلکن Z کایرال است، در حالی که محصول به دست آمده از آلکن E، مزو و ناکایرال خواهد بود.

برای آلکن‌های حلقوی هم تشکیل محصول ترانس نشان دهنده افزایش آنتی است.

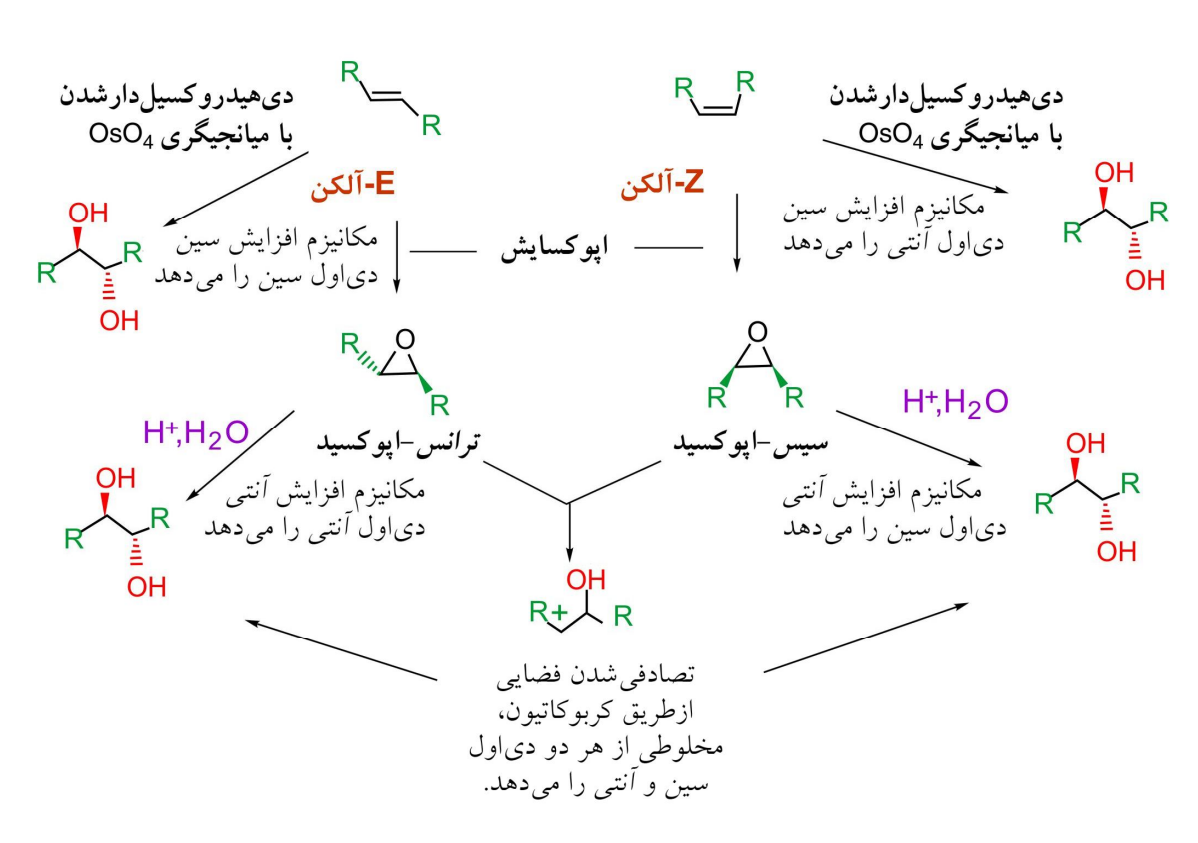
در مکانیزم این واکنش، تشکیل واسطه یون برمونیوم با بار مثبت علت اصلی فضا ویژگی این واکنش است. در صورت استفاده از حلال قطبی‌تر، فضا ویژگی به دلیل احتمال تشکیل یک واسطه کربوکاتیونی، کاهش یافته یا از بین می‌رود.

(ب) اپوکسایش و دی هیدروکسیل دار شدن آلکن‌ها:

دی هیدروکسیل دار شدن اپوکسیدها را می‌توان با استفاده از OsO_4 به عنوان اکساینده فعال با فضا ویژگی سین اجرا نمود. این واکنش از طریق مکانیسم حلقه زایی رخ می‌دهد.

اپوکسایش هم افزایش فضا ویژه سین است. حلقه گشایی اپوکسیدها توسط هیدرولیز نیز به تشکیل دی اول منجر می‌شود. معمولاً این واکنش به صورت افزایش آنتی است، که حمله هسته دوستی منجر به وارونگی پیکربندی^{۱۴} می‌شود و در نهایت به دی هیدروکسیل دار شدن می‌انجامد. باز شدن حلقه‌های اپوکسیدی هم معمولاً فضا ویژه است. در این موارد نیز حمله هسته دوست به کربن کم استخلاف‌تر صورت می‌گیرد. البته اگر این واکنش در محیط اسیدی انجام شود، کاملاً ویژه نیست (شکل ۱-۱۳).

¹⁴ Inversion of configuration

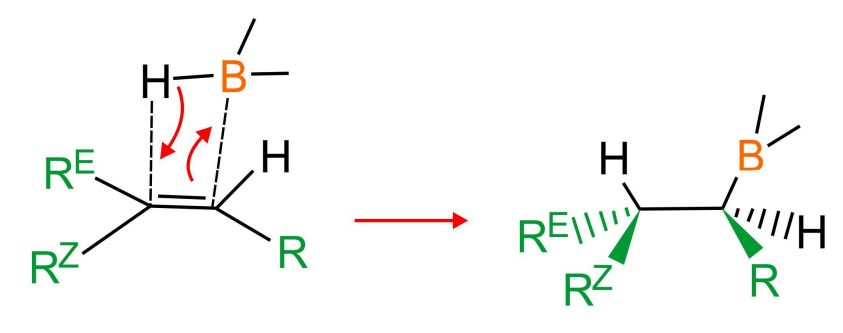


شکل ۱-۱۳: خلاصه شیمی فضایی دی هیدروکسیل دار شدن آلکن ها از طریق کاتالیزور OsO_4 و حلقه گشایی اپوکسید

ج) هیدروبور دار شدن - اکسایش:

هیدروبور دار شدن - اکسایش واکنشی است که به صورت افزایش سین رخ می دهد (شکل ۱-۱۴). واکنش گره های این واکنش عبارتند از بوران یا یک مشتق آلکیل یا دی آلکیل آن و سپس اکسایش که معمولاً با H_2O_2 و OH^- انجام می شود، اکسایش با ابقای پیکربندی^{۱۵} گروه آلکیل رخ می دهد. نتیجه این واکنش ها، آبدار شدن پیوند دوگانه آلکنی طبق قاعده مارکونیکوف و به صورت فضاویژه سین است.

¹⁵ Retention of configuration



شکل ۱-۱۴: طرح کلی هیدروبودار شدن

با حجیم کردن استخلاف‌های متصل به بور، معمولاً فضا ویژگی افزایش می‌یابد.

آزمون

۱. در صورتی که واکنش R محصول S و واکنش S محصول R را تولید کند، واکنش است.

الف) فضاویژه
ب) فضاگزین
ج) انانتیوگزین
د) جهت گزین

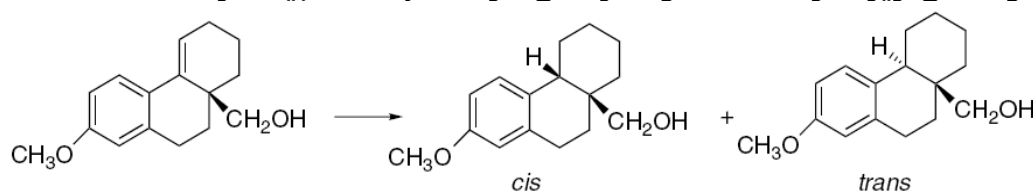
جواب گزینه (الف)

۲. کدامیک مثالی از واکنش‌های فضاگزین نیست؟
الف) هیدروژناسیون کاتالیزوری
ب) کاهش هیدریدی کتون‌های حلقوی

ج) افزایش هسته‌دوستی به کتون‌های غیرحلقوی
د) برمدار شدن آلکن‌ها

جواب گزینه (د)

۳. در واکنش زیر، درصد محصول ترانس در کدام حلال بیشتر است؟



الف) کربن تتراکلرید
ب) اتانول
ج) هگزان
د) DMF

جواب گزینه (ب)

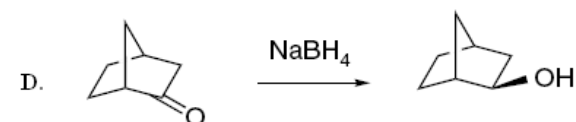
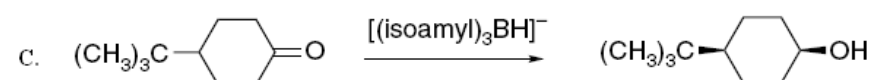
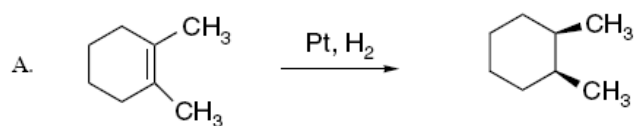
۴. محصول برم‌دار شدن ۲-Z-بوتن، است، در حالی که محصول به دست آمده از ۲-E-بوتن است.

الف) کایرال-راسمیک ب) راسمیک-کایرال

ج) کایرال-مزو و ناکایرال د) ناکایرال-مزو و ناکایرال

جواب گزینه (ج)

۵. محصول اصلی کدام واکنش درست نشان داده نشده است؟



الف) A ب) B ج) C د) D

جواب گزینه (د)

واکنش‌های انانتیوگزین

فهرست موضوعی

- هیدروژن‌دار شدن انانتیوگزین
- کاهش انانتیوگزین کتون‌ها
- اپوکسایش انانتیوگزین الکل‌های آلیلی
- دی هیدروکسیل‌دار شدن انانتیوگزین الکل‌های آلیلی

مفاهیم کلیدی:

۱- واکنش‌های هیدروژن‌دار شدن با کاتالیزورهای کایرال، کاهش گروه کربونیل با ترکیبات احیا کننده کایرال نمونه‌هایی از واکنش‌های فضاگزین است.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- واکنش‌هایی که به صورت گزینشی منجر به تولید یک انانتیومر ویژه می‌شوند را تشخیص دهد.
- ۲- محصول کاهش کتون‌ها در حضور عوامل کاهشنده کایرال را ترسیم نماید.
- ۳- شرایط واکنش انانتیوگزین الکل‌های آلیلی را تشخیص و محصول آنرا پیش‌بینی نماید.
- ۴- شیمی فضایی واکنش انانتیوگزین آلکن‌ها را تشخیص و ساختار صحیح فضایی دیول تولید شده را پیش‌بینی کند.

• هیدروژن‌دار شدن انانتیوگزین:

همانطور که در بخش هیدروژن‌دار شدن فضا گزین بحث شد، این واکنش به دو صورت همگن و ناهمگن پیش می‌رود. در اکثر موارد واکنش فوق فضا گزین است، اما تنها در مواردی خاص مانند زمانی که کاتالیزور فلزی کایرال باشد، یا به

گونه ای محیطی کایرال به وجود آید، واکنش انانتیوگزین خواهد بود. چنانچه گروه‌های کئوردینه شونده نظیر گروه‌های اسیدی و استری در فرم α, β - اشباع نشده و یا گروه هیدروکسی در الکل‌های آلیلی در ترکیب وجود داشته باشد، واکنش انانتیوگزین خواهد بود، زیرا گروه عاملی قادر به تشکیل کمپلکس با مرکز فلزی (کاتالیزور) خواهند بود و این امر منجر به افزایش نظم کلی ساختار می‌گردد.

برای داشتن کاتالیزور فلزی کایرال از لیگاندهای کایرال بهره می‌گیرند.

جهت انجام هیدروژن‌دار کردن انانتیوگزین دو شرط ضروری است:

- ۱- مرکز فلزی کاتالیزور با هیدروژن مولکولی (H_2) و آلکن واکنش پذیر باشد.
- ۲- با توجه کئوردینه شدن فلز با لیگاندهای کایرال، حداقل یک موقعیت جهت کئوردینه شدن با گروه عاملی داشته باشد.

• کاهش انانتیوگزین کتون‌ها

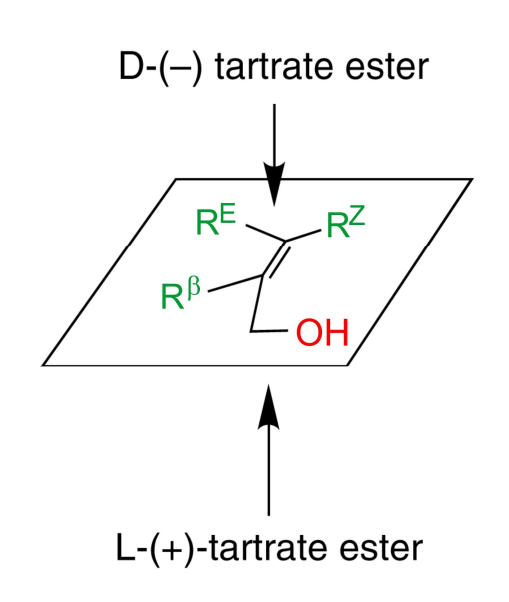
در صورت استفاده از عامل کاهنده نامتقارن از کتون به الکل راسمیک می‌رسیم. در صورت استفاده از بوران کایرال این واکنش به صورت انانتیوگزین پیش می‌رود. مسیر کلی واکنش شامل کئوردینه شدن اکسیژن کربونیل با بور و انتقال هیدروژن از حالت گذار حلقوی است. منشأ انانتیوگزینی در مرحله تشکیل کمپلکس بوران - کتون است که هیبریداسیون بوران از sp^2 به sp^3 تغییر می‌یابد.

مؤثرترین روش جهت کاهش انانتیوگزین کتون‌ها، استفاده از کاتالیزور کایرال نظیر اکسازابورولیدین D است.

• اپوکسایش انانتیوگزین الکل‌های آلیلی

در اثر اکسایش، الکل آلیلی به اپوکسید معادلش تبدیل می‌شود، این واکنش اصولاً به کاتالیزور احتیاج دارد. یکی از واکنش‌هایی که منجر به اپوکسایش

انانتیوگزین الکل آلیلی به اپوکسید می‌شود، اپوکسایش نامتقارن شارپلس^{۱۶} است (شکل ۱-۱۵).



شکل ۱-۱۵: شمای واکنش اپوکسایش نامتقارن شارپلس

در این واکنش حالت گذار دارای ویژگی‌های خاصی است از جمله:

- ۱- بر همکنش پروکسید و تیتانیم
- ۲- عمود بودن پیوند در حال گسستن O-O بر صفحه پیوند C=C (شرایط لازم جهت حمله الکترون دوستی)
- ۳- جهت گیری گروه آلکیل در پروکسید (هیدروپروکسید کم حجم‌تر، انانتیوگزینی کمتری دارد).
- ۴- پیوند C-O در الکل آلیلی، پیوند O-Ti-O را نصف می‌کند.
- ۵- قرار گرفتن گروه‌های استر تارتارات در موقعیت استوایی در حالت گذار
- ۶- قرار گرفتن گروه استری به صورتی که یک مسیر نزدیک شدن با ممانعت رو به رو شود. در نتیجه با این شرایط انانتیوگزینی بالا می‌رود.

¹⁶ Sharpless Epoxidation

• دی هیدروکسیل دار شدن انانتیوگزین الکل های آلی

متداول ترین واکنش گر برای دی هیدروکسیل دار شدن آلکن ها، اسمیم تتروکسید است. در حضور لیگاندهای کایرال نظیر $(DHQD)_2$ PHAL و $(DHQD)_2$ -DDPYR که در آن ها واحدهای آکالوئیدی توسط اترهای هتروسیکل به هم متصل شده اند، این واکنش با انانتیوگزینی بالایی پیش می رود. به علاوه این لیگاندها منجر به افزایش سرعت واکنش هم می شوند.

در مورد واکنش فوق در حضور چنین کاتالیزورهایی چند نکته حایز اهمیت است:
الف) لیگاند آمینی منجر به پایدار شدن و حلالیت بیشتر واسطه اسمیمی می شود.

ب) بین لیگاندهای مذکور و واکنش دهنده بر هم کنش جاذبه ای وجود دارد.
ج) گروه های اتصال دهنده ی آروماتیک موجود در لیگاندها تعیین کننده اندازه پاکت تشکیل شده در حالت گذار است.

آزمون

۱. کدام عبارت نادریست است؟
الف) واکنش های فضاگزین مورد خاصی از واکنش های انانتیوگزین هستند.
ب) عوامل کاهنده هیدریدی متداول $NaBH_4$ و $LiAlH_4$ ناکایرال بوده و تنها قادر به تولید الکل راسمیک هستند.
ج) یک روش کارآمد برای کاهش انانتیوگزین کتون ها، استفاده از یک کاتالیزور کایرال است.
د) در صورت استفاده از کاتالیزور BINAP می توان فرآیند هیدروژن دار شدن کاتالیزوری همگن را به صورت انانتیوگزین انجام داد.
- جواب گزینه (الف)
۲. واکنش های هیدروژناسیون ناهمگن آلکن ها معمولاً نیستند، هرچند که ممکن است باشند.

(ب) فضاگزین- انانتیوگزین

(الف) فضاویژه- انانتیوگزین

(د) انانتیوگزین- فضاگزین

(ج) انانتیوگزین- فضاویژه

جواب گزینه (د)

۳. بهترین بوران‌های کایرال به منظور کاهش انانتیوگزین کتون‌ها از چه ترکیبی مشتق شده‌اند؟

(الف) دی بوران (ب) α -پینن (ج) مشتق‌های β -آکیل (د) سیکلوبوران

جواب گزینه (ب)

پایداری ترمودینامیکی

فهرست موضوعی

- رابطه میان ساختار و پایداری ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها
- محاسبه آنتالپی تشکیل و آنتالپی واکنش

مفاهیم کلیدی

- ۱- مهم‌ترین عامل در پایداری ترمودینامیکی ترکیبات هیدروکربنی، ساختار و تعداد استخلاف‌های آن است.
- ۲- از طریق آنتالپی تشکیل و آنتالپی واکنش می‌توان نسبت پایداری ترمودینامیکی ترکیبات را یافت.

هدف‌های رفتاری

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱. آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات و آنتالپی واکنش را محاسبه کند.
۲. رابطه بین ساختار و پایداری ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها را توضیح دهد.
۳. روش‌های محاسبه آنتالپی تشکیل و آنتالپی واکنش‌ها را نام ببرد.

• رابطه میان ساختار و پایداری ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها

می‌توان واکنش‌ها را بر حسب تابعی از انرژی پتانسیل آن‌ها نشان داد. در این نمودار هر مرحله از واکنش به صورت تغییرات انرژی پتانسیل واکنش دهنده‌ها نشان داده می‌شود. برای هر مرحله، یک حالت گذار وجود دارد.

حالت گذار^{۱۷}: گونه‌ای که در هر مرحله از واکنش دارای بالاترین سطح انرژی پتانسیل است.

هر قدر اختلاف انرژی واکنش دهنده و حالت گذار کمتر باشد، واکنش سریعتر پیش می‌رود.

انرژی آزاد واکنش: اختلاف انرژی میان واکنش دهنده‌ها و محصولات در یک واکنش است که با ΔG نمایش داده می‌شود.

ΔH : تغییر آنتالپی ← بیانگر پایداری^{۱۸} مولکول $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS : تغییر آنتروپی ← بیانگر تغییر نظم مربوط به واکنش

انرژی آزاد واکنش موقعیت تعادل را برای واکنش مورد نظر تعیین می‌کند:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (\text{ثابت تعادل})$$

انرژی آزاد فعال‌سازی: انرژی لازم برای تبدیل واکنش دهنده‌ها به محصولات که با $\Delta G^\ddagger$ نشان می‌دهند.

داده‌های ترمودینامیکی، مبنای خوبی برای پایداری یک ترکیب در شرایط مشخص هستند.

آنتالپی استاندارد تشکیل: آنتالپی ترکیب نسبت به حالت مرجع عناصر تشکیل دهنده در شرایط استاندارد ۱ atm و ۲۹۸ K است، که پارامتر ترمودینامیکی برای پایداری است و با نماد ΔH_f^0 نمایش داده می‌شود.

ΔH_f^0 یک ترکیب خاص، ثابتی فیزیکی و مستقل از فرآیند به کار رفته برای تشکیل آن ترکیب است.

¹⁷Transition state

¹⁸Stability

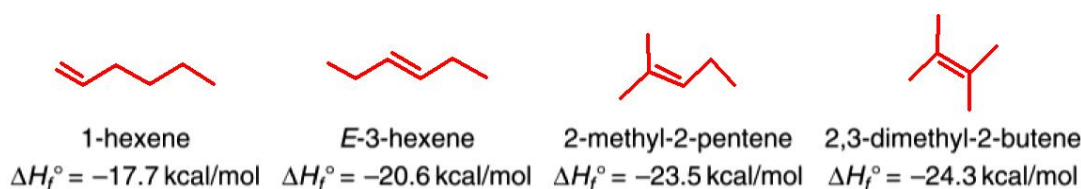
روش‌های محاسبه ΔH_f^0 :



۱. مجموع ΔH_f^0 واکنش‌هایی با ΔH_f^0 مشخص را که منجر به معادله شیمیایی مورد نظر می‌شوند.

۲. به صورت تجربی (روش‌هایی نظیر کالریمتری)

میان ساختار و پایداری ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها روابط کلی برقرار است. از جمله این‌که برای مشتقات C_nH_{2n} ، شاخه‌های جانبی، پایداری آلکان‌ها را افزایش می‌دهند و در مورد آلکن‌ها، افزایش تعداد استخلاف‌ها در پیوند دوگانه منجر به پایداری ترکیب می‌شود، به جز مواردی که شاخه‌ها یا استخلاف‌ها منجر به دافعه‌های وان دروالسی شوند که در این صورت، اثر ناپایدار کننده دارد (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: مقایسه آنتالپی استاندارد تشکیل آلکن‌ها بر حسب تعداد استخلاف‌ها

• محاسبه آنتالپی تشکیل و آنتالپی واکنش



خواص مولکول‌ها از تلفیق و ترکیب خواص اتم‌های تشکیل دهنده آن‌ها ناشی می‌شود. بر همین مبنا چند روش محاسبه آنتالپی ابداع شده است از جمله:

الف) محاسبات آنتالپی واکنش بر اساس مجموع انرژی‌های پیوندی:

در این روش که مبنا انرژی‌های تفکیک پیوند است، انرژی هر ترکیب بر اساس گسستن همولیتیک پیوند تعیین می‌شود.

گسستگی همولیتیک پیوند: انرژی لازم برای گسستن یک پیوند در یک مولکول است به طوری که هر اتم یک الکترون داشته باشد.



نکات مهمی درباره انرژی‌های پیوندی:

- ۱- پیوند C-C از سایر پیوندهای جور N-N قویتر است.
 - ۲- پیوندها در دی هالوژنها اساساً ضعیفترند و ترتیب قدرتشان به صورت $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$ است.
 - ۳- قدرت پیوند اتم‌های تناوب دوم با هیدروژن به ترتیب به صورت $N < C < O < F$ است.
 - ۴- برای هیدروژن هالیدها قدرت پیوند از بالا به پایین گروه، به شدت کاهش می‌یابد.
 - ۵- برای هیدروکربنها، قدرت پیوند به درجه تفکیک و هیبریداسیون اتم کربن بستگی دارد.
 - ۶- برای هیدروکربنها، تغییرات در قدرت پیوند با پایداری رادیکال‌های حاصل ارتباط دارد. به عنوان مثال در پیوندهای C-H کاهش در قدرت پیوند به صورت «نوع سوم > نوع دوم > نوع اول > متان» است.
 - ۷- پیوندهای نظیر C-O و C-C و C-Cl که تقریباً طول مشابه دارند، قدرتشان به هیبریداسیون و درجه استخلاف شدن آنها بستگی دارد.
- یک روش مستقیم جهت تعیین ΔH واکنش، استفاده از رابطه زیر است:**

$$\Delta H = \Delta H_R^\circ - \Delta H_F^\circ \text{ واکنشگرها}$$

از این رابطه زمانی می‌توان استفاده کرد که داده‌های ترمودینامیکی مربوط به شرایط واکنش، در دسترس باشد.

ب) رابطه بین انرژی‌های پیوندی و الکترونگاتیوی و سختی:

پاولینگ با تلاش‌های خود نشان داد که اختلاف الکترونگاتیوی میان دو اتم در یک پیوند، در قدرت پیوند سهم دارد. او رابطه تجربی زیر را پیشنهاد کرد که در آن ΔX بیانگر اختلاف الکترونگاتیوی و BDE_{AB} انرژی تفکیک پیوند AB است.

$$BDE_{AB} = \frac{1}{2}(BDE_{AA} + BDE_{BB}) + 23(\Delta X)^2$$

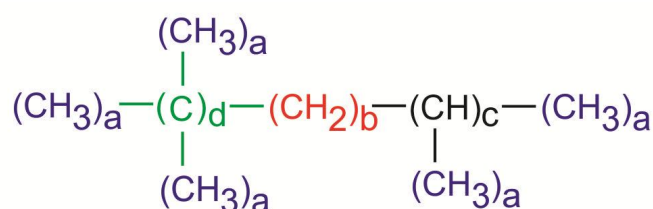
طبق این رابطه هر قدر اختلاف الکترونگاتیوی بین دو اتم در یک پیوند بیشتر باشد، قدرت پیوند بیشتر خواهد بود.

قدرت پیوند ظاهری برای برخی از ترکیبات به ترتیب $tert\text{-CH}_3 - X < Pri - X < Sec - X$ افزایش می‌یابد. اختلاف‌ها با الکترونگاتیوی استخلاف X افزایش می‌یابد. برای گروه‌های آلکیل با استخلاف‌های الکترونگاتیو نظیر هالوژن، اکسیژن یا نیتروژن این روند به صورت $CH_3 > \text{نوع اول} > \text{نوع دوم} > \text{نوع سوم}$ است.

قدرت پیوندی با اختلاف در یک تناوب معین افزایش می‌یابد که علت این افزایش ناشی از جاذبه الکترواستاتیک است.

ج) محاسبه ΔH_f با استفاده از هم ارزهای گروهی انتقال پذیر:

در این روش مولکول به واحدهای تشکیل دهنده‌اش تقسیم می‌شود (شکل ۲-۲). به عنوان مثال:



شکل ۲-۲: واحدهای تشکیل دهنده اکتان

محدودیت اصلی این روش این است که برهم کنش‌های غیر پیوندی دور برد نظیر برهم‌کنش گوج در آن محاسبه نمی‌گردد. مزیت این روش این است که در آن احتمال پایداری‌های خاصی از قبیل مزدوج شدن و اثرات آنومری، در واکنش دهنده‌ها و نیز در رادیکال‌های تفکیک در نظر گرفته می‌شود.

د) محاسبه آنتالپی تشکیل با مکانیک مولکولی:

در این روش گرماهای تشکیل به صورت حاصل جمع انرژی‌های پیوند و سایر عوامل پایدار کننده و ناپایدار کننده (مانند کشش) برای آن ساختار محاسبه می‌شود.

ه) داده‌های ترمودینامیکی حاصل از محاسبات MO و DFT:

برای محاسبه گرماهای واکنش می‌توان از روش های اوربیتال مولکولی (MO و DFT) بهره برد. گرماهای تشکیل واکنش دهنده‌ها و محصولات را با هم مقایسه کرد. گاهی انرژی به صورت انرژی اتمی شدن دسته بندی می‌شود، که بر اساس اختلاف انرژی مولکول و اتم‌های مجزا است و در واقع معادل انرژی لازم برای گسستن همه پیوندهاست. مشکل اینجاست که یک خطای کوچک در انرژی کل محاسبه شده به این روش منجر به خطای بزرگ در ΔH می‌شود. برای حل آن، محاسبه گرماهای تشکیل و گرماهای واکنش بر اساس واکنش‌های همسان نیرو انجام می‌شود تا خطاها در انرژی های پیوستگی تا حد امکان حذف شود.

واکنش همسان نیرو^{۱۹}: فرآیندی که در آن تعداد پیوندهای رسمی از هر نوع ثابت باقی می‌ماند یعنی در هر دو طرف معادله، تعداد پیوندها از یک نوع یکسان است.

به یاد داشته باشید برای ترکیبات بزرگتر که خارج از محدوده محاسبات abinitio هستند، روش‌های نیمه تجربی به کار می‌رود.

برخی از محدودیت‌های داده‌های آنتالپی عبارتند از:

۱. این که ΔH نمی‌تواند بیانگر امکان پذیر بودن واکنش باشد.
۲. داده‌های ΔH هیچ گونه اطلاعاتی درباره سرعت یک واکنش شیمیایی در اختیار نمی‌گذارد.

جهت بحث درباره واکنش پذیری باید ارتباط میان ساختار و واکنش پذیری را بیابیم. اما می‌توان بر اساس سینتیک واکنش‌انرژی حالت گذار و حدواسط^{۲۰}ها را نسبت به واکنش دهنده‌ها تعیین کرد. راه دیگر جهت برآورد اطلاعات درباره حالت گذار و واسطه‌ها از طریق مطالعه اثر استخلاف‌ها بر سرعت واکنش است.

آزمون

۶. کدام عبارت نادرست است؟
الف) ΔH_f° ترکیبات را به طور مستقیم یا غیر مستقیم می‌توان اندازه‌گیری کرد.
- ب) داده‌های ترمودینامیکی نظیر آنتالپی تشکیل نشان می‌دهد که شاخه‌دار شدن زنجیره‌ها و استخلاف روی پیوند دوگانه، همیشه باعث پایداری آلکان‌ها می‌شود.
- ج) قدرت پیوند با افزایش اختلاف میان الکترونگاتیوی افزایش می‌یابد.

¹⁹Isodesmic reaction

²⁰Intermediate

(د) ایزومرهایی با استخلاف الکترونگاتیوتر روی جایگاه پراستخلافتر، ترکیب پایدارترند.

جواب گزینه (ب)

۷. انرژی پیوند همولوتیک کدامیک بیشتر است؟

الف) C-C (ب) N-N (ج) O-O (د) F-F

جواب گزینه (الف)

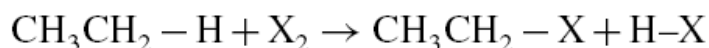
۸. ترتیب قدرت پیوند C-H در هیدروکربن‌ها به چه صورت است؟

الف) نوع سوم > نوع دوم > نوع اول > متان (ب) متان > نوع اول > نوع دوم > نوع سوم

(ج) نوع سوم > نوع دوم > متان > نوع اول (د) نوع دوم > نوع سوم > نوع اول > متان

جواب گزینه (الف)

۹. ΔH در واکنش زیر با تغییر X_2 چه تغییری می‌کند؟



الف) $F_2 > Cl_2 > I_2 > Br_2$ (ب) $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$

(ج) $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ (د) $Cl_2 > F_2 > Br_2 > I_2$

جواب گزینه (ج)

۱۰. معادله اولیه پائولینگ نشان می‌دهد که BDE تابعی از و است.

الف) قدرت پیوند و قطبش پذیری (ب) قدرت پیوند و اختلاف الکترونگاتیوی

(ج) قطبش پذیری و اختلاف الکترونگاتیوی (د) اختلاف الکترونگاتیوی و سختی

جواب گزینه (ب)

سینتیک شیمیایی

فهرست موضوعی



اصول بنیادی سینتیک شیمیایی

نمایش تغییرات انرژی پتانسیل در واکنش‌ها

عبارت‌های سرعت واکنش

مثال‌هایی از عبارت سرعت

مفاهیم کلیدی:

- ۱- برحسب تعداد مراحل واکنش و داده‌های سینتیکی می‌توان اطلاعات مفیدی از مکانیزم یک واکنش را به دست آورد.
- ۲- بر حسب تعداد مراحل واکنش و حالت گذار(ها) می‌توان نمودار انرژی پتانسیل واکنش را ترسیم کرد.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- روابط بنیادی و اصول سینتیک شیمیایی را بیان کند.
- ۲- روابط سرعت برخی واکنش‌های متداول را بیان کند.
- ۳- نمودارهای انرژی واکنش‌های یک یا چند مرحله‌ای را تجزیه و آنالیز کند.
- ۴- روابط مناسبی برای بیان سرعت واکنش‌های متداول بیان کند.

• اصول بنیادی سینتیک شیمیایی

سینتیک شیمیایی: توصیف کمی واکنش پذیری (بررسی ارتباط ساختار و واکنش‌پذیری) را سینتیک شیمیایی می‌نامند.

ماهیت ثابت‌های سرعت K_f در هر کدام از مراحل شیمیایی را می‌توان طبق رابطه $\Delta G = -RT \ln K$ بر حسب نظریه حالت گذار از طریق تحلیل مؤلفه‌های ΔH و ΔS یک فرآیند به دست آورد. رابطه کلی در این زمینه مطابق زیر است:

$$K_f = \frac{kK_B T}{h} \left(e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \right) \left(e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right)$$

K ضریب انتقال ← معمولاً ۱ فرض می‌شود.

در رابطه فوق جمله $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ در مقایسه با $e^{-\frac{\Delta H}{R}}$ بسیار به کندی با دما تغییر می‌کند، در نتیجه با تقریب قابل قبولی خواهیم داشت:

$$\frac{K_f}{T} = C e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \Rightarrow \ln \frac{K_f}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + C$$

در این رابطه:

۱. بزرگی $\Delta H^\ddagger$ و $\Delta S^\ddagger$ ساختار حالت گذار را منعکس می‌سازد.
۲. مقدار $\Delta H^\ddagger$ نسبتاً کوچک، بیانگر واکنش هماهنگ است که در آن تشکیل پیوند، همراه با شکسته شدن پیوند رخ می‌دهد.
۳. آنتروپی فعالسازی منفی (معمولاً در واکنش‌هایی که در محلول گونه‌های باردار تولید می‌کنند) نشان دهنده کمتر شدن درجات آزادی چرخشی است.
۴. برای واکنش‌های تک مولکولی که از طریق حالت گذار حلقوی پیش می‌روند، معمولاً آنتروپی فعالسازی منفی است.

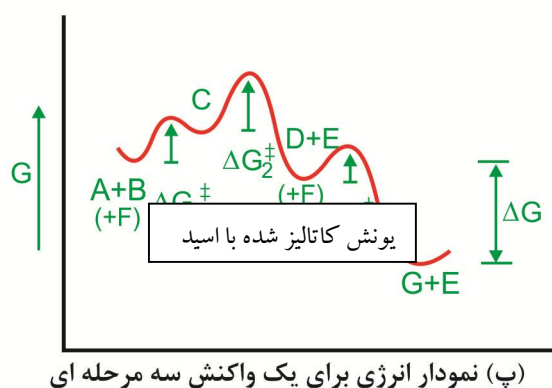
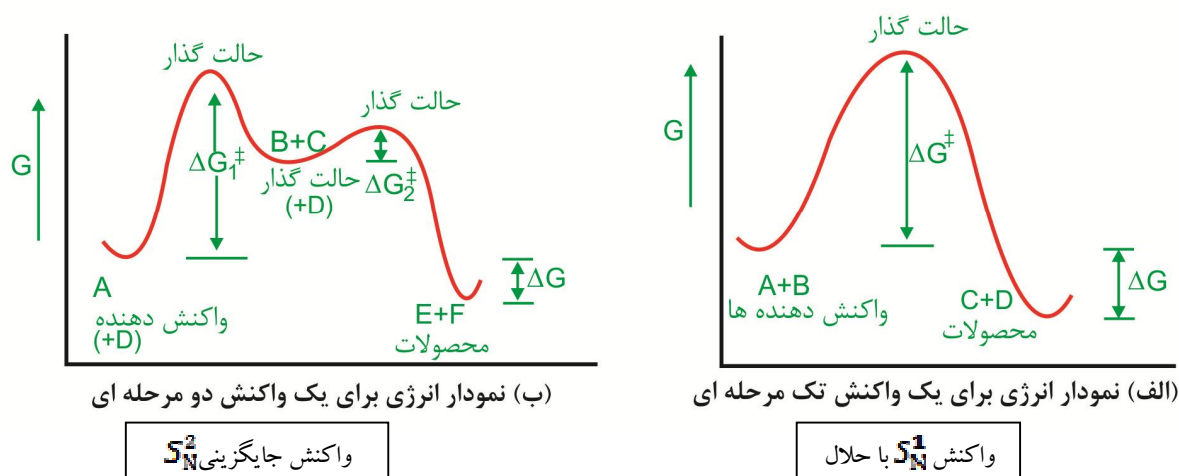
• نمایش تغییرات انرژی پتانسیل در واکنش‌ها

پایداری ترمودینامیکی، انرژی نسبی واکنش دهنده‌ها

و محصولات را مشخص می‌کند، ولی هیچ گونه اطلاعاتی

درباره مراحل میانی دخیل در واکنش به ما نمی‌دهد. تنها نکته مشخص این است که هر قدر $\Delta G^\ddagger$ واکنش بزرگتر باشد، واکنش کندتر خواهد بود.

مکانیزم واکنش: توالی مراحل یک واکنش و واسطه‌های موجود در تبدیل کلی را مکانیزم واکنش می‌نامند.



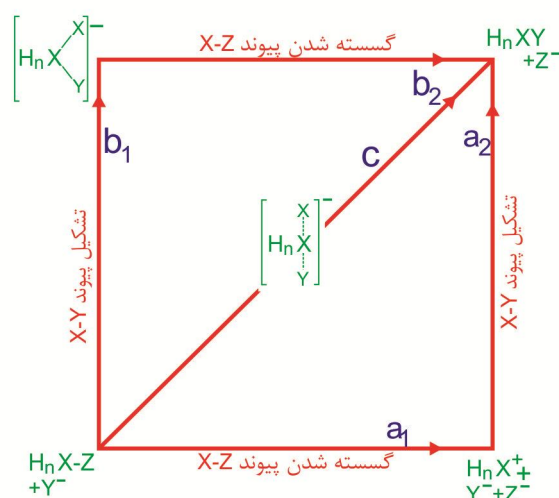
شکل ۳-۲. نمودارهای انرژی واکنش برای واکنش‌های یک و چند مرحله‌ای

اصل برگشت پذیری میکروسکوپی: برای واکنش‌های برگشت پذیر، همان مسیری که در جهت واکنش رفت طی می‌شود، در جهت برگشت هم دنبال می‌شود، چون برای بررسی هر دو، سدی با کمترین انرژی به وجود می‌آید.

سرعت کلی واکنش به وسیله مرحله تعیین کننده سرعت، که کندترین مرحله (با بزرگترین سد انرژی) است، کنترل می‌شود.

در نمودارهای انرژی که تا به این جا بررسی شده‌اند، پیشرفت واکنش بر حسب گسسته شدن و تشکیل پیوندهای دخیل در واکنش نشان داده شده‌اند. در این موارد، پیشرفت واکنش از شروع (صفر) تا تکمیل واکنش (یک) بیان می‌شود.

برای برخی واکنش‌ها بیش از یک مکانیزم پیشنهاد می‌شود، لذا در اینجا باید از نمودارهای واکنش با ابعاد بیشتری استفاده نمود. به عنوان مثال برای واکنش جایگزینی هسته دوستی در عنصر X (مثل سیلیکون)، سه مکانیزم تفکیکی (a)، تجمعی (b) و هماهنگ (c) پیشنهاد شده است (شکل ۴-۲).



شکل ۴-۲: نمودار انرژی واکنش دوبعدی برای واکنشی با سه مکانیزم

• عبارت‌های سرعت واکنش

سرعت یک واکنش را می‌توان براساس تغییرات غلظت یکی از واکنش‌گرها یا محصولات تعیین کرد. روش‌های متعددی جهت بررسی پیشرفت واکنش‌ها وجود دارد:

- ۱- روش‌های طیف سنجی ← روشی سریع جهت پایش پیوسته تغییرات غلظت
- ۲- اندازه‌گیری pH با تیتراسیون اسید - باز ← برای واکنش‌هایی که اسید و باز، تولید یا مصرف می‌کنند.
- ۳- اندازه‌گیری رسانایی (هدایت سنجی) ← برای واکنش‌هایی که گونه‌های یونی تولید می‌کنند.

۴- پلاریمتری ← برای واکنش‌هایی که شامل مواد فعال نوری هستند.

پس از یافتن این رابطه سرعت، مجموع نماهای غلظت‌ها در عبارت سرعت، بیانگر مرتبه واکنش خواهد بود.

روابط سرعت برای واکنش‌ها با مرتبه‌های گوناگون در زیر آورده شده است:

مرتبه اول: $\ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt$ یا $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

مرتبه دوم با یک واکنش دهنده: $kt = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}$

مرتبه سوم با یک واکنش دهنده: $kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A_0]^2} \right)$

آزمون

۱. با اندازه‌گیری سرعت واکنش در چند دما می‌توان توسط معادله آرنیوس را تعیین کرد.

الف) E_a ب) ΔH ج) ΔS د) ΔG

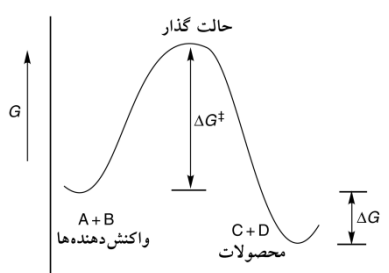
جواب گزینه (الف)

۲. جمله نسبتاً کوچک ΔH فعال‌سازی برای دیمتری شدن سیکلو پنتا دیان، مشخصه‌ی واکنش‌های است.

الف) هماهنگ ب) الکتروفیلی ج) هسته دوستی د) رادیکالی

جواب گزینه (الف)

۳. نمودار زیر می‌تواند برای یک واکنش باشد.



الف) SN^1 (ب) SN^2 (ج) یونش کاتالیست شده با اسید (د) یونش کاتالیست شده با باز

جواب گزینه (ب)

۴. کدام عبارت صحیح است؟

الف) در نمودارهای انرژی واکنش، هر چه فرو رفتگی منحنی عمیق تر باشد، طول عمر حد واسط کمتر می شود.

ب) پیشرفت واکنش را مختصه واکنش می نامند، که میزانی است از تغییرات انرژی که در طول واکنش رخ می دهد.

ج) سرعت کلی واکنش به وسیله مرحله تند سرعت کنترل می شود.

د) به طور کلی، مراحلی که پس از مرحله تعیین کننده سرعت رخ می دهند، وارد معادله سرعت کلی واکنش نمی شوند.

جواب گزینه (د)

۵. کدام عبارت نادریست است؟

الف) بستگی سرعت واکنش به دما، تعیین مؤلفه های آنتروپی و آنتالپی انرژی آزاد فعال سازی را امکان پذیر می سازد.

ب) با افزایش درجات آزادی انتقالی، ارتعاشی یا چرخشی، آنتروپی فعال سازی سیستم افزایش می یابد.

ج) واکنش های تک مولکولی معمولاً آنتروپی فعال سازی مثبت دارند.

د) واکنش هایی که گونه های باردار تولید می کنند، در محلول آبی آنتروپی های فعال سازی منفی از خود نشان می دهند.

روابط عمومی میان پایداری ترمودینامیکی و سرعت واکنش

فهرست موضوعی

- کنترل سینتیکی در مقایسه با کنترل ترمودینامیکی
- همبستگی میان جنبه‌های ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌ها
- اصل کورتین-هامت

مفاهیم کلیدی:

- ۱- اصل کورتین-هامت بیانگر نسبت محصولات تشکیل شده از ایزومرهای صورتبندی است که با نسبت تعادلی آنها تعیین نمی‌شود.
- ۲- واکنش را می‌توان به کمک پارامترهای مختلف کنترل کرد و محصول کنترل سینتیکی یا ترمودینامیکی را به دست آورد.

هدف‌های رفتاری

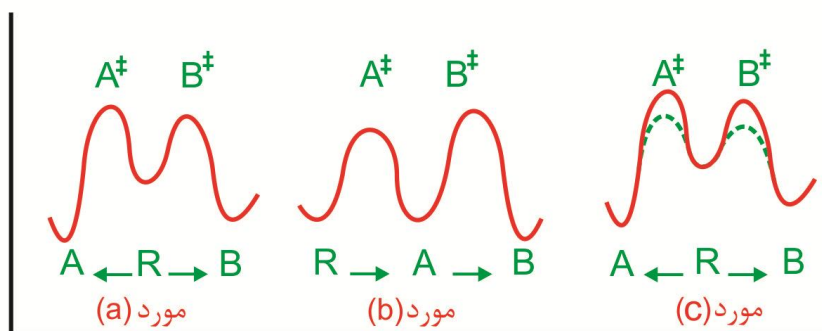
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱. ارتباطی منطقی بین روابط سینتیکی واکنش و پایداری ترمودینامیکی را بیان کند.
۲. رابطه انرژی فعال‌سازی و آنتالپی واکنش را توضیح دهد.

• کنترل سینتیکی در مقایسه با کنترل ترمودینامیکی

کنترل ترمودینامیکی: زمانی که درصد محصول پایدارتر (در واکنشی که احتمال تشکیل چند محصول وجود دارد) بیشتر باشد، شرایط واکنش را کنترل شده‌ی ترمودینامیکی می‌نامند.

کنترل سینتیکی: زمانی که درصد محصولی که سریعتر در واکنش تشکیل می‌شود (واکنشی که احتمال تشکیل چند محصول را دارد) بیشتر باشد، شرایط واکنش را کنترل شده‌ی سینتیکی می‌نامند.



شکل ۵-۲: مثال‌هایی از کنترل سینتیکی در مقایسه با کنترل ترمودینامیکی

در نمودار (a) نمونه‌ای از واکنش کنترل سینتیکی نمایش داده شده است. چون $\Delta G_B^\ddagger < \Delta G_A^\ddagger$ است، لذا محصول اصلی ترکیب B خواهد بود، هر چند A نسبت به B در سطح پایین‌تر انرژی قرار دارد و پایدارتر است (شکل ۵-۲).

در نمودار (b) مقدار $\Delta G_A^\ddagger$ از $\Delta G_B^\ddagger$ کوچکتر است، اما برای تشکیل B[‡] از A خیلی بزرگتر از آن نیست. در اینجا تبدیل R به A تنها کمی سریعتر از تبدیل A به B است.

نمودار (c) مشابه نمودار (a) است که در آن محصول B (که پایداری ترمودینامیکی کمتری دارد) تشکیل می‌شود. در نمودار خط‌چین بیانگر شرایط دیگری جهت پیشبرد همین واکنش

است که نیاز به تغییر انرژی کمتری دارد و به عبارتی واکنش سریعتر رخ می‌دهد. این نمودار شبیه حالتی است که از یک کاتالیزور یا حلال خاص برای یک واکنش استفاده شود.

یکی از نمونه‌های بارز جهت بررسی کنترل سینتیکی در مقابل ترمودینامیکی واکنش‌ها شامل تشکیل انولات از کتون‌های نامتقارن است که بسته به شرایط واکنش یکی از انولات‌ها تشکیل می‌گردد. **نوع حلال و باز به کار رفته و دمای واکنش** در تعیین مسیر واکنش تأثیرگذارند.

همبستگی میان جنبه‌های ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌ها

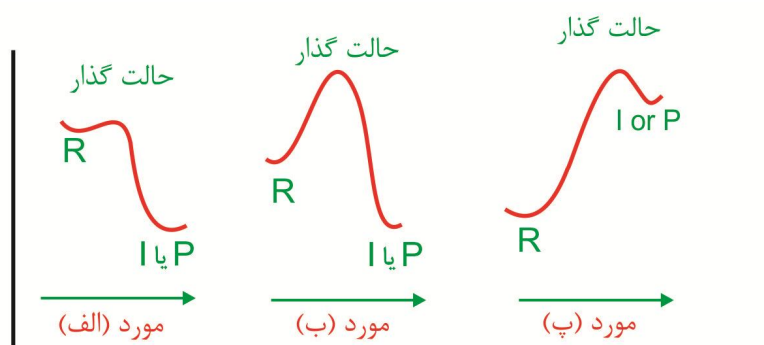
رابطه بل-اوانز-پولیانی: این رابطه بیانگر ارتباط سرعت واکنش و گرمایابی برخی واکنش‌های تک مرحله‌ای است.

$$E_a = E_0 + \alpha \Delta H$$

E_0 : انرژی فعال‌سازی واکنش مرجع ΔH : آنتالپی هر کدام از واکنش‌ها

پذیرنده هاموند^{۲۱}: طبق این پذیرنده، ساختار حالت گذار به ساختاری شبیه‌تر است که سطح انرژی نزدیکتری به آن داشته باشد. در نمودار (الف) یک مرحله بسیار گرمازا با انرژی فعال‌سازی پایین را می‌بینید. چون سطح انرژی حالت گذار و واکنش دهنده نزدیک به هم است طبق پذیرنده هاموند این دو گونه ساختاری شبیه به هم دارند و تبدیل آن‌ها به یکدیگر با کمی تغییر، میسر می‌شود. در نمودار (ب) به دلیل اختلاف زیاد انرژی حالت گذار از واکنش دهنده و محصول، نمی‌توان ساختار دقیق را برای حالت گذار متصور شد. در نمودار (پ) انرژی حالت گذار به انرژی واسطه شباهت دارد و حالت گذار باید ساختاری مشابه با واسطه داشته باشد (شکل ۲-۶).

²¹Hammond's postulate



شکل ۲-۶: نمودارهای انرژی پتانسیل متداول بیانگر پذیرنده هاموند

معادله مارکوس: این رابطه وسیله‌ای است جهت ارزیابی عددی میان $\Delta G^\ddagger$ و ΔG° .

اصل کورتین-هامت: در این اصل به بررسی اثر صورتبندی یک ترکیب بر واکنش شیمیایی پرداخته می‌شود. این نتیجه که نسبت محصولات تشکیل شده از ایزومرهای صورتبندی با نسبت تعادلی آنها تعیین نمی‌شود، به عنوان اصل کورتین-هامت شناخته می‌شود.

آزمون

۱. کدام عبارت درست است؟

(الف) این نتیجه که نسبت محصولات تشکیل شده از ایزومرهای صورتبندی با نسبت تعادلی آنها تعیین می‌شود به عنوان اصل کورتین-هامت شناخته می‌شود.

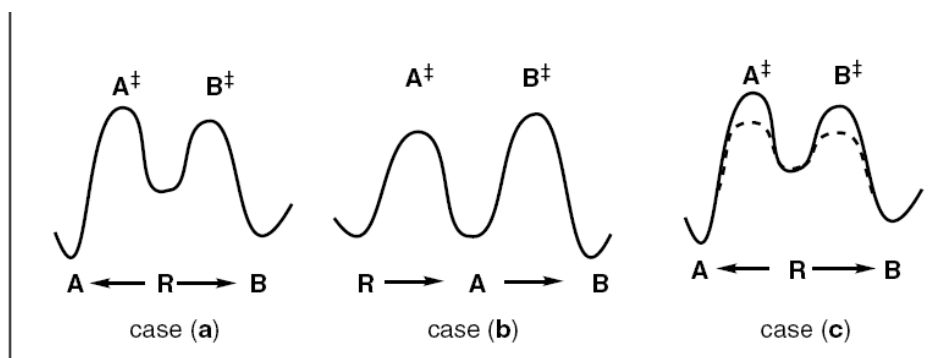
(ب) پذیرنده هاموند ساختار حالت گذار را به ساختار واکنش دهنده‌ها، واسطه‌ها و محصولات ربط می‌دهد.

(ج) تشکیل آنیون‌های اولات از کتون‌های متقارن، ایده کنترل سینتیکی در برابر کنترل ترمودینامیکی را به نمایش می‌گذارد.

(د) ساختار حالت گذار دیر هنگام به ساختار واکنش دهنده شباهت دارد.

جواب گزینه (ب)

۲. در شکل زیر، نمودارهای a، b و c به ترتیب از راست به چپ نشان دهنده هستند.



- الف) کنترل سینتیکی، کنترل ترمودینامیکی یا کنترل ترمودینامیکی- کنترل ترمودینامیکی
 ب) کنترل ترمودینامیکی، کنترل سینتیکی یا کنترل ترمودینامیکی- کنترل سینتیکی
 ج) کنترل سینتیکی، کنترل ترمودینامیکی- کنترل سینتیکی یا کنترل ترمودینامیکی
 د) کنترل ترمودینامیکی، کنترل ترمودینامیکی- کنترل سینتیکی یا کنترل ترمودینامیکی
- جواب گزینه (الف)

۳. تحت کدام شرایط زیر، انولات سینتیکی ۲-هگزانون تشکیل می‌شود؟

- الف) باز قوی و دارای ممانعت فضایی و حلال پروتون‌دار
 ب) باز قوی و دارای ممانعت فضایی و حلال بی‌پروتون
 ج) باز ضعیف و دارای ممانعت فضایی و حلال بی‌پروتون
 د) باز ضعیف و دارای ممانعت فضایی و حلال پروتون‌دار

جواب گزینه (ب)

اثرات استخلافی الکترونی بر واسطه‌های واکنش

فهرست موضوعی

کربوکاتیون

کربانیون

واسطه رادیکالی

واسطه‌های افزایشی کربونیلی

مفاهیم کلیدی:

- ۱- کربن‌های دارای بار مثبت (کربوکاتیون)، کربن‌های دارای بار منفی (کربانیون‌ها) و رادیکال‌ها حدواسط‌های فعال در برخی واکنش‌ها هستند.
- ۲- ترتیب پایداری حدواسط‌های فعال تعیین کننده سرعت واکنش‌ها هستند.
- ۳- تمایل هیدرید خواهی و پروتون خواهی به ترتیب راهی است جهت تعیین پایداری کربوکاتیون‌ها و کربانیون‌ها.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- واکنش‌هایی را که منجر به تولید کربوکاتیون می‌شوند، تشخیص دهد.
- ۲- اثرات استخلاف را بر پایداری کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها و رادیکال‌ها توضیح دهد.
- ۳- ترتیب واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیلی مختلف در واکنش‌های افزایشی هسته‌دوستی را مشخص کند.
- ۴- پایداری حدواسط‌های افزایشی هسته‌دوستی را براساس نوع استخلاف‌ها توضیح دهد.

کربوکاتیون

استخلاف‌ها با تغییر سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و یا حالت گذار و یا هر دو، منجر به تغییر میزان $\Delta G^\ddagger$ و در نهایت تغییر سرعت واکنش می‌شوند. در کل سه نوع اثر استخلافی وجود دارد:

الف) اثرات فضایی: مربوط به برهمکنش‌های غیر پیوندی است.

ب) اثرات ساختاری: شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و مشارکت گروه‌های همسایه (به مکان استخلاف بستگی دارد) است.

ج) اثرات الکترونی: این اثر از طریق عدم استقرار الکترون توسط رزونانس یا فوق مزدوج شدن عمل می‌کند.

اثرات قطبی هم ممکن است در برخی ساختارها از طریق اثرات القایی و میدانی تأثیر داشته باشند.

اثرات الکترونی استخلاف‌ها که از اثرات قطبی و نامستقر شدن نتیجه می‌شوند، لزوماً در یک راستا نیستند.

در شیمی آلی، واکنش‌ها از حدواسط‌های گوناگونی عبور می‌کنند. مهم‌ترین حدواسط‌ها عبارتند از: کربوکاتیون، کربانیون، رادیکال، واسطه کربونیلی.

کربوکاتیون : حدواسط‌های دارای اوربیتال خالی که حامل بار مثبت هستند.

- ۵- ترتیب پایداری کربوکاتیون‌ها از اثر الکترون‌دهندگی استخلاف‌های آلکیلی ناشی می‌شود: نوع سوم < نوع دوم < نوع اول CH_3
- ۶- استخلاف‌های الکترون دهنده از طریق اثر قطبش و فوق مزدوج شدن به پایداری کربوکاتیون کمک می‌کنند.
- ۷- کربوکاتیون‌های مجاور با پیوند π ، مانند کربوکاتیون‌های آلیلی و بنزیلی، به دلیل فرم‌های رزونانسی متعدد منجر به عدم استقرار بار و در نتیجه پایداری کربوکاتیون می‌شوند.
- ۸- برخی کربوکاتیون‌ها به دلیل آروماتیک شدن پایدار می‌شوند.
- ۹- پایداری کربوکاتیون‌ها در فاز گازی را می‌توان از طریق طیف جرمی اندازه‌گیری کرد و به صورت هیدرید خواهی^{۲۲} گزارش نمود که در واقع همان آنتالپی واکنش مقابل است: $R^+ + H^- \rightarrow R-H$ هیدرید خواهی ΔG°
- ۱۰- استخلاف‌هایی نظیر اکسیژن و نیتروژن که دارای زوج الکترون ناپیوندی هستند به شدت کربوکاتیون‌ها را پایدار می‌کنند. این گروه‌ها حتی اگر الکترون کشنده هم باشند با نامستقر شدن بار باعث پایداری می‌شوند.
- ۱۱- اثر هالوژن‌ها در افت بار مثبت به ترتیب $F < Cl < Br < I$ مشاهده می‌شود.

کربانیون

کربانیون : حد واسط‌هایی که در آن‌ها کربن دارای بار منفی است.

در کربانیون‌ها چون اوربیتال غیرپیوندی اشغال می‌شود، پایداری با خصلت s افزایش یافته و شرایط برعکس کربوکاتیون می‌شود.

²²Hydride affinity

در نتیجه ترتیب پایداری کربانیون به صورت $SP^3 < SP^2 < SP$ خواهد بود. در فاز گازی حضور عوامل کشنده منجر به پایداری کربانیون میشود.

۱۲- پایداری کربانیون را در فاز گازی با پارامتری به نام پروتون خواهی^{۲۳} که معادل انرژی لازم برای انجام واکنش کربانیون با H^+ است، تعیین می‌کنند.

$$\Delta G^\circ R^- + H^+ \rightarrow R-H = \text{پروتون خواهی}$$

۱۳- استخلاف‌های ردیف دوم و چهارم نظیر سولفیل، سولفینیل، سولفونیل، فسفینیل و سلنیل به دلیل اثر قطبندگی ناشی از این عناصر سنگین قادر به پایداری کردن کربانیون‌ها هستند.

۱۴- گروه‌های الکترون کشنده نظیر کربونیل، سیانو و نیترو به کمک اثرات رزونانس و قطبی منجر به پایداری کربانیون‌ها می‌شوند.

۱۵- استخلاف‌های مزدوج $CH_2=CH$ و NO_2 به دلیل نامستقر شدن، به شدت منجر به پایداری کربانیون می‌شوند.

۱۶- استخلاف‌هایی مانند F و OH به کمک اثرات قطبش منجر به پایداری کربانیون‌ها می‌شوند.

۱۷- گروه‌های سنگین نظیر SiH_3 و Cl به کمک قطبش‌پذیری کربانیون‌ها را پایداری می‌کنند.

۱۸- گروه BH_2 به دلیل ظرفیت پذیرش دو الکترون باعث پایداری کربانیون می‌شود.

واسطه رادیکالی

رادیکال کربنی: حد واسط بسیار فعالی است که در یک اوربیتال غیر پیوندی دارای الکترون فرد است.

۱۹- رادیکال متیل ساختاری نزدیک به فرم مسطح دارد. نتایج محاسبات و اطلاعات تجربی نشان می‌دهند که رادیکال‌ها ساختارهای هرمی با سد انرژی کم و وارونگی هستند.

۲۰- پایداری رادیکال‌ها غالباً از طریق مقایسه انرژی تفکیک پیوند C-H به دست می‌آید.

۲۱- ترتیب پایداری رادیکال‌ها به صورت نوع سوم < نوع دوم < نوع اول < متیل است.

²³Proton affinity

- ۲۲- وجود استخلاف‌های وینیل و فنیل در جایگاه واکنش، باعث تضعیف پیوند C-H و بهبود واکنش پذیری می‌شود. علت این امر فرم‌های رزونانسی است.
- ۲۳- برای رادیکال‌ها، تقریباً همه گروه‌های عاملی پایدار کننده‌اند. برای استخلاف‌های اشباع نشده، رزونانس مشابه رادیکال آلیل رخ می‌دهد. برای استخلاف‌های دهنده، ساختاری دو قطبی دخالت دارد.
- ۲۴- پیوندهای C-H با هیبرید sp و sp^2 که به طور مستقیم با کربن‌های وینیل، آریل و آلکنیل پیوند دارند، به سختی شکسته شده و رادیکال‌های متناظرشان ناپایدار است.
- ۲۵- رادیکال آسیل که از جدا شدن هیدروژن از کربن آلدهیدی تشکیل می‌شود، از طریق مزدوج شدن با الکترون‌های اکسیژن، پایدار می‌شود.

واسطه‌های افزایشی کربونیلی

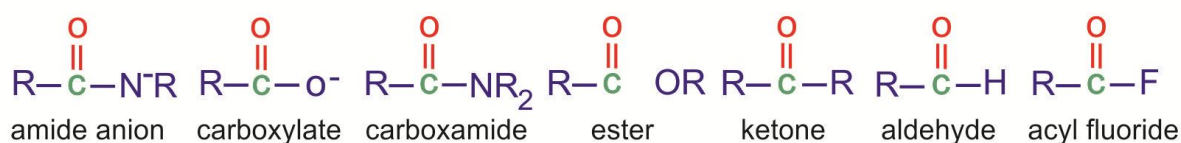
طیف وسیعی از واکنش‌ها در دسته افزایش هسته دوست به گروه‌های کربونیل قرار می‌گیرند. برخی از این واکنش‌ها عبارتند از:

(الف) کاهش هیدریدی: افزایش H^- به گروه کربونیلی (احیا کردن)

(ب) افزایش معرف‌های آلی فلزی: افزایش R^- از یک ترکیب آلی فلزی به گروه کربونیلی

(ج) افزایش آلدولی

(د) جایگزینی هسته دوستی: افزایش یک هسته دوست به مشتقات نسبتاً فعال کربونیل‌دار (نظیر واکنش‌های هیدرولیز، استری شدن و آمینولیز)



شکل ۷-۲: ترتیب واکنش‌پذیری برخی از مشتقات ترکیبات کربونیل

برخی عوامل تأثیر گذار در واکنش پذیری گروه‌های کربونیل عبارتند از:

قطبیت پیوند کربونیل، چگالی بار، مرتبه پیوند π ، اثرات رزونانس، اثرات الکترواستاتیکی، پتانسیل مربوط به برهمکنش با پروتون‌ها و اسیدهای لوئیس (شکل ۷-۲).

ترتیب الکترون‌دهی توسط رزونانس به صورت $RN^+ > O > NR_2 > OH \sim OR > F$ است. گروه آمیدو (RN^+) قوی‌ترین دهنده رزونانس و ضعیف‌ترین پذیرنده قطبی است، درحالی‌که فلوئور (F) ضعیف‌ترین دهنده π و قوی‌ترین پذیرنده σ است.

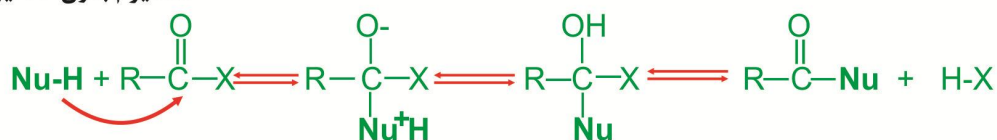
انرژی‌های پیوندی برای مشتقات $O=C=X$ به شدت به الکترون‌گاتیوی X وابسته است و با افزایش الکترون‌گاتیوی، این انرژی افزایش می‌یابد.

در مورد استخلاف‌های مختلف تناوب دوم، ترتیب اثر قطبی به صورت $F > O > N > C$ و ترتیب اثر رزونانسی به صورت $N > O > F$ است.

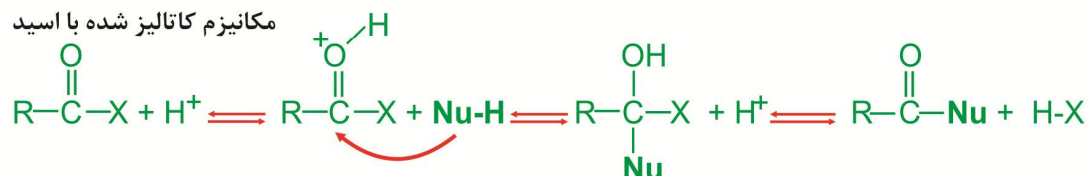
نکات مهم جایگزینی هسته‌دوستی عبارتند از:

- مرحله افزایش می‌تواند کاتالیز شده اسیدی یا بازی یا بدون کاتالیزور رخ دهد.
- محصول افزایشی تشکیل شده در مرحله افزایش، چهار وجهی و دارای هیبریداسیون sp^3 است.
- برای مشتقات کربوکسیلیک اسید، همه مراحل می‌توانند برگشت پذیر باشد، اما اغلب یک جهت مطلوب‌تر است.
- در حلال‌های پروتون‌دار، انتقال پروتون جز لاینفک مکانیسم است.
- سرعت کل واکنش به واکنش پذیری هسته دوست و موقعیت تعادل‌های در بر گیرنده واسطه‌ها بستگی دارد.

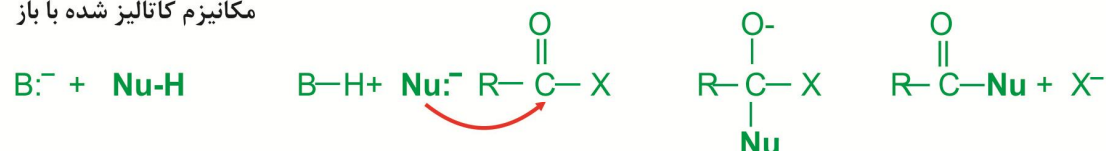
مکانیزم بدون کاتالیز



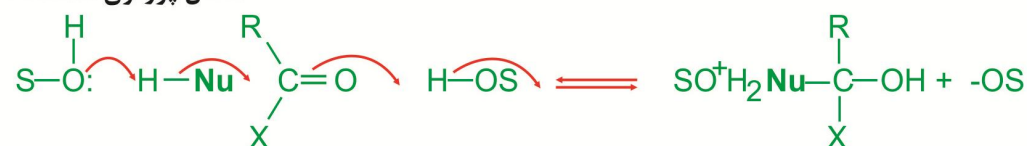
مکانیزم کاتالیز شده با اسید



مکانیزم کاتالیز شده با باز



انتقال پروتون هماهنگ



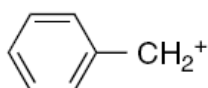
شکل ۸-۲: مکانیزم‌های پیشنهادی برای واکنش کربونیل‌ها

آزمون

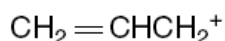
۱. تمایل هیدریدخواهی کدام کربوکاتیون بیشتر است؟



D



C



B



A

الف) A ب) B ج) C د) D

جواب گزینه (د)

۲. در مورد کربوکاتیون‌ها، گروه‌های الکترون کشنده‌ای نظیر سیانو و کربونیل به دلیل اثر پایدارکننده ولی به دلیل اثر ناپایدارکننده هستند.

الف) رزونانسی-قطبی ب) قطبی-رزونانسی ج) فوق مزدوج شدن-قطبی د) رزونانسی-فوق مزدوج شدن

جواب گزینه (الف)

۳. کدامیک جزء عوامل اصلی در پایدارسازی کربوکاتیون به شمار نمی‌رود؟

الف) دهندگی π ب) فوق مزدوج شدن β ج) α-قطبی د) الکترون-کشندگی استخلاف

جواب گزینه (د)

۴. جایگزینی سیلیکون در موقعیت نسبت به کربوکاتیون از طریق باعث پایداری بسیار می‌شود.

الف) آلفا-فوق مزدوج شدن ب) بتا-فوق مزدوج شدن

ج) آلفا-قطبی د) بتا-قطبی

جواب گزینه (ب)

۵. میزان پروتون‌خواهی کربانیون کدام ترکیب زیر کمتر است؟

الف) متان ب) اتان ج) اتن د) اتین

جواب گزینه (د)

۶. برای رادیکال‌ها، پایدارکننده‌اند.

الف) گروه‌های الکترون کشنده ب) گروه‌های الکترون دهنده
تقریباً همه گروه‌های عاملید) گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیک

جواب گزینه (ج)

۷. سرعت واکنش کدام طبقه از ترکیبات با هسته دوست‌ها بیشتر است؟

الف) آلدهیدها ب) کتون‌ها ج) آسیل هالیدها د) استرها

جواب گزینه (ج)

اثرات ایزوتوپی سینتیکی

فهرست موضوعی

P۱: اثرات ایزوتوپی سینتیکی

مفاهیم کلیدی:

۱- با جایگزین کردن ایزوتوپ‌ها در ترکیبات می‌توان به اطلاعات مفیدی در رابطه با مکانیزم واکنش‌ها دست یافت.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱- مسیر واکنش را از طریق مطالعه اثرات ایزوتوپی تشخیص دهد.

۲- انواع اثرات ایزوتوپی سینتیکی را نام برده و برای هر یک مثالی ارائه دهد.

• اثرات ایزوتوپی سینتیکی

اثر ایزوتوپی سینتیکی: بررسی مکانیزم رخداد واکنش از طریق جایگزینی ایزوتوپی را که تأثیری بر واکنش پذیری سوبسترا ندارد، اما در سرعت واکنش موثر است را اثر ایزوتوپی سینتیکی می‌نامند.

دو نوع اثر ایزوتوپی سینتیکی اولیه^{۲۴} و ثانویه داریم. در اثر ایزوتوپی سینتیکی اولیه، شاهد اثراتی هستیم که در آن یک پیوند با اتم دارای استخلاف ایزوتوپی در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می‌شود. هنگامی که هیدروژن استخلافی به طور مستقیم درگیر واکنش نباشد، می‌توان این اثرات ایزوتوپی را مشاهده کرد که به نام اثرات ایزوتوپی سینتیکی ثانویه معروفند.

چنانچه اثر ایزوتوپی بزرگ ($>2\frac{k_H}{k_D}$) دیده شود، نشانی است بر شکسته شدن آن پیوند در مرحله تعیین کننده سرعت و همچنین معیاری است از این که حالت گذار نسبت به محصول و واکنش دهنده در چه موقعیتی قرار دارد.

اثرات ایزوتوپی ثانویه^{۲۵} از اثرات اولیه کوچکترند و بسته به موقعیت هیدروژن نسبت به کربن واکنش دهنده به صورت α و β و یا... دسته‌بندی می‌شود. یکی از بارزترین اثرات ایزوتوپی ثانویه β در واکنش‌های جایگزینی هسته‌دوستی، هنگامی که کربوکاتیون به عنوان واسطه باشد، دیده می‌شود.

آزمون

۱. در کدام گزینه، مقدار عددی k_H/k_D برای اثر ایزوتوپی داده شده نادریست است؟

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| (الف) اولیه: بزرگتر از ۲ | (ب) ثانویه: بین ۱ تا ۲ |
| (ج) نرمال: بزرگتر از ۱ | (د) معکوس: کوچکتر از ۱ |

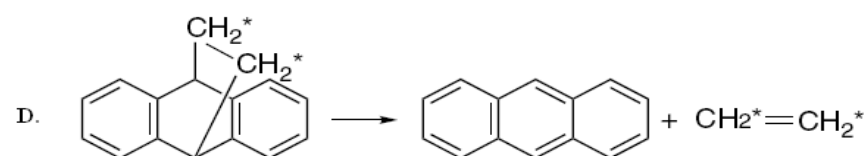
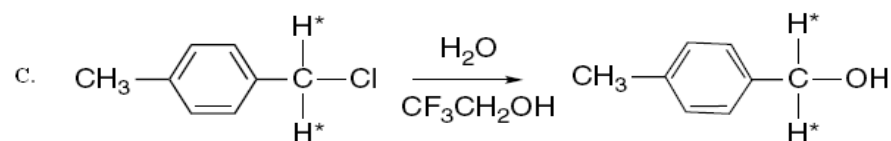
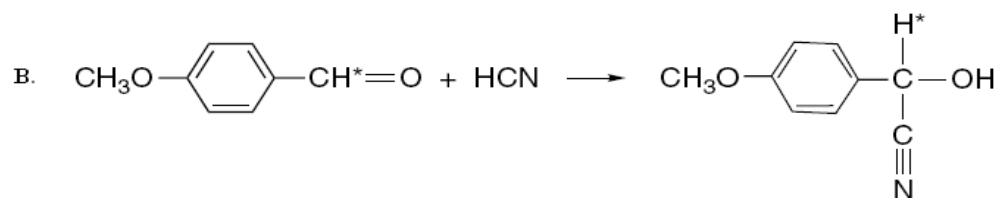
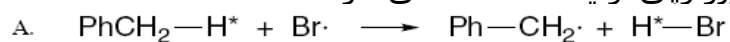
²⁴Primary isotope effects

²⁵Secondary isotope effects



جواب گزینه (ب)

۲. در کدام واکنش، اثر ایزوتوپی اولیه مشاهده می‌شود؟



D (د)

C (ج)

B (ب)

A (الف)

جواب گزینه (الف)

روابط خطی انرژی آزاد برای اثرات استخلافی

فهرست موضوعی

- عبارت‌های عددی برای روابط خطی انرژی آزاد
- کاربرد روابط انرژی آزاد در مشخص کردن مکانیزم واکنش‌ها

مفاهیم کلیدی:

۱- در واکنش‌پذیری ترکیبات مختلف پارامترهای متعددی از جمله مکان استخلاف، خصلت کشندگی و دهندگی و ... مؤثرند که روابط تئوری گوناگونی جهت بررسی و دسته بندی ترکیبات در این زمینه به دست آمده‌اند.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱. روابط خطی انرژی آزاد را برای واکنش‌های کلی تشخیص دهد.
۲. از روابط انرژی آزاد مکانیزم منطقی برای واکنش ذکر کند.

• عبارت‌های عددی برای روابط خطی انرژی آزاد:

بین گروه‌های استخلافی و خواص شیمیایی روابط مهمی وجود دارد. این روابط برای تغییر مکانیسم و پیش بینی سرعت واکنش مفیدند. پرکاربردترین رابطه، معادله هامت است که برای سرعت و تعادل واکنش‌های ترکیبات گروه‌های فیللی مفید است. در این معادله همبستگی ثابت های تفکیک اسیدی بنزوئیک اسیدها با سرعت هیدرولیز قلیایی اتیل بنزوات

ها بررسی می‌شود. همبستگی خطی نشان می‌دهد که با ورود گروه‌های استخلافی، انرژی آزاد یونش و انرژی آزاد فعال‌سازی ($\Delta G^\ddagger$) مستقیماً تغییر می‌کند.

در رابطه هامت دو عبارت σ و ρ تأثیر گذارند. در مورد ثابت‌های معادله هامت برخی نکات قابل توجه هستند.

۲۶- انتخاب یونش بنزوئیک اسید به عنوان واکنش مرجع برای معادله هامت به $\sigma > 0$ برای گروه‌های الکترون کشنده و $\sigma < 0$ برای گروه‌های الکترون دهنده منجر می‌شود، زیرا گروه‌های الکترون کشنده به یونش اسید کمک می‌کنند و برعکس.

۲۷- ρ برای همه واکنش‌هایی که توسط گروه‌های جاذب الکترون تسهیل می‌شوند، مقداری مثبت و برای همه واکنش‌هایی که توسط گروه‌های الکترون دهنده تسهیل می‌شوند، مقداری منفی دارد.

۲۸- مقدار و علامت ρ اطلاعات مفیدی درباره حالت گذار در اختیار می‌گذارد.

۲۹- مقدار ρ نشان می‌دهد که واکنش نسبت به اثرات استخلافی بسیار حساس است و بار در حالت گذار توزیع می‌شود.

• کاربرد روابط انرژی آزاد در مشخص کردن مکانیسم واکنش‌ها

با توجه به قوانینی که درباره ثابت استخلاف هامت در قسمت قبل گفته شد، نحوه کاربرد این قوانین برای مشخص کردن مکانیسم صابونی شدن استر را توضیح می‌دهیم.

مقدار ρ برای صابونی شدن متیل بنزوات‌های استخلاف شده برابر با $+2/28$ است. این مقدار نشان می‌دهد که گروه‌های الکترون کشنده این واکنش را تسریع می‌کنند و چون $\rho > 1$ است در می‌یابیم که این واکنش نسبت به یونش بنزوئیک اسیدها به اثرات استخلافی حساس‌تر است و واسطه چهار وجهی دارای بار منفی است. در نتیجه تشکیل آن به کمک گروه‌های الکترون کشنده که بار را پایدار می‌کنند، تسهیل می‌شود. استخلاف‌های الکترون کشنده گروه کربونیل را الکتروفیل‌تر و مرحله افزایش یون هیدروکسید را سریع‌تر می‌کند.

همه واکنش‌ها را نمی‌توان بر معادله هامت تطبیق داد زیرا؟

- مکانیسم واکنش به ماهیت استخلاف بستگی دارد.

- هر واکنشی که با تغییر استخلاف‌ها در یک سری تغییری عمده در ساختار حالت گذار از خود به نمایش می‌گذارد، یک نمودار غیر خطی نشان می‌دهد.
- بسط روابط خطی انرژی آزاد در مولکول‌های آلیفاتیک به دلیل وارد شدن عوامل چرخشی و نیز اثرات الکترونی پیچیده می‌شود.

آزمون

۱. در معادله هامت، ثابت استخلاف کدامیک منفی است؟

الف) NO_2 ب) CN ج) CH_3CO د) NH_2

جواب گزینه (د)

۲. ثابت واکنش برای کدام واکنش زیر در معادله هامت مثبت است؟

- A. $\text{ArOH} \rightleftharpoons \text{ArO}^- + \text{H}^+$
- B. $\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{OH} + \text{HCl}$
- C. $\text{ArC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArC}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{HCl}$
- D. $\text{ArNH}_2 + \text{PhCOCl} \longrightarrow \text{ArNHCOPh} + \text{HCl}$

الف) A ب) B ج) C د) D

جواب گزینه (الف)

کاتالیز

فهرست موضوعی

- کاتالیز به وسیله اسیدها و بازها
 - کاتالیز اسیدی لويس
- مفاهيم کليدی:**

۱- واکنش‌های بسیاری توسط اسیدها و بازها از طريق مکانيزم عمومی و ویژه، کاتالیز می‌شوند.

۲- اسیدهای برونشند و لويس می‌توانند نقش کاتالیزور را ایفا کنند.

۳- در واکنش‌های کاتالیز است اسیدی گروه کربونیل، قدرت کمپلکس‌دهی دهنده-پذیرنده، وابستگی به همخوانی اسید و باز از نظر سختی و نرمی دارد.

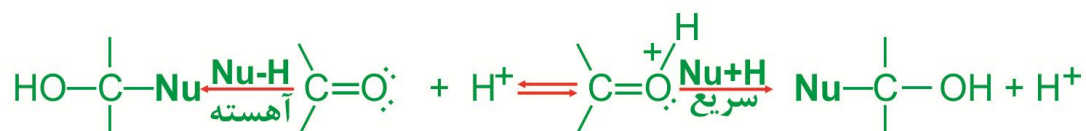
هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- تأثیر کاتالیزور بر مسیر برخی واکنش‌ها را تشخیص دهد.
- ۲- نقش و چگونگی اثر اسید لويس به عنوان کاتالیزور در واکنش‌ها را توضیح دهد.

• کاتالیز به وسیله اسیدها و بازها:

کاتالیزورها را براساس ماهیت الکترونی‌شان به دو دسته الکترون دوست و هسته دوست دسته بندی می‌کنند. متداول‌ترین کاتالیزورها در واکنش‌های شیمی آلی، کاتالیزورهای انتقال دهنده پروتون هستند. زمانی‌که باز مزدوج یا اسید مزدوج واکنشگر، از خود آن ترکیب فعال‌تر باشد می‌توان از این نوع کاتالیزورها بهره گرفت (شکل ۹-۲ و ۱۰-۲).



شکل ۹-۲: مکانيزم کاتالیز اسیدی افزایش کربونیلی



شکل ۱۰-۲: مکانيزم کاتالیز بازی افزایش کربونیلی

کاتالیزور بازی کاربرد ویژه‌ای در بسیاری از واکنش‌های شیمی آلی دارد. در این مورد، واکنش‌ها از طریق واسطه‌های کربانیونی پیش می‌روند.

کاتالیز اسیدی ویژه: اگر سرعت واکنش وابسته به تعادل پروتون‌دار شدن واکنش دهنده باشد یعنی واکنش از طریق یک واسطه پروتون دار پیش برود، از اصطلاح کاتالیز اسیدی ویژه استفاده می‌شود.

$$Rate = K[H^+][X][Y] \quad (X \text{ و } Y \text{ واکنش دهنده‌اند})$$

کاتالیز اسیدی عمومی: اگر ماهیت و غلظت پروتون دهنده‌های موجود در محلول بر عبارت سرعت تأثیر گذار باشند از اصطلاح کاتالیز اسیدی عمومی استفاده می‌شود.

(X و Y واکنش دهنده و HA^2 و HA^3 و ... و HA^n پروتون دهنده‌های سینتیکی مهم هستند).

$$Rate = K_1[H^+][X][Y] + K_2[HA^2][X][Y] + K_3[HA^3][X][Y] + \dots + K_n[HA^n][X][Y]$$

کاتالیز اسیدی ویژه، تنها تحت تأثیر pH است و از غلظت و ساختار پروتون دهنده مستقل است، در حالی‌که در کاتالیز اسیدی عمومی سرعت به غلظت و ماهیت اسیدهای تشکیل دهنده سیستم بافری وابسته است.

قانون کاتالیز برونشتد: رابطه بین تأثیر کاتالیز اسیدی عمومی و قدرت اسیدی کاتالیزور (K_a).

قانون کاتالیز برونشتد است و با این رابطه تعریف می‌شود: $\log K_{cat} = \alpha \log K + b$

a) ثابتی است که حساسیت فرآیند انتقال پروتون را به ساختار نشان می‌دهد و هر قدر به عدد یک نزدیکتر باشد نشان دهنده انتقال بیشتر پروتون در حالت گذار است).

می‌توان از نمودار سرعت جهت بررسی تأثیر کاتالیزور بهره برد. در مواردی که کاتالیزور اسید یا بازی باشد، بهتر است نمودار سرعت برحسب pH ترسیم گردد.

در نمودار pH-سرعت:

- ۱- تعداد جملات در رابطه سرعت، یکی بیشتر از تعداد انحنای روبه بالای نمودار است.
- ۲- خمیدگی‌های رو به بالا نشان دهنده تغییر در مکانیسم است.
- ۳- چنانچه در مرحله تعیین کننده سرعت تغییری رخ دهد، خمیدگی رو به پایین در نمودار دیده می‌شود.

۴-

• کاتالیز اسیدی لوئیس

اسیدهای لوئیس (پذیرنده جفت الکترون) دسته مهمی از کاتالیزهای اسیدی هستند. چند دسته مهم از این نوع اسیدها عبارتند از:

پروتون، کاتیون‌های فلزات قلیایی (Li^+ و Na^+)، یون‌های دو وسه ظرفیتی (Mg^{2+} و Sc^{3+})، کاتیون‌های فلزات واسطه (Zn^{2+})، برخی لانتانیدها و ترکیبات کووالانسی (مشتقات بور و آلومینیم).

کاتالیزورهای یون‌های فلزی به کمک تشکیل کمپلکس‌های «دهنده - پذیرنده» فعالیت می‌کنند. قدرت کمپلکس دهی تابعی از یون فلزی و اتم دهنده است.

یکی از واکنش‌های مهمی که در آن اسید لوئیس به عنوان کاتالیزور به کار می‌رود، واکنش دیلز-آلدِر است.

در واکنش‌های کاتالیز شده با اسید لوئیس عواملی نظیر رابطه سختی^{۲۶} - نرمی^{۲۷}، عوامل فضایی، هندسی و فضا الکترونی مؤثرند.

خصلت اسیدی لوئیس با افزایش اندازه کاتیون، کاهش می‌یابد. $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$

²⁶ Hardness

²⁷ Softness

آزمون

۱. کدام عبارت نادرست است؟

الف) واکنش افزایش هسته دوستی به گروه کربونیل هم می‌تواند کاتالیز است اسیدی باشد و هم کاتالیز بازی.

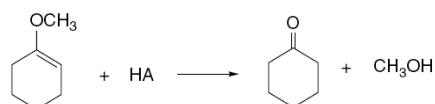
ب) از اصطلاح کاتالیز اسیدی ویژه زمانی استفاده می‌شود که ماهیت و غلظت پروتون دهنده‌های موجود در محلول بر سرعت واکنش تأثیر بگذارد.

ج) کاتالیز اسیدی عمومی هنگامی مشاهده می‌شود که یک واکنش انتقال پروتون از اسیدهای غیر از پروتون حلال پوشیده به مرحله تعیین کننده سرعت تبدیل شود.

د) قانون کاتالیز برونشتد رابطه میان مؤثر بودن کاتالیز اسیدی عمومی و قدرت اسیدی پروتون دهنده را نشان می‌دهد.

جواب گزینه (ب)

۲. سرعت واکنش زیر در حضور کدام اسید بیشتر است؟



د) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

ج) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

ب) HCO_2H

الف) $\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$

جواب گزینه (الف)

۳. سرعت هیدرولیز آسپرین در کدام ناحیه از pH کمتر است؟

د) ۹ تا ۱۲

ج) ۷ تا ۹

ب) ۵ تا ۷

الف) کمتر از ۵

جواب گزینه (الف)

اثرات حلال

فهرست موضوعی

- اثرات توده‌ای حلال
- مثال‌هایی از اثرات ویژه حلال‌ها

مفاهیم کلیدی

- ۱- بیشتر واکنش‌های آلی در حضور حلال انجام می‌شود از این رو حلال نقش مؤثری در مسیر و سرعت واکنش دارد.
- ۲- نوع حلال بر تعیین مکانیزم و سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و حالت گذار مؤثر است.

هدف‌های رفتاری

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- حلال‌های پروتون‌دار و بی‌پروتون را از یکدیگر تمییز دهد.
 - ۲- نقش حلال در تغییر سرعت پیشرفت واکنش‌ها را تحلیل کند.
 - ۳- واکنش‌هایی را که در آن حلال اثر ویژه‌ای در مکانیزم واکنش دارد، تشخیص دهد.
- **اثرات توده‌ای حلال:**

به طور کلی حلال‌ها را بر اساس ساختار (پروتونی و ناپروتونی) یا ثابت دی الکتریک (قطبی و غیر قطبی) دسته بندی می‌کنند. اثر حلال یا به خواص ماکروسکوپی (خواص به صورت توده) و یا به ساختار آن وابسته است.

ثابت دی الکتریک: یکی از خواص ماکروسکوپی حلال‌هاست که تابعی از دو قطبی دائمی مولکول و قطبش پذیری^{۲۸} آن‌ها است. این پارامتر شاخص مناسبی برای تعیین توانایی حلال‌ها در جدایی بارها است.

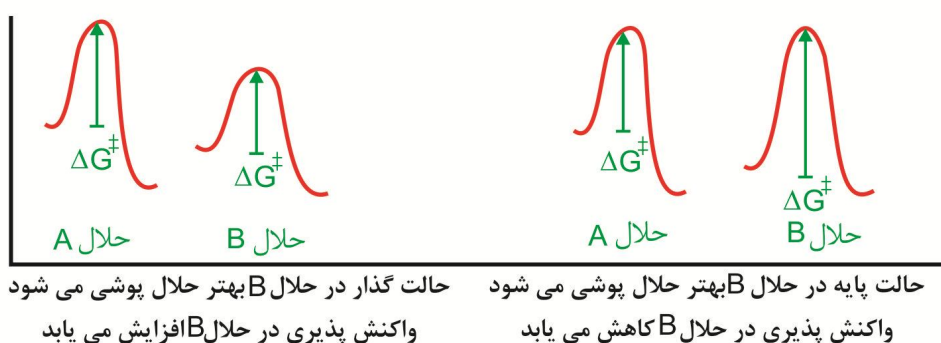
حلال‌های غیر قطبی و ناپروتونی، توانایی کمتری در جدایی بارها خواهند داشت.

در واکنش‌های باردار، نظیر واکنش‌های S_N1 ، مرحله تعیین کننده سرعت، تشکیل کربوکاتیون است. بنابراین هرچه حلال قطبی‌تر باشد راحت‌تر کربوکاتیون را تشکیل داده و در نتیجه واکنش سریعتر پیش می‌رود.

²⁸Polarizability

• مثال‌هایی از اثرات ویژه حلال:

علاوه بر اثرات الکتروستاتیک، ساختار مولکول‌های حلال هم بر سرعت واکنش و تشکیل حالت گذار اثر دارند. حلال می‌تواند هم انرژی واکنش دهنده (حالت پایه) و هم حالت گذار را تغییر دهد یا تنها بر سطح انرژی یکی از این‌ها تأثیر داشته باشد. چنانچه حلال انرژی حالت گذار را کاهش دهد، $\Delta G^\ddagger$ کمتر شده و سرعت واکنش افزایش می‌یابد و اگر حالت پایه را بهتر حلال‌پوشی کند، ولی بر حالت گذار تأثیر نداشته باشد، $\Delta G^\ddagger$ افزایش یافته و سرعت واکنش کم می‌شود (شکل ۱۱-۲).



شکل ۱۱-۲: نمودار چگونگی تأثیر حلال‌پوشی بر حالت پایه و حالت گذار

در حلال‌های ناپروتونی قطبی خصلت هسته‌دوستی آنیون‌ها افزایش می‌یابد. در حلال ناپروتونی امکان تشکیل پیوند هیدروژنی برای آنیون وجود ندارد، در نتیجه بار منفی آنیون در دسترس‌تر است، از طرفی ترکیبات یونی در حلال‌های غیر قطبی انحلال پذیری پایینی دارند. نمونه‌ی خاصی از اثر حلال‌پوشی، استفاده از اترهای تاجی جهت به دام انداختن یون‌های مثبت مانند K^+ و Na^+ است. این دسته از ترکیبات بر حسب اندازه حفره میانی حلقه، یون خاصی را از محیط جدا می‌کنند.

با اضافه کردن اترهای تاجی به حلال‌های غیر قطبی، انحلال پذیری ترکیبات یونی افزایش می‌یابد.

کاتالیزور انتقال فاز^{۲۹}: نمک‌هایی با یک یون دارای گروه استخلافی غیر قطبی بزرگ که منجر به انحلال پذیری خوبی در حلال‌های آلی می‌شوند. مانند: تتراآکیل آمونیوم

²⁹Phase transfer catalyst

در سیستم های دو فاز (آبی-آلی) کاتالیزور انتقال فاز به سمت فاز آلی رفته و به دنبال آن آنیون ها هم وارد فاز آلی می شوند. در نتیجه خصلت هسته دوستی آنیون ها افزایش یافته و واکنش در شرایط ساده تری و با سرعت بیشتری پیش می رود.

در برخی موارد نظیر آلکیل دار شدن انولات ها، حلال ها بر جهت گیری انجام واکنش نیز تأثیر به سزایی دارند. در این مورد ویژه، حلال های پروتون دار موجب افزایش درصد C-آلکیل دار شدن و حلال های بی پروتون موجب افزایش درصد O-آلکیل دار شدن می شوند.

گروه های ترک کننده نیز عامل مؤثر بر میزان نسبت آلکیل دار شدن C/O است. مطابق نظریه HSAB، گروه های ترک کننده سخت، نظیر OTs منجر به O-آلکیل دار شدن و گروه های ترک کننده نرم، نظیر I منجر به تولید بیشتر محصول C-آلکیل دار شدن می شوند.

آزمون

۱. سرعت واکنش حلال کافت t-بوتیل کلرید در کدام حلال بیشتر است؟

الف) اتانول ب) DMF ج) DMSO د) HMPA

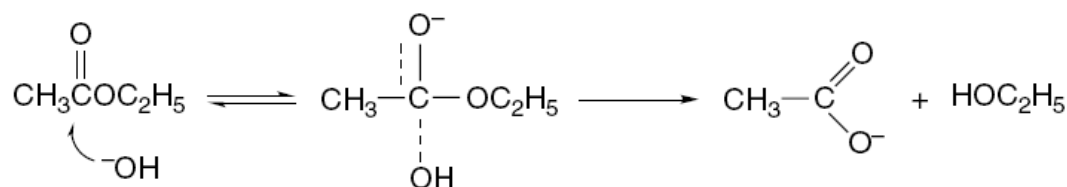
جواب گزینه (الف)

۲. مقدار Y برای کدام حلال زیر بیشتر است؟

الف) اتانول ب) آب ج) استیک اسید د) فرمیک اسید

جواب گزینه (ب)

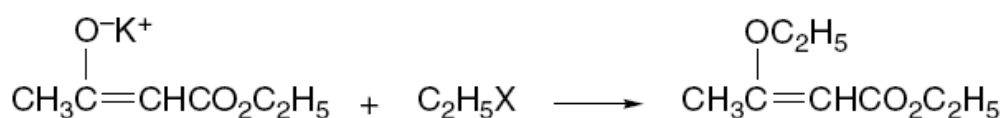
۳. واکنش زیر در کدام مخلوط از حلال ها سریعتر انجام می شود؟



الف) آب-اتانول ب) آب-فرمیک اسید ج) آب-
DMSO د) اتانول-فرمیک اسید

جواب گزینه (ج)

۴. درصد محصول واکنش O-آلکیل دار شدن زیر برای کدام X کمتر است؟



الف) OTs ب) Cl ج) Br د) I

جواب گزینه (د)

خلاصه مطالب مهارت دوم

۱. داده‌های ترمودینامیکی در مورد امکان انجام پذیر بودن یک واکنش شیمیایی و داده‌های سینتیکی در مورد سرعت واکنش‌ها، عوامل مؤثر بر میزان سرعت و هر آنچه که به سرعت یک واکنش شیمیایی برمی‌گردد، اطلاعاتی به دست می‌دهند.
۲. ایزومرهایی با استخلاف الکترون‌گاتیوتر بر روی موقعیت پراستخلاف‌تر، ترکیب پایدارتری به شمار می‌روند.
۳. محاسبه آنتالپی تشکیل و آنتالپی واکنش به شیوه‌های شیمیایی و محاسباتی گوناگونی، غالباً بر اساس واکنش‌های همسان نیرو، انجام می‌شوند.
۴. در نظریه حالت گذار می‌توان کمیت‌های ترمودینامیکی کمپلکس فعال شده (نظیر آنتالپی و آنترپی فعالسازی) را به کمک معادلات مربوطه به دست آورد.
۵. داده‌های سینتیکی، اطلاعات ارزشمندی از مکانیزم یک واکنش در اختیار می‌گذارند.
۶. پذیره هاموند میزان شباهت حالت گذار یک واکنش را به ساختار واکنش دهنده‌ها، واسطه‌ها و محصولات ارتباط می‌دهد.
۷. اصل کورتین-هامت بیان می‌دارد که نسبت محصولات تشکیل شده از ایزومرهای صورتبندی با نسبت تعادلی آن‌ها تعیین نمی‌شود.
۸. هیدریدخواهی، معیار ارزشمندی از پایداری نسبی کربوکاتیون‌ها به شمار می‌رود. کربوکاتیون‌های ناپایدار تمایل زیادی به جذب یون هیدرید دارند.
۹. پایداری نسبی، توزیع بار و مرتبه‌های پیوند حاصل از محاسبات، سه عامل اصلی را در پایداری کربوکاتیون به عنوان اثرات دهندگی π، فوق مزدوج شدن β و α-قطبی پایداری می‌کنند.
۱۰. جایگزینی عناصر کم الکترون‌گاتیو نظیر سیلیکون، قلع و جیوه در موقعیت β نسبت به کربوکاتیون از طریق فوق مزدوج شدن باعث پایداری بسیار زیاد می‌شود.
۱۱. پروتونخواهی ملاکی برای ارزیابی میزان پایداری نسبی کربانیون‌ها است.

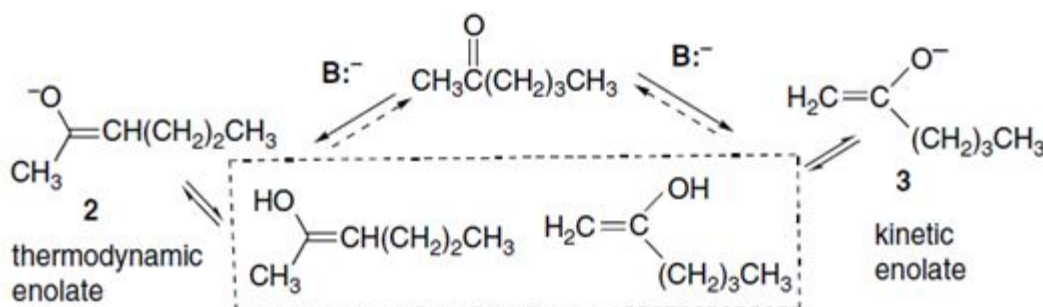
۱۲. در فاز گازی با افزایش اندازه گروه‌های آلکیل، به دلیل قطبش‌پذیری بیشتر، پایداری کربانیون‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی، بزرگی نسبی اثرات استخلاف در فاز گازی، به دلیل فقدان حلال، بزرگتر است.
۱۳. برای رادیکال‌ها، تقریباً همه گروه‌های عاملی (گروه‌های الکترون کشنده نظیر کربونیل و گروه‌های الکترون دهنده نظیر متوکسی) پایداری‌کننده هستند. این اثرات استخلاف‌ها را می‌توان به صورت انرژی‌های پایداری رادیکالی (RSE) بیان کرد.
۱۴. مؤلفه‌های رزونانسی و قطبی بر سرعت تشکیل واسطه‌های افزایشی به گروه‌های کربونیلی تأثیرگذارند.
۱۵. اثرات ایزوتوپی سینتیکی، تأثیری بر واکنش‌پذیری شیمیایی کمی مواد اولیه ندارند ولی بر سرعت انجام واکنش تأثیر قابل اندازه‌گیری دارند.
۱۶. اگر پیوند مورد بررسی (معمولاً C-H) در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته شود، اثر ایزوتوپی سینتیکی نوع اول و در غیر این‌صورت اثر ایزوتوپی سینتیکی نوع دوم به شمار می‌رود.
۱۷. آزمایشات نشانه‌گذاری ایزوتوپی برای اثبات یک مکانیزم پیشنهادی به کار می‌روند.
۱۸. معادله هامت ارتباط بین سرعت و تعادل بسیاری از واکنش‌ها شامل گروه‌های فنیل استخلاف‌دار را برقرار می‌سازد.
۱۹. در معادله هامت، σ بزرگتر از صفر نشان دهنده پایداری شدن یون کربوکسیلات توسط گروه‌های الکترون کشنده و σ کوچکتر از صفر نشان دهنده پایداری شدن یون کربوکسیلات توسط گروه‌های الکترون دهنده است.
۲۰. در معادله هامت، ρ میزان حساسیت یک واکنش به اثر استخلاف را نشان می‌دهد.
۲۱. همه واکنش‌ها را نمی‌توان بر معادله هامت مطابقت داد. مهمترین دلیل این است که مکانیزم واکنش‌ها به ماهیت استخلاف‌ها بستگی دارد.
۲۲. کاتالیزورها را می‌توان بسته به ماهیت الکترونی آن‌ها به عنوان الکترون دوست و یا هسته دوست طبقه‌بندی کرد.
۲۳. مهمترین واکنش‌های کاتالیز شده در شیمی آلی، کاتالیز اسیدی و کاتالیز بازی هستند.
۲۴. کاتالیز اسیدی و بازی معمولاً به دو صورت ویژه و عمومی صورت می‌گیرند.
۲۵. قانون کاتالیز برونشتد بیان می‌دارد که با افزایش قدرت اسیدی عامل پروتون دهنده، مؤثر بودن کاتالیز اسیدی عموماً بیشتر می‌شود.
۲۶. در نمودارهای با ارزش pH-سرعت، سرعت واکنش به صورت تابعی از pH اندازه‌گیری می‌شود تا از میزان مؤثر بودن کاتالیز اسیدی یا بازی آن واکنش اطلاعاتی به دست آورد.
۲۷. اسیدهای لوئیس، نظیر کاتیون‌های فلزی و ترکیبات کووالانسی فلزها، از کاتالیزهای مهم و مؤثر در واکنش‌های سنتز آلی به شمار می‌روند.
۲۸. نوع واکنش (از نظر خنثی یا باردار بودن مواد اولیه، حدواسطه‌ها و محصولات) و نوع حلال (پروتون‌دار یا بی‌پروتون) در مبحث اثرات حلال بر سرعت واکنش‌های آلی حایز اهمیت هستند.
۲۹. در واکنش‌های S_N^1 حلال‌هایی با قدرت یونش (γ) بیشتر، تأثیر بسیار زیادی بر سرعت واکنش دارند.
۳۰. اثرهای تاجی با افزوده شدن به حلال‌های غیر قطبی، انحلال‌پذیری مواد یونی را افزایش می‌دهند.
۳۱. افزودن کاتالیزورهای انتقال فاز باعث مهاجرت آنیون به درون فاز آلی می‌شود و به دلیل خاصیت هسته دوستی بالای آنیون، واکنش تحت شرایط ملایم رخ می‌دهد.
۳۲. نوع حلال و سختی یا نرمی گروه ترک کننده دو عامل مؤثر بر جهت‌گزینی واکنش آلکیل‌دار شدن انولات‌ها است.

آزمون مهارت ۲

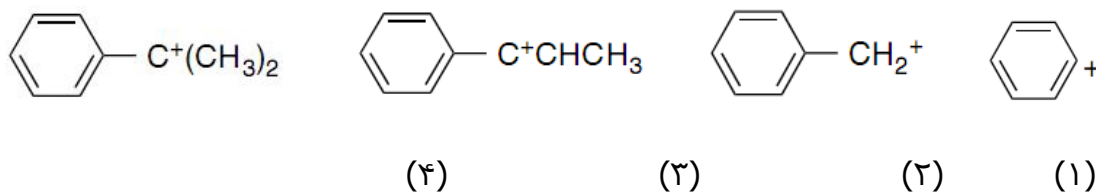
۱. آنتروپی فعال‌سازی واکنش‌های تک مولکولی معمولاً مثبت است یا منفی؟ چرا؟
واکنش‌های تک مولکولی دارای حالت گذار حلقوی هستند، از اینرو دارای آنتروپی فعال‌سازی منفی هستند که دلیل آن از دست رفتن درجات آزادی چرخشی در حالت‌های گذار با نظم بالاست.

۲. انولات‌های سینتیکی و ترمودینامیکی ۲-هگزانون را رسم کنید. هر کدام تحت چه شرایطی تولید می‌شوند؟

انولات‌های سینتیکی و ترمودینامیکی ۲-هگزانون در زیر نشان شده است. اگر باز انتخاب شده، قوی و دارای ممانعت فضایی باشد (مانند لیتیم دی ایزوپروپیل آمین) و حلال هم بی پروتون باشد، انولات اصلی تشکیل شده سینتیکی خواهد بود، در صورتی‌که از یک حلال پروتون‌دار با قدرت بازی ضعیف استفاده شود، انولات غالب، ترمودینامیکی است.

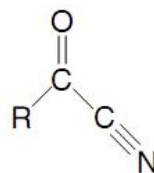
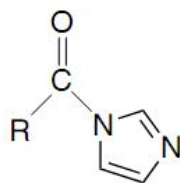


۳. ترتیب هیدریدخواهی کربوکاتیون‌های زیر را با ذکر دلیل مشخص کنید:



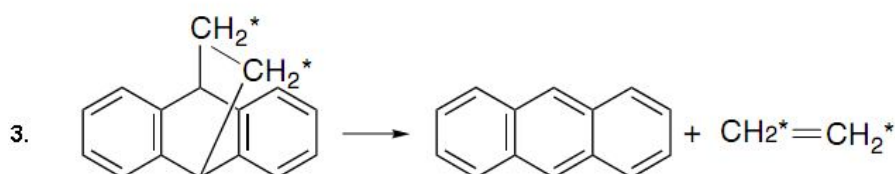
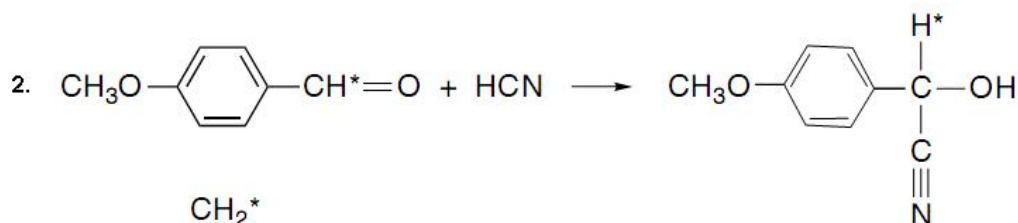
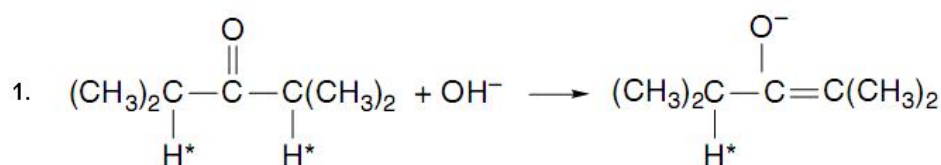
به طور کلی تمایل هیدریدخواهی کربوکاتیون‌ها با کاهش پایداری آنها افزایش می‌یابد. در نتیجه با توجه به پایداری کربوکاتیون‌های داده شده، ترتیب هیدریدخواهی آنها به صورت $۱ > ۲ > ۳ > ۴$ است.

۴. به چه دلیل، ترکیبات زیر نسبت به هسته‌دوست‌ها بسیار واکنش‌پذیرند؟



در این ترکیبات، گروه‌های ترک کننده سیانو و ایمیدازول پایداری رزونانسی بسیار ضعیفی دارند و در نتیجه اثرات قطبی استخلافی غالب می‌شود که سبب خواهد شد تا این گروه‌ها نسبت به هسته‌دوست‌ها بسیار واکنش‌پذیر شوند.

۵. در هر مورد، نوع اثر ایزوتوپی سینتیکی، اولیه یا ثانویه (نرمال یا معکوس)، را با ذکر دلیل مشخص کنید:



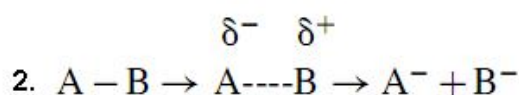
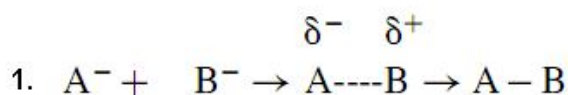
در واکنش ۱ به دلیل اینکه پیوند C-H در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می‌شود، اثر ایزوتوپی سینتیکی اولیه مشاهده می‌شود، در حالیکه در واکنش‌های ۲ و ۳ این پیوند در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته نمی‌شود و در نتیجه، اثر ایزوتوپی سینتیکی ثانویه مشاهده خواهد شد. در واکنش ۲، این اثر از نوع معکوس و در واکنش ۳ از نوع نرمال است.

۶. در مورد واکنشی که توسط اسید و باز کاتالیز می‌شود، خمیدگی‌های رو به بالا در ناحیه اسیدی و بازی در نمودار pH -سرعت، متناظر با چیست؟

در نمودار pH -سرعت، خمیدگی‌های رو به بالا در ناحیه اسیدی متناظر با مؤلفه کاتالیز اسیدی است و خمیدگی‌های رو به بالا در ناحیه بازی متناظر با مؤلفه کاتالیز بازی است. ۷. اسیدهای لوئیس چه نقش و تأثیری بر سرعت واکنش دیلز-آلدری که دارای یک گروه کربونیل هستند، دارند؟

در واکنش دیلز-آلدر، که واکنشی همزمانی مابین یک دیان و دیان دوست است، اسیدهای لوئیس با گروه کربونیل دیان دوست کمپلکس تشکیل داده و از دیدگاه MO، سطح انرژی LUMO را کاهش داده که در نتیجه آن، برهمکنش با HOMO دیان قوی‌تر و سرعت واکنش بیشتر می‌شود.

۸. هر کدام از واکنش‌های زیر در چه حلالی سریعتر انجام می‌شود؟ چرا؟



به طور کلی اگر حلالی موجب پایداری مواد واکنش دهنده شود، سبب کاهش سرعت واکنش خواهد شد، ولی اگر این پایداری در مورد حالت‌های گذار و محصولات یک واکنش باشد، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

۹. دو عامل مؤثر بر نسبت آلکیل‌دار شدن C/O در آنیونهای انولات دودندانه را ذکر کنید.

مکانیزم‌های مربوط به جایگزینی هسته‌دوستی

فهرست موضوعی

جایگزینی از طریق مکانیزم یونش (S_N^1)
جایگزینی از طریق مکانیزم جابه‌جایی مستقیم (S_N^2)
توصیف مکانیزمی مشروح و مکانیزم‌های مرزی
رابطه میان شیمی فضایی و مکانیزم جایگزینی

واکنش‌های جایگزینی برای یون‌های آلکیل دی‌آزونیوم

مفاهیم کلیدی:

واکنش‌های جایگزینی هسته دوستی شامل چندین ترکیب گوناگون باردار و یا بدون بار است.

معمولاً جایگزینی هسته دوستی از طریق دو مکانیزم اصلی S_N^1 و S_N^2 انجام می‌شود. از شیمی فضایی محصول واکنش‌های افزایشی می‌توان به نوع مکانیزم آن پی برد.

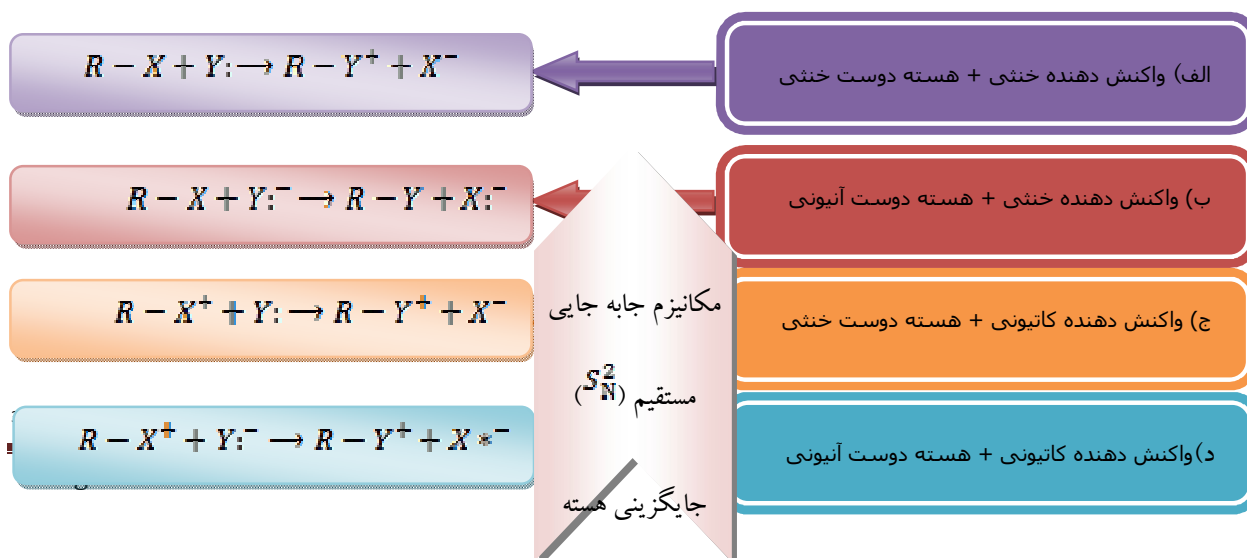
هدف‌های رفتاری:

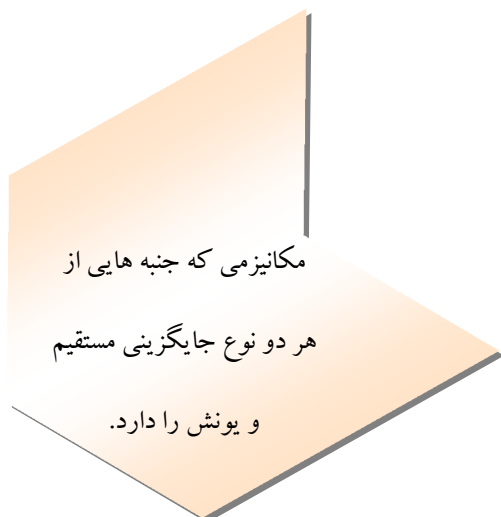
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- دو مکانیزم جانشینی هسته دوستی را نام برده و هر یک را با ارائه مثال مناسب توضیح دهد.
- ارتباط بین مکانیزم واکنش و شیمی فضایی محصول واکنش‌های جایگزینی هسته دوستی را مشخص کند.
- نکات مهم مکانیزم جایگزینی هسته دوستی دو مولکولی را نام ببرد.
- پدیده بازگشت درونی را تعریف کند.
- علت ایجاد همزمان محصول راسمیک و محصول با وارونگی پیکربندی را توضیح دهد.
- شیمی فضایی محصول را از شرایط واکنش به درستی تعیین کند و محصول ارجح را مشخص کند.
- چند نمونه واکنش جایگزینی برای ترکیبات حاوی یون‌های آلکیل دی‌آزونیوم بنویسد.

جایگزینی از طریق مکانیزم یونش (S_N^1)

واکنش‌های جایگزینی هسته دوستی S_N^1 در چهار نوع متداول رخ می‌دهند:





جایگزینی از طریق مکانیزم یونش (S_N^1):

به طور کلی این مکانیزم شامل تشکیل کربوکاتیون سه کئوردینه از واکنش دهنده در مرحله کند واکنش و جایگزین شدن هسته دوست در مرحله دیگر است.

در مکانیزم یونش

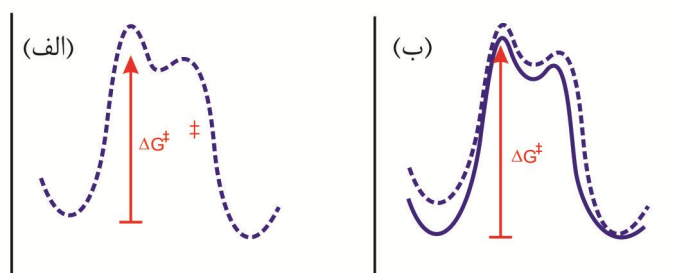
سینتیک واکنش مرتبه اول است و تنها به غلظت
واکنش دهنده وابسته است.

مرحله یونیزاسیون، کندترین مرحله (تعیین کننده

سرعت) است.
اثرات الکترونی و فضایی در پایداری کربوکاتیون مؤثرند.
طبق پذیرنده هاموند حدواسط، کربوکاتیونی است.
سرعت یونیزاسیون به ساختار مواد اولیه وابسته است.
مرحله یونیزاسیون گرماگیر است.

هر قدر استخلاف‌های متصل به کربوکاتیون ممانعت فضایی بیشتری داشته باشند یا عوامل هندسی مانع مسطح شدن کربوکاتیون شوند، میزان انرژی فعالسازی افزایش می‌یابد.

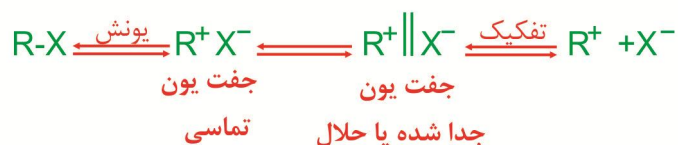
عوامل محیطی در فرآیند یونش بسیار تأثیر گذارند. این عوامل بسته به نوع واکنش دهنده تأثیرات مختلفی دارند. به عنوان مثال در صورت حضور واکنش دهنده خنثی، یونش منجر به جدایی بارها می‌شود. بنابراین در اینجا هر قدر حلال قطبی‌تر (ثابت دی الکتریک بالاتر) باشد، یونش سریعتر رخ خواهد داد. اما چنانچه سوبسترای کاتیون بخواهد در این واکنش شرکت کند، باحلال‌های کمتر قطبی، سرعت یونیزاسیون بهبود می‌یابد، زیرا در این شرایط، در صورت حضور حلال قطبی، واکنش دهنده بیشتر از حالت گذار حلال پوشی می‌شود (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳. اثرات حلال بر واکنش $R-X^+ \rightarrow R^+ + X$ (الف) و اثر حلال بر واکنش $R-X^+ \rightarrow R^+ + X^-$ (ب). خط ممتد: حلال قطبی؛ خط چین: حلال غیر قطبی.

اگر طول عمر کربوکاتیون به اندازه کافی زیاد باشد به طور متقارن حلال پوشی شده و محصول راسمیک می‌دهد، در غیر این صورت حلال پوشی نامتقارن بوده و محصول بر حسب شرایط، با وارونگی یا ابقای پیکر بندی همراه است.

شکل کلی یونیزاسیون این گونه است که در ابتدا یونها به یکدیگر نزدیک هستند و به علت جاذبه الکترواستاتیکی برای مدتی به صورت جفت یون (جفت یون تماسی^{۳۱}) هستند. به تدریج حلال بین آنها نفوذ می‌کند و آنها از یکدیگر جدا می‌شوند (جفت یون جدا شده با حلال^{۳۲}) (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳. تفکیک تدریجی جفت یونها به کمک حلال

جایگزینی از طریق مکانیزم جابه جایی مستقیم (S_N^2)

این مکانیزم شامل حمله هسته دوست از سمت مخالف گروه ترک کننده به مرکز واکنش است، به طوری که همزمان با گسستن پیوند کربن و ترک کننده، هسته دوست با کربن پیوند می‌دهد.

در مکانیزم جابه جایی مستقیم

سینتیک واکنش مرتبه دوم است: $K[R-:]$
سرعت $= X[Nu^+]$

حالت گذار، کربن پنج کنوردینه با شکل هندسی دو هرمی مثلثی می‌باشد.

سرعت واکنش به حجم و ممانعت استخلافها حساس تر است.

هر قدر ترک کننده بهتری حضور داشته باشد واکنش سریعتر است.

³¹Contact pair

³²Solvent-separated ion pair

توصیف مکانیزمی مشروح و مکانیزم‌های مرزی

بین دو حالت حدی SN^1 و SN^2 ، منطقه‌ای مرزی هم وجود دارد که در آن درجه برهمکنش پیوندی بین هسته دوست و واکنش دهنده، بین دو حالت حدی قرار می‌گیرد (برای درک بهتر این مطلب لازم است تا چگونگی حلال پوشی واکنش دهنده‌ها را به یاد بیاورید). چنانچه حمله هسته دوست در مرحله تشکیل جفت یون تماسی باشد، چون هنوز گروه ترک کننده در کنار کربوکاتیون حضور دارد، هسته دوست ناچار به حمله از پشت بوده و محصول با وارونگی پیکربندی همراه است. اگر هسته دوست در مرحله تفکیک اضافه شود، محصول راسمیک خواهیم داشت.

اما اگر هسته دوست در مرحله جفت یون جدا شده به حلال اضافه شود، هر دو حالت بالا رخ خواهد داد و بسته به نوع حلال و ساختار واکنش دهنده، میزان تمایل این حالت به یکی از دو مرز تغییر می‌کند.

هر قدر قطبش پذیری و خصلت بار لوئیزی مولکول‌های حلال کمتر باشد، خاصیت هسته دوستی آن نیز کاهش می‌یابد.

هر قدر ممانعت فضایی واکنش دهنده بیشتر باشد، ترکیب کمتر حلال پوشی می‌شود.

مکانیزم مرزی بیشتر زمانی رخ می‌دهد که کربوکاتیون، پایداری کافی برای تشکیل شدن در محیط را نداشته باشد.

چنانچه سرعت تبادل ایزوتوپی از سرعت راسمیک شدن بیشتر شود، از بین رفتن جفت یون با حفظ بیشتر پیکربندی همراه است (فرآیند برگشت درونی). این پدیده را از طریق مقایسه سرعت کاهش خلوص انانتیومری واکنش دهنده با سرعت تشکیل محصول می‌توان بررسی کرد. به عنوان مثال اگر سرعت کم شدن چرخش نوری از سرعت تشکیل محصول بیشتر باشد، یعنی واسطه‌ای وجود دارد که می‌تواند واکنش دهنده راسمیک را دوباره تشکیل دهد.

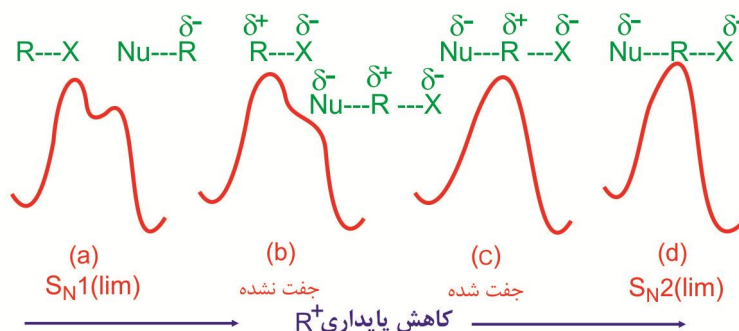
در مکانیزم مرزی

راسمیک شدن همواره با تبادل ایزوتوپی همراه نیست.

جفت یونها در جایگزینی هسته دوستی نقش اساسی دارند.

حالت گذار در بسیاری از واکنش های سولفونات نوع دوم به شکل کربوکاتیونی است.

برای داشتن دید بهتر نسبت به رابطه بین تغییر تدریجی از مکانیزم S_N^1 به S_N^2 می توان به نظریه جنکز اشاره کرد. وی دو مسیر با عنوان مکانیزم « جفت شده » و « جفت نشده » پیشنهاد داد (شکل ۳-۳).

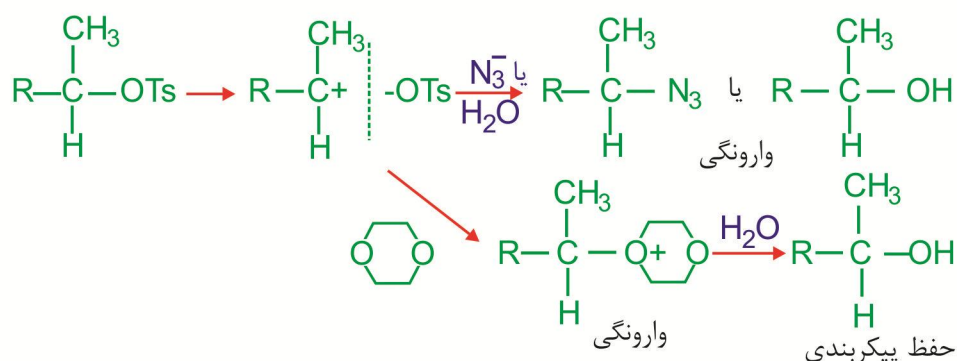


شکل ۳-۳. نمودارهای انرژی واکنش که کاهش پایداری کربوکاتیون را در تغییر از S_N^1 (حدی) به S_N^2 (حدی) نشان می دهند.

واسطه کربوکاتیونی با طول عمر نسبتاً طولانی تشکیل می شود و قادر است قبل از حمله هسته دوست، با حلال به تعادل برسد (S_N^1).
با کمتر شدن پایداری کربوکاتیون و کوتاهتر شدن طول عمر آن، سد انرژی حمله هسته دوست کاهش می یابد (جفت نشده).
یونش به طور کامل وجود ندارد و کربوکاتیون به صورت واسطه آزاد تشکیل نمی شود. اگر هسته دوست مناسبی وجود داشته باشد، به سرعت جذب آن می شود (جفت شده).
پایداری کربوکاتیون به قدری کم می شود که بدون حضور هسته دوست، حد واسطه تشکیل نمی شود (S_N^2).

رابطه بین شیمی فضایی و مکانیزم جایگزینی

شیمی فضایی محصولات در واکنش های جانشینی هسته دوستی به مکانیزم واکنش بستگی دارد. به طور کلی، در سیستم های مرتبه اول بیشتر تمایل به سمت وارونگی پیکربندی است و در سیستم های مرتبه سوم به دلیل وجود ممانعت تمایل به تشکیل کربوکاتیون است. در این میان، حلال ها نقش تعیین کننده ای دارند. به عنوان مثال، در واکنش توسیلات نوع دوم، واکنش در محیط آبی انجام می شود، هر محصولی که تولید شود با وارونگی پیکربندی همراه است. اما در حضور دی اکسان آبی، محصول با حفظ پیکربندی همراه است. علت این رخداد را در مسیر واکنش زیر مشاهده می کنید (شکل ۳-۴).



شکل ۳-۴. نقش حلال در شیمی فضایی واکنش جانشینی هسته‌دوستی

نکته مهم این است که با افزایش قدرت هسته‌دوستی، درصد وارونگی محصول بیشتر می‌شود.

واکنش‌های جایگزینی برای یون‌های آلکیل دی‌آزونیوم

در اثر دی‌آزودار کردن آمین‌های نوع اول، یون‌های دی‌آلکیل‌آزونیوم تشکیل می‌شوند. نیتروژن ترک‌کننده بسیار خوبی است و با کربن پیوند سستی دارد، در نتیجه به راحتی کربوکاتیون تشکیل می‌شود (شکل ۳-۵).



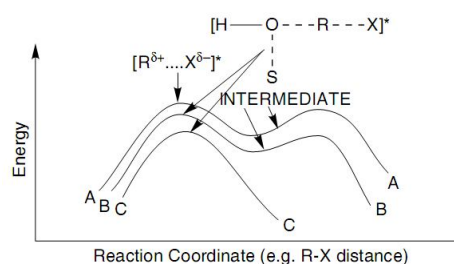
شکل ۳-۵. تشکیل کربوکاتیون از آمین‌های نوع اول

پیکربندی محصول جایگزینی هسته‌دوستی این دسته از ترکیبات به شدت به حلال وابسته است.



آزمون

در شکل زیر نمودارهای A، B و C به ترتیب از راست به چپ چه نوع مکانیزمهای جایگزینی هسته‌دوستی را نشان می‌دهند؟



الف) SN1-SN2 با جفت یون واسطه-SN2
 ب) SN2-SN2 با جفت یون واسطه-SN1
 ج) SN1-SN1 با جفت یون واسطه-SN2
 د) SN2-SN1 با جفت یون واسطه-SN2

کدام عبارت در مورد واکنش یون آزید با ۱-فنیل اتیل کلرید نادرست است؟
 الف) مثالی از یک جابجایی مزدوج است.
 ب) مقدار p مثبت بزرگی دارد.
 ج) سینتیک واکنش مرتبه‌ی اول است.
 د) سینتیک واکنش مرتبه‌ی دوم است.
 ه) بالایی از خصلت کربوکاتیونی است.

قدرت هسته‌دوستی کدامیک بیشتر است؟

الف) اتانول ب) آب ج) استیک اسید د) تری فلوئورو اتانول

اثرات ساختاری و حلال بر خاصیت هسته‌دوستی

فهرست موضوعی

- ✓ خاصیت هسته دوستی و اثرات حلال
- ✓ اثرات حلال پوشی بر خاصیت هسته دوستی
- ✓ اثرات گروه ترک کننده
- ✓ اثرات کششی و فضایی بر سرعت استخلاف و یونش
- ✓ اثرات مزدوج شدن بر واکنش پذیری

مفاهیم کلیدی:

- ۱- بسته به شرایط واکنش بین مکانیزم جایگزینی و حذف رقابت وجود دارد.
- ۲- حلال، قدرت پیوندها، نوع هسته دوست و... عواملی هستند که بر خاصیت هسته دوستی اثر دارد.

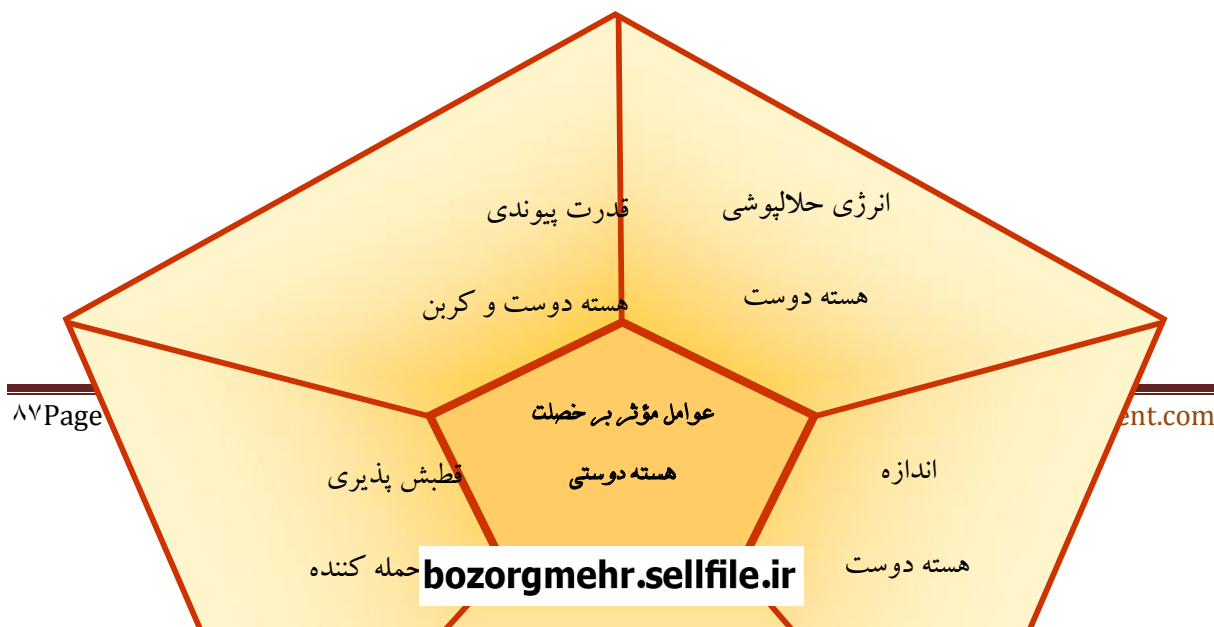
هدف های رفتاری

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می تواند:

- ۱- ترکیبات را بر حسب قدرت هسته دوستی و یا خصلت بازی مرتب کند.
- ۲- بر حسب شرایط واکنش، حذفی بودن مسیر واکنش یا جایگزینی بودن آن را بیان کند.
- ۳- تأثیر نوع حلال و قطبیت آن را بر واکنش و خصلت هسته دوستی توضیح دهد.
- ۴- تأثیر گروه ترک کننده در مکانیسم های مختلف واکنش جایگزینی را شرح دهد.
- ۵- ترتیب واکنش پذیری ترکیبات مختلف را بر اساس نوع گروه ترک کننده مشخص کند.
- ۶- اثر عوامل مختلف و استخلاف ها را در میزان واکنش پذیری و نوع مکانیزم توضیح داده و مثال مناسبی بیان کند.
- ۷- اثر استخلاف های مزدوج شونده را بر واکنش پذیری ترکیبات توضیح دهد.

✓ خاصیت هسته دوستی و اثرات حلال:

در مسیر واکنش های جانشینی هسته دوستی رقابت میان واکنش جانشینی و حذفی (حذف پروتون) نکته ی قابل توجهی است. خاصیت هسته دوستی در واکنش هایی که با مکانیزم S_N^2 پیش می روند مهمتر است، چون در ارزیابی سرعت واکنش هسته دوست هم مؤثر است.

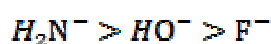


درمورد قدرت هسته دوستی چند نکته قابل توجه است:

۳۰- قدرت هسته دوستی لزوماً ارتباط مستقیمی با خاصیت بازی ندارد، مگر در صورت یکسان بودن اتم حمله کننده. به عنوان مثال برای هسته دوست‌هایی که اتم حمله کننده اکسیژن است، ترتیب بازی وهسته دوستی به این صورت است:



۳۱- خاصیت هسته دوستی در یک ردیف از جدول تناوبی از چپ به راست کاهش می‌یابد (به دلیل الکترونگاتیوی):



۳۲- خاصیت هسته دوستی در یک گروه از جدول تناوبی از بالا به پایین افزایش می‌یابد. علت این امر قطبش پذیری بیشتر وحلالپوشی ضعیفتر اتم‌های سنگینتر است.



۳۳- طبق مفهوم اسید و باز سخت و نرم (HSAB)، هسته دوست‌های نرم، الکترون دوست-های نرم را ترجیح می‌دهند.

✓ اثر حلال پوشی بر خاصیت هسته دوستی

هر قدر آنیون‌ها کمتر حلالپوشی شوند، خصلت هسته دوستی بیشتری از خود نشان خواهند داد. در حلال‌های ناپروتونی قطبی، واکنش‌های جایگزینی هسته دوستتیا سرعت بیشتری

انجام می‌شود. در حلال‌های پروتونی قطبی، آنیون‌های نرم خصلت هسته دوستی بیشتری دارند؛ در نتیجه ترتیب واکنش پذیری آنیون‌ها در حلال‌های متفاوت، متغیر است.

قدرت هسته دوستی در متانول: $N_3^- > I^- > CN^- > Br^- > Cl^-$

قدرت هسته دوستی در DMSO: $Cl^- > CN^- > N_3^- > I^- > Br^-$

حالت گذار S_N^2 در حلال قطبی ناپروتونی بیشتر از حلال‌های پروتون‌دار حلال پوشی می‌شود.

✓ اثرات گروه ترک کننده

گروه ترک کننده برای انجام واکنش جایگزینی هسته دوستی، همراه با زوج الکترون پیوند کووالانسی با اتم کربن خارج می‌شود. در نتیجه بین خصلت الکترون‌گاتیوی و قدرت ترک کنندگی ارتباط مستقیم وجود دارد. واکنش پذیری گروه‌های ترک کننده معمولاً به موازات خصلت الکترون کشندگی آن‌ها پیش می‌رود.

مکانیسم S_N^1 وابستگی و حساسیت بیشتری به پایداری گروه ترک کننده از خود نشان می‌دهد، چون این امر مستلزم گسستن پیوند ترک کننده با کربن است. اما در مکانیسم S_N^2 هسته دوست به شکسته شدن پیوند کربن - ترک کننده کمک می‌کند و گروه ترک کننده

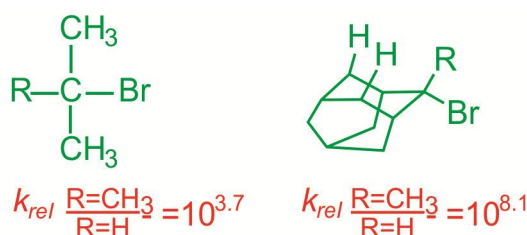
نقش کمتری دارد.

یک گروه ترک کننده ضعیف را با کئوردینه کردن توسط اسیدهای لوئیس می‌توان به یک گونه الکترون دوست واکنش پذیرتر تبدیل نمود.

✓ اثرات فضایی و کششی بر سرعت استخلاف و یونش

معمولاً در واکنش‌های جایگزینی هسته دوستی، با افزایش دافعه‌های فضایی در حالت گذار، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. البته در برخی موارد شاهد افزایش سرعت واکنش در اثر افزایش ممانعت فضایی استخلاف‌ها هستیم.

در مورد سوبستراهای پرازدحام، یونش از طریق تبدیل حالت پایه چهار وجهی به حالت گذار یون، باعث کاهش ازدحام فضایی می‌شود، ضمن این‌که با افزایش حجم استخلاف، کربوکاتیون حاصل پایدارتر می‌شود. لذا سرعت واکنش در حضور استخلاف حجیم‌تر افزایش می‌یابد. یک مثال و مقایسه مهم در زیر آورده شده است (شکل ۶-۳):



شکل ۶-۳: تأثیر استخلاف بر سرعت واکنش‌پذیری

کشش B: این اثر را که با افزایش اندازه گروه‌ها، سرعت واکنش جایگزینی هسته دوستی افزایش می‌یابد، کشش B (کشش پشتی^{۳۳}) می‌نامند.

✓ اثرات مزدوج شدن بر واکنش‌پذیری

کاتیون‌های بنزیلی و آلیلی به دلیل نامستقر شدن الکترون‌ها پایدارند. این گونه‌ها در هر دو نوع مکانیزم یونش (به دلیل پایداری کربوکاتیون) و جایگزینی مستقیم (به دلیل پایداری حالت گذار در اثر هم پوشانی اوربیتال نوع P) باعث افزایش سرعت واکنش می‌شوند. اما گروه‌های کربونیلی این گونه نیستند و تنها در مواردی که مکانیسم، جایگزینی مستقیم باشد، سرعت را تسریع می‌کنند. علت این امر نیز به اثرات الکترونی مرتبط است (شکل ۷-۳).

³³-B-strain(back strain)



شکل ۷-۳. نمایش برهمکنش الکترونی رزونانسی با گروه کربونیل در حالت گذار برای استخلافی که بار منفی را نامستقر می‌کند.

گروه‌های الکترون کشنده‌ای که قادر به مزدوج شدن π نباشند، واکنش پذیری را تسریع نمی‌کنند و سرعت جایگزینی S_N2 در کربن مجاور را کاهش می‌دهند.

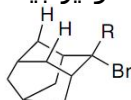
استخلاف کربونیلی بر واکنش‌هایی که دارای هسته دوست های قوی باشند، بیشتر اثر خواهد داشت.

آزمون :

۱. واکنش‌پذیری I^- در واکنش‌های جایگزینی هسته‌دوستی در کدام حلال بیشتر است؟
 (الف) متانول (ب) DMSO (ج) DMF (د) HMPA

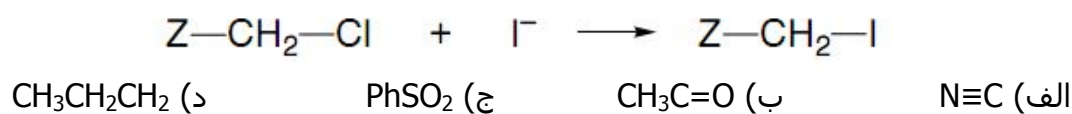
۲. در متانولیز متیل یدید، ثابت هسته دوستی (n) کدامیک بیشتر است؟
 (الف) Cl^- (ب) F^- (ج) Br^- (د) I^-

۳. در ترکیب زیر به ازای کدام R، سرعت استولیز بیشتر است؟



(الف) هیدروژن (ب) متیل (ج) ایزوپروپیل (د) t-بوتیل

۴. سرعت نسبی واکنش زیر برای کدام Z بیشتر است؟



مشارکت گروه مجاور

فهرست موضوعی

✓ مشارکت گروه مجاور

مفاهیم کلیدی:

استخلاف‌های هسته دوست در نزدیکی (یا در موقعیت مناسب) از مرکز جایگزینی بر سرعت واکنش تأثیر به سزایی دارد.

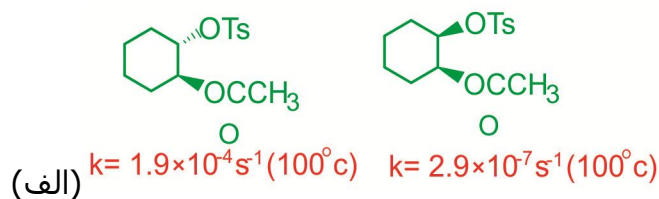
هدف‌های رفتاری:

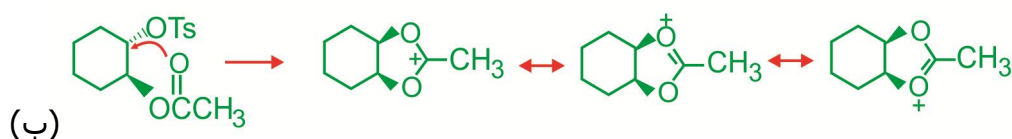
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- مشارکت گروه مجاور را تعریف کند و اثر آن را بر واکنش پذیری واکنش جانشینی با مثال توضیح دهد.
- ۲- چگونگی کنترل شیمی فضایی توسط گروه مجاور را با ذکر یک مثال توضیح دهد.

✓ مشارکت گروه مجاور

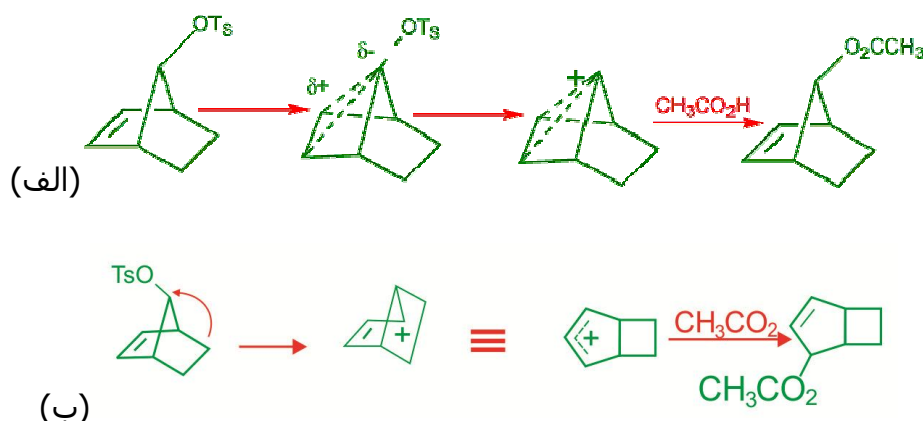
مشارکت گروه مجاور: تأثیر گذاری استخلاف‌های نزدیک به موقعیت جایگزینی در سرعت و شیمی فضایی واکنش (شکل ۳-۸)





شکل ۸-۳. تأثیر استخلاف استات در کربن مجاور مرکز جایگزینی بر شیمی فضایی واکنش جانشینی (الف) و علت این رخداد (ب)

الکترون‌های π پیوند های دوگانه کربن-کربن می‌توانند به عنوان گروه مجاور در واکنش جایگزینی هسته دوستی مشارکت کرده و تأثیر گذارند (شکل ۹-۳). در اثر این مشارکت مرحله یونش راحت‌تر انجام شده و کربوکاتیون پایدارتری تشکیل می‌شود. نکته قابل توجه این است که در ترکیبات حلقوی و به ویژه بی سیکلو، موقعیت فضایی گروه مجاور هم در اثر گذاری آن تأثیر دارد.



شکل ۹-۳. تأثیر گروه آلکنی بر شیمی فضایی محصول در ترکیبات بی سیکلو (الف) آنتی-۷-نوربورنیل توسیلات و (ب) سین-۷-نوربورنیل توسیلات

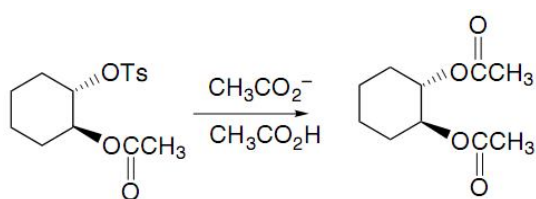
گروه‌های آروماتیک هم در مجاورت مرکز واکنش جایگزینی هسته دوستی به عنوان گروه مجاور در تسریع واکنش و شیمی فضایی محصول مشارکت می‌کنند. میزان تأثیرگذاری و مشارکت گروه آریل به استخلاف‌های روی حلقه بستگی شدید دارد. میزان مشارکت در این گونه‌ها را معمولاً از طریق مقایسه سرعت جابه‌جایی مستقیم، k_s ، با سرعت حلال پوشی کمک شده با آریل، k_A ، اندازه گیری می‌کنند.

چنانچه گروه آریلی دارای استخلاف‌های الکترون کشنده باشد، حلقه آریل به طور مؤثر مشارکت نمی‌کند.

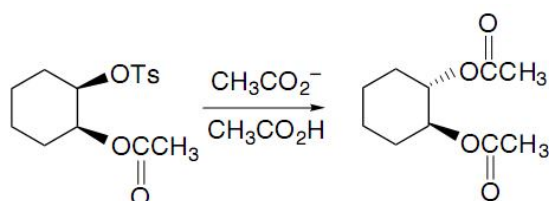
آزمون SCO۳

۱. سرعت نسبی حلال کافت کدام کلرو الکل بیشتر است؟
 الف) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ب) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ج) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ د) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$

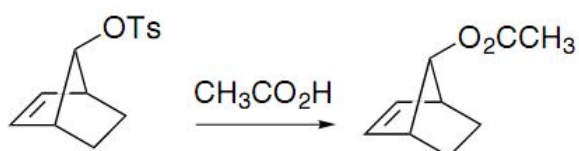
۲. محصول استولیز کدام ترکیب درست آورده نشده است؟
 الف)



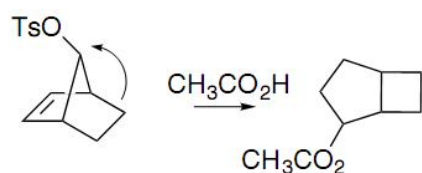
(ب)



(ج)



(د)



کربوکانیون‌ها

فهرست موضوعی

- ✓ ساختار و پایداری کربوکاتیون‌ها
- ✓ مشاهده مستقیم کربوکاتیون‌ها
- ✓ واکنش‌های رقابتی کربوکاتیون‌ها
- ✓ مکانیزم نوآرایی کربوکاتیون‌ها
- ✓ کاتیون نوروبورنیل و سایر کربوکاتیون‌های غیرکلاسیک

مفاهیم کلیدی

- ۱- مراکز کربنی دارای اوربیتال خالی (بار مثبت) یک دسته از حدواسط‌های فعال هستند که به نام کربوکاتیون معروفند.
- ۲- نوآرایی یکی از مهم‌ترین عوامل در مسیر واکنش‌هایی است که حدواسط آن‌ها کربوکاتیون است.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- صورتبندی صحیح کربوکاتیون‌ها را ترسیم کند.
- ۲- کربوکاتیون‌های مختلف را براساس پایداری در شرایط واکنش مرتب نماید.
- ۳- عوامل مهم و مؤثر بر پایداری کربوکاتیون‌ها را ذکر کند.
- ۴- روش‌های مناسب تشخیص تشکیل کربوکاتیون در واکنش‌های جانشینی را نام ببرد.
- ۵- واکنش‌های رقابتی در کربوکاتیون‌ها را نام ببرد.
- ۶- بسته به شرایط واکنش مسیر درست پیشرفت واکنش و محصول اصلی را بنویسد.
- ۷- مکانیزم‌های مهم نوآرایی در کربوکاتیون‌ها را ذکر کند.
- ۸- تفاوت کربوکاتیون‌های کلاسیک و غیرکلاسیک را ذکر کند.
- ۹- ساختار یک کربوکاتیون غیرکلاسیک را رسم کند.

✓ ساختار و پایداری کربوکاتیون‌ها

در مکانیسم S_N1 حالت گذار، کربوکاتیون سه کنوردینه است. تشکیل کربوکاتیون در مرحله تعیین کننده سرعت رخ می‌دهد. لذا سرعت تشکیل پایدار آن حایز اهمیت است. در صورت پایدار بودن کربوکاتیون، روش معمول تعیین میزان تشکیل آن از ترکیب الکلی آن درمحلول اسیدی است.



در حالت کلی استخلاف‌های کشنده منجر به ناپایداری کربوکاتیون و برعکس استخلاف-هایالکترون دهنده منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند.



چند نکته مهم در مورد پایداری کربوکاتیون:

۳۴- استخلاف‌های سیکروپروپیل به دلیل برهم کنش اوربیتال‌های پیوندی سیکلوپروپیل با اوربیتال P خالی کربن منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند (صورتبندی نیمسازي ارجح است).

۳۵- پایداری کربوکاتیون‌ها را معمولاً برحسب هیدرید خواهی (ΔG) بیان می‌کنند.

۳۶- با افزایش استخلاف‌های آلکیلی به دلیل فوق مزدوج شدن، کربوکاتیون پایدارتر می‌شود.

۳۷- فوق مزدوج شدن در کربوکاتیون، از طریق جداشدن پروتون، مشابه واکنش حذفی منجر به پایداری می‌شود.

۳۸- حضور استخلاف‌های داری هترواتم با زوج الکترون ناپیوندی در اتم‌های مجاور کربوکاتیون را پایدار می‌کند؛ علت این پایداری رسیدن به قاعده هشت‌تایی است.

۳۹- اثر رزونانسی برای استخلاف‌هایی که مستقیماً روی کربن کربوکاتیونی قرار دارند، بسیار قوی است.

۴۰- استخلاف‌های هالوژنی در اثر خصلت دهندگی رزونانسی به کمک زوج الکترون‌های ناپیوندی، کربوکاتیون را پایدار می‌کنند.

۴۱- گروه‌های الکترون کشنده متصل به مرکز کربوکاتیون منجر به ناپایداری آن می‌شوند.

۴۲- گروه تری فلوئورومتیل به علت قدرت کشندگی بسیار بالا منجر به ناپایداری کربوکاتیون می‌شود.

۴۳- گروه‌های سیانو و فرمیل به علت دهندگی π ، منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند.

۴۴- کربوکاتیون سرپل تنها در ساختارهای انعطاف پذیر ایجاد می‌شود.

۴۵- با افزایش خصلت S اوربیتال مرکز کربوکاتیون، الکترون‌گاتیوی بالاتر می‌رود. در نتیجه کربوکاتیون‌های آلکنیلی با هیبرید SP پر انرژی‌تر از کربوکاتیون‌هایی با مرکز SP^2 هستند.

۴۶- کاتیون فنیل به دلیل هیدرید خواهی بسیار بالا ناپایدار است (علت این امر از بین رفتن آروماتیسیتی است).

✓ مشاهده مستقیم کربوکاتیون‌ها

جهت مطالعات ساختاری کربوکاتیون‌ها برای اولین بار در دهه ۱۹۶۰ در محیط «سوپر اسید» موفق به مشاهده طیف NMR آن شدند (سوپر اسید محیطی است که قدرت پروتون-دارکنندگی بسیار بالا و خاصیت هسته دوستی ناچیز باشد. نظیر $FSO_3H - SbF_5 - SO_3$).

یون‌های تشکیل شده در این محیط تا رسیدن به پایدارترین کربوکاتیون از نظر ترمودینامیکی، ایزومری می‌شوند. علت این امر خاصیت هسته دوستی بسیار پایین سیستم حلال است. چند دسته از این نوع واکنش‌ها و مثال‌هایی از آن‌ها عبارتند از:

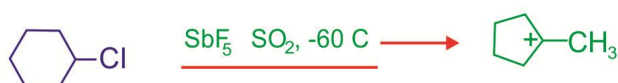
الف) الکل‌ها در $FSO_3H - SbF_5 - SO_2$



ب) آلکیل هالیدها در SbF_5



ج) سیستم‌های سیکلوپنتیل و سیکلو هگزیل



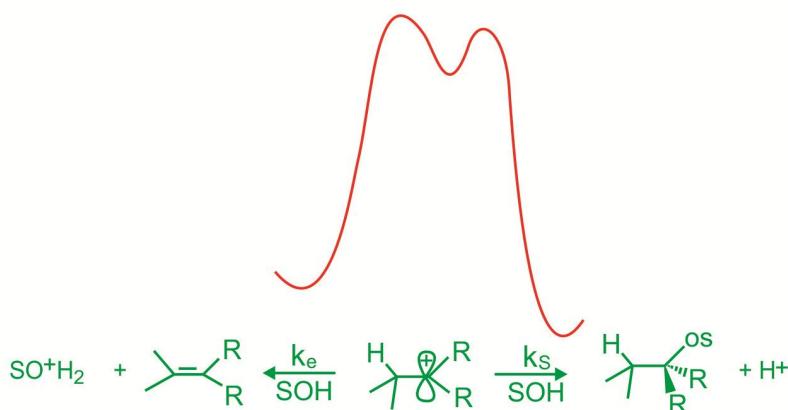
د) سیستم‌های بی سیکلواکتیل در $SbF_5 - SO_2ClF$



کربوکاتیون را می توان با کریستالوگرافی اشعه X هم بررسی نمود.

✓ واکنش های رقابتی کربوکاتیون ها

در مکانیسم S_N2 تنها در صورتی که چند هسته دوست در محیط وجود داشته باشد، مخلوطی از محصولات خواهیم داشت. اما در مکانیسم S_N1 به غیر از نوآرایی، احتمال رخداد واکنش حذفی هم وجود دارد. شرایط واکنش، تعیین کننده تمایل واکنش به یکی از دو مسیر خواهد بود. در شکل (۳-۱۰) همانطور که می بینید کربوکاتیون دارای انرژی بالایی است و سد انرژی دو مسیر حذفی و جانشینی توسط حلال، اختلاف کمی با هم دارند. البته فرآیند جایگزینی سد ذاتی کوچکتری دارد. شاید علت این باشد که فرآیند حذف دارای یک مؤلفه شکستگی پیوند است، در حالی که در جایگزینی نیاز به تشکیل پیوند است.



شکل ۳-۱۰. نمودار انرژی واکنش رقابتی بین حذف و جایگزینی توسط حلال

در شرایط حلالپوشی، کربوکاتیون های 3° و بنزیلی 2° واکنش جایگزینی را ترجیح می دهند.

✓ مکانیسم نوآرایی کربوکاتیونی

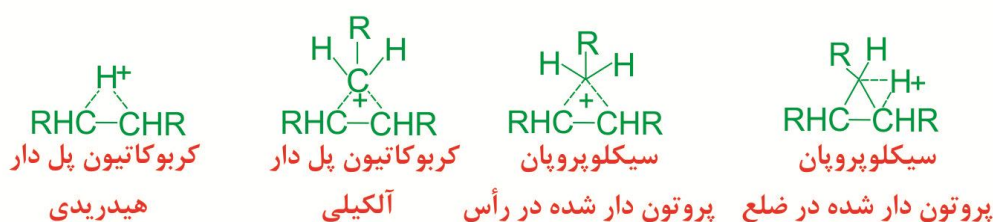
مکانیسم، علت تشکیل محصولات مختلف در واکنش جایگزینی را توضیح میدهد.

نوآرایی: جابه جایی یک یا چند گروه آلکیل، وینیل، آریل یا هیدرید در کربوکاتیون، برای رسیدن به ترکیب پایدارتر است.

جابجاي آلکیل و هیدرید، دو نوع متداول نوآرایی‌های ۱ و ۲ هستند.

- ۴۷- در نوآرایی انرژی فعال‌سازی نقش زیادی ندارد.
 ۴۸- نوآرایی از کاتیون پایدار به ناپایدار غیر ممکن نیست.
 ۴۹- احتمال تشکیل کربوکاتیون نوع اول در اثر نوآرایی بسیار کم است.

حالت گذار برای جابه جایی هیدرید یا آلکیل از طریق ساختارهای پل‌دار آلکنیلی (به فرم سیکلوپروپان) رخ می‌دهد. این حالت گذار شامل یک پیوند سه مرکزی – دو الکترونیاست (شکل ۳-۱۱) که از طریق روش‌های محاسباتی و طیف NMR و مطالعات اوربیتال مولکولی قابل توجیه هستند.



شکل ۳-۱۱. حالت گذار برای نوآرایی

بخش مهمی از واکنش‌های نوآرایی کربوکاتیون از طریق مشارکت حلال انجام می‌شود.

ممکن است نوآرایی از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد، اما از نظر انرژی فعال‌سازی این‌گونه نباشد، نظیر تشکیل متیل سیکلوپنتیل از کاتیون سیکلوپنتیل. انرژی فعال‌سازی برای این واکنش نوآرایی در فاز گازی $1 \pm 7/4 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ اندازه‌گیری شده است.

در ترکیبات شاخه‌دار معمولاً گروه‌های آریل و آلکیل ترجیح می‌دهند به سمت گروه آلکیل شاخه‌دار مهاجرت کنند. در این موارد چون سد انرژی بالایی نیاز نیست، گزینش پذیری بالایی نخواهیم داشت.

دو عامل فضا شیمیایی و کشش بر روند مهاجرت تأثیر دارند.

✓ کاتیون نور بورنیل و سایر کربوکاتیون‌های غیرکلاسیک

یون‌های غیرکلاسیک: ساختارهای پل‌دار شامل نامستقر شدن الکترون‌های S و تشکیل پیوندهای سه مرکزی- دو الکترونی.

ساختار یون‌های غیر کلاسیک جهت تفسیر کاتیون نوربورنیل است. از آنجا که هر دو ایزومر اگزو و اندو-۲- نوربورنیل توسیلات یک محصول اگزو -۲- نوربورنیل استات می‌دهند، قاعدتاً باید از یک حد واسط تشکیل شده باشند که این حدواسط خود ناکایرال است و دارای یک صفحه تقارن است. از طرفی توجیه دیگری برای این رخداد بر اساس سرعت سریع تبدیل زیر ارائه شده است. طبق این توجیه، مهاجرت سریع منجر به حمله ترجیحی هسته دوست از سمت اگزو می‌شود (شکل ۳-۱۲).



شکل ۳-۱۲. ساختارهای کربوکاتیون غیرکلاسیک نوربورنیل

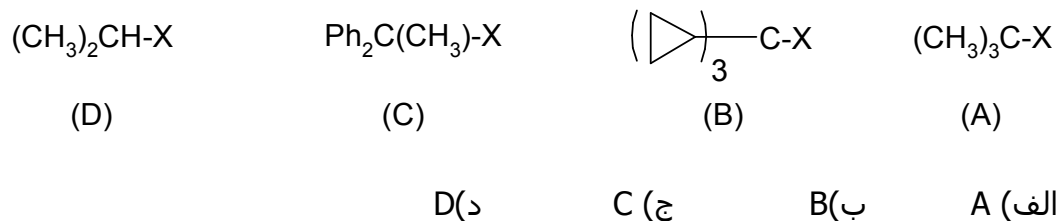
مطالعات طیف های $^{13}\text{C-NMR}$ بیانگر کاتیون با ماهیت ۵ کئوردینه‌ای ساختار یون پل‌دار است. در مورد رابطه حلال‌پوشی و ساختار ترکیب لازم است به مشارکت حلال در حالت گذار و ماهیت حلال‌پوشی واسطه کاتیونی توجه شود. برای بررسی خصوصیات حلال‌پوشی، از دو محیط تری فلئورو استیک اسید و استیک اسید استفاده می‌شود. واکنش پذیری گونه‌ها را در این حلال‌ها مطالعه می‌کنند.

- ۵۰- در ایزومر اندو حساسیت به حلال بیشتر است.
- ۵۱- در حالت گذار برای حلال‌پوشی، ایزومر اگزو، پخش بار بیشتری داشته و با ساختار پل-دار سازگار است.
- ۵۲- مشارکت در فرآیند یونش برای ایزومر اگزو بیشتر است.
- ۵۳- در برخی ترکیبات نظیر کاتیون نوربورنیل، ساختار پل‌دار پایدارترین ساختار است.
- ۵۴- کاتیون 3^+ از یون‌های پل‌دار مربوطه پایدارتر است در نتیجه ساختار کلاسیک دارد.
- ۵۵- ساختارهای پل‌دار در مواردی که پیوند تحت کشش بتواند در تشکیل پل شرکت کند یا حلال‌پوشی بار مثبت با مشکل مواجه باشد، رخ می‌دهد.

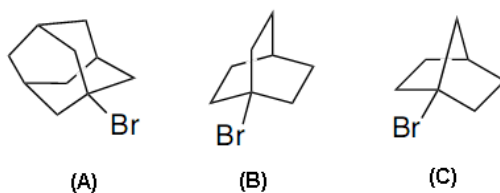
۵۶- در محیط‌های سوپر اسیدی و فاز گازی به دلیل حلال پوشی ضعیف، ساختار پل‌دار ارجح است.

آزمون :

۱. مقدار ΔH یونش کدام ترکیب منفی‌تر است؟

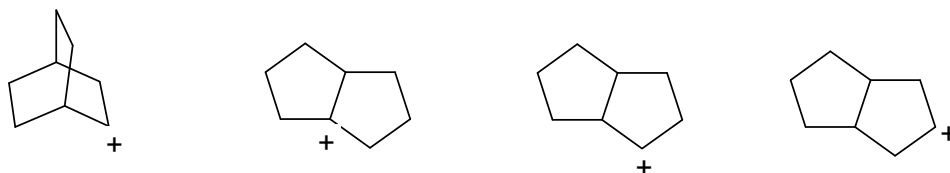
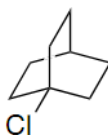


۲. ترتیب سرعت نسبی حلال‌کافت ترکیبات زیر چگونه است؟



الف) $A > B > C$ ب) $C > B > A$ ج) $B > A > C$ د) $C > A > B$

۳. کاتیون حاصل از ترکیب زیر در محیط سوپر اسید کدام است؟





(ج)

(ب)

(الف)

(د)

کربوکانیون‌ها

فهرست موضوعی

- ✓ ساختار و پایداری کربوکاتیون‌ها
- ✓ مشاهده مستقیم کربوکاتیون‌ها
- ✓ واکنش‌های رقابتی کربوکاتیون‌ها
- ✓ مکانیزم نوآرایی کربوکاتیون‌ها
- ✓ کاتیون نوروبورنیل و سایر کربوکاتیون‌های غیرکلاسیک

مفاهیم کلیدی

- ۳- مراکز کربنی دارای اوربیتال خالی (بار مثبت) یک دسته از حدواسط‌های فعال هستند که به نام کربوکاتیون معروفند.
- ۴- نوآرایی یکی از مهم‌ترین عوامل در مسیر واکنش‌هایی است که حدواسط آن‌ها کربوکاتیون است.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱۰- صورتبندی صحیح کربوکاتیون‌ها را ترسیم کند.
- ۱۱- کربوکاتیون‌های مختلف را براساس پایداری در شرایط واکنش مرتب نماید.
- ۱۲- عوامل مهم و مؤثر بر پایداری کربوکاتیون‌ها را ذکر کند.
- ۱۳- روش‌های مناسب تشخیص تشکیل کربوکاتیون در واکنش‌های جانشینی را نام ببرد.
- ۱۴- واکنش‌های رقابتی در کربوکاتیون‌ها را نام ببرد.
- ۱۵- بسته به شرایط واکنش مسیر درست پیشرفت واکنش و محصول اصلی را بنویسد.
- ۱۶- مکانیزم‌های مهم نوآرایی در کربوکاتیون‌ها را ذکر کند.
- ۱۷- تفاوت کربوکاتیون‌های کلاسیک و غیرکلاسیک را ذکر کند.
- ۱۸- ساختار یک کربوکاتیون غیرکلاسیک را رسم کند.

✓ ساختار و پایداری کربوکاتیون‌ها

در مکانیسم S_N1 حالت گذار، کربوکاتیون سه کئوردینه است. تشکیل کربوکاتیون در مرحله تعیین کننده سرعت رخ می‌دهد. لذا سرعت تشکیل پایداری آن حایز اهمیت است. در صورت پایدار بودن کربوکاتیون، روش معمول تعیین میزان تشکیل آن از ترکیب الکلی آن درمحلول اسیدی است.



در حالت کلی استخلاف‌های کشنده منجر به ناپایداری کربوکاتیون و برعکس استخلاف-های الکترون دهنده منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند.



چند نکته مهم در مورد پایداری کربوکاتیون:

۵۷- استخلاف‌های سیکروپروپیل به دلیل برهم کنش اوربیتال‌های پیوندی سیکلوپروپیل با اوربیتال P خالی کربن منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند (صورتبندی نیمساز ارجح است).

۵۸- پایداری کربوکاتیون‌ها را معمولاً برحسب هیدرید خواهی (ΔG) بیان می‌کنند.

۵۹- با افزایش استخلاف‌های آلکیلی به دلیل فوق مزدوج شدن، کربوکاتیون پایدارتر می‌شود.

۶۰- فوق مزدوج شدن در کربوکاتیون، از طریق جداشدن پروتون، مشابه واکنش حذفی منجر به پایداری می‌شود.

۶۱- حضور استخلاف‌های داری هترواتم با زوج الکترون ناپیوندی در اتم‌های مجاور کربوکاتیون را پایدار می‌کند؛ علت این پایداری رسیدن به قاعده هشت‌تایی است.

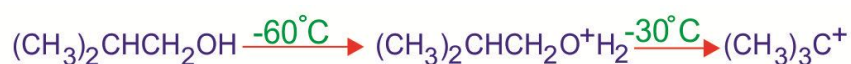
- ۶۲- اثر رزونانسی برای استخلافهایی که مستقیماً روی کربن کربوکاتیونی قرار دارند، بسیار قوی است.
- ۶۳- استخلاف‌های هالوژنی در اثر خصلت دهندگی رزونانسی به کمک زوج الکترون‌های ناپیوندی، کربوکاتیون را پایدار می‌کنند.
- ۶۴- گروه‌های الکترون کشنده متصل به مرکز کربوکاتیون منجر به ناپایداری آن می‌شوند.
- ۶۵- گروه تری فلوئورومتیل به علت قدرت کشندگی بسیار بالا منجر به ناپایداری کربوکاتیون می‌شود.
- ۶۶- گروه‌های سیانو و فرمیل به علت دهندگی π ، منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند.
- ۶۷- کربوکاتیون سرپل تنها در ساختارهای انعطاف پذیر ایجاد می‌شود.
- ۶۸- با افزایش خصلت S اوربیتال مرکز کربوکاتیون، الکترون‌گاتیوی بالاتر می‌رود. در نتیجه کربوکاتیون‌های آلکنیلی با هیبرید SP پر انرژی‌تر از کربوکاتیون‌هایی با مرکز SP^2 هستند.
- ۶۹- کاتیون فنیل به دلیل هیدرید خواهی بسیار بالا ناپایدار است (علت این امر از بین رفتن آروماتیسیته است).

✓ مشاهده مستقیم کربوکاتیون‌ها

جهت مطالعات ساختاری کربوکاتیون‌ها برای اولین بار در دهه ۱۹۶۰ در محیط «سوپر اسید» موفق به مشاهده طیف NMR آن شدند (سوپر اسید محیطی است که قدرت پروتون-دارکنندگی بسیار بالا و خاصیت هسته دوستی ناچیز باشد. نظیر $FSO_3H - SbF_5 - SO_3$).

یون‌های تشکیل شده در این محیط تا رسیدن به پایدارترین کربوکاتیون از نظر ترمودینامیکی، ایزومری می‌شوند. علت این امر خاصیت هسته دوستی بسیار پایین سیستم حلال است. چند دسته از این نوع واکنش‌ها و مثال‌هایی از آن‌ها عبارتند از:

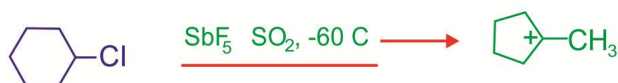
الف) الکل‌ها در $FSO_3H - SbF_5 - SO_2$



ب) آلکیل هالیدها در SbF_5



ج) سیستم‌های سیکلوپنتیل و سیکلو هگزیل



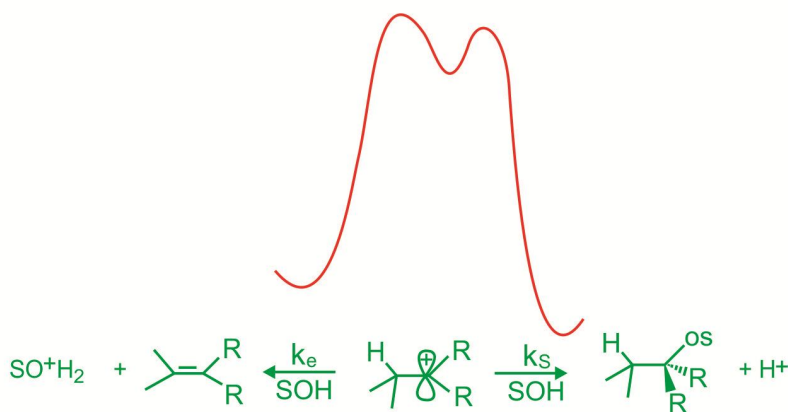
د) سیستم‌های بی سیکلواکتیل در $SbF_5 - SO_2ClF$



کربوکاتیون را می توان با کریستالوگرافی اشعه X هم بررسی نمود.

✓ واکنش‌های رقابتی کربوکاتیون‌ها

در مکانیسم S_N2 تنها در صورتی که چند هسته دوست در محیط وجود داشته باشد، مخلوطی از محصولات خواهیم داشت. اما در مکانیسم S_N1 به غیر از نوآرایی، احتمال رخداد واکنش حذفی هم وجود دارد. شرایط واکنش، تعیین کننده تمایل واکنش به یکی از دو مسیر خواهد بود. در شکل (۳-۱۰) همانطور که می‌بینید کربوکاتیون دارای انرژی بالایی است و سد انرژی دو مسیر حذفی و جانشینی توسط حلال، اختلاف کمی با هم دارند. البته فرآیند جایگزینی سد ذاتی کوچکتری دارد. شاید علت این باشد که فرآیند حذف دارای یک مؤلفه شکستگی پیوند است، در حالی که در جایگزینی نیاز به تشکیل پیوند است.



شکل ۳-۱۰. نمودار انرژی واکنش رقابتی بین حذف و جایگزینی توسط حلال

در شرایط حلالپوشی، کربوکاتیون‌های 3° و بنزیلی 2° واکنش جایگزینی را ترجیح می‌دهند.

✓ مکانیزم نوآرایی کربوکاتیونی

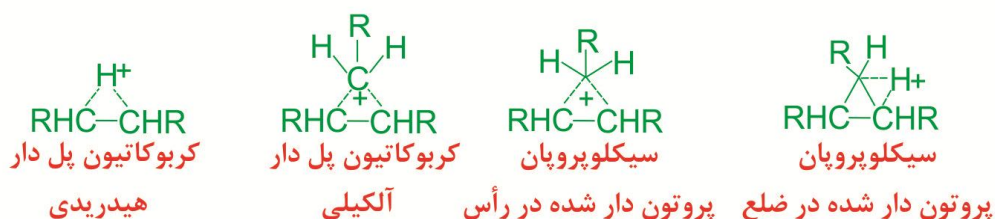
مکانیزم، علت تشکیل محصولات مختلف در واکنش جایگزینی را توضیح می‌دهد.

نوآرایی: جابه جایی یک یا چند گروه آلکیل، وینیل، آریل یا هیدرید در کربوکاتیون، برای رسیدن به ترکیب پایدارتر است.

جابجاي آلکیل و هیدرید، دو نوع متداول نوآرایی‌های ۱ و ۲ هستند.

- ۷۰ در نوآرایی انرژی فعال‌سازی نقش زیادی ندارد.
- ۷۱ نوآرایی از کاتیون پایدار به ناپایدار غیر ممکن نیست.
- ۷۲ احتمال تشکیل کربوکاتیون نوع اول در اثر نوآرایی بسیار کم است.

حالت گذار برای جابه جایی هیدرید یا آلکیل از طریق ساختارهای پل‌دار آلکنیلی (به فرم سیکلوپروپان) رخ می‌دهد. این حالت گذار شامل یک پیوند سه مرکزی – دو الکترونیاست (شکل ۳-۱۱) که از طریق روش‌های محاسباتی و طیف NMR و مطالعات اوربیتال مولکولی قابل توجیه هستند.



شکل ۳-۱۱. حالت گذار برای نوآرایی

بخش مهمی از واکنش‌های نوآرایی کربوکاتیون از طریق مشارکت حلال انجام می‌شود.

ممکن است نوآرایی از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد، اما از نظر انرژی فعال‌سازی این‌گونه نباشد، نظیر تشکیل متیل سیکلوپنتیل از کاتیون سیکلوهگزیل. انرژی فعال‌سازی برای این واکنش نوآرایی در فاز گازی $1 \pm 7/4 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ اندازه‌گیری شده است.

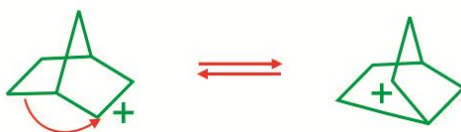
در ترکیبات شاخه‌دار معمولاً گروه‌های آریل و آلکیل ترجیح می‌دهند به سمت گروه آلکیل شاخه‌دار مهاجرت کنند. در این موارد چون سد انرژی بالایی نیاز نیست، گزینش پذیری بالایی نخواهیم داشت.

دو عامل فضا شیمیایی و کشش بر روند مهاجرت تأثیر دارند.

✓ کاتیون نور بورنیل و سایر کربوکاتیون‌های غیرکلاسیک

یون‌های غیرکلاسیک: ساختارهای پل‌دار شامل نامستقر شدن الکترون‌های π و تشکیل پیوندهای سه مرکزی- دو الکترونی.

ساختار یون‌های غیر کلاسیک جهت تفسیر کاتیون نوربورنیل است. از آنجا که هر دو ایزومر اگزو و اندو-۲- نوربورنیل توسیلات یک محصول اگزو -۲- نوربورنیل استات می‌دهند، قاعدتاً باید از یک حد واسط تشکیل شده باشند که این حدواسط خود ناکایرال است و دارای یک صفحه تقارن است. از طرفی توجیه دیگری برای این رخداد بر اساس سرعت سریع تبدیل زیر ارائه شده است. طبق این توجیه، مهاجرت سریع منجر به حمله ترجیحی هسته دوست از سمت اگزو می‌شود (شکل ۲-۱۲).



شکل ۲-۱۲. ساختارهای کربوکاتیون غیرکلاسیک نوربورنیل

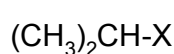
مطالعات طیف های ^{13}C NMR بیانگر کاتیون با ماهیت ۵ کئوردینه‌ای ساختار یون پل‌دار است.

در مورد رابطه حلال‌پوشی و ساختار ترکیب لازم است به مشارکت حلال در حالت گذار و ماهیت حلال‌پوشی واسطه کاتیونی توجه شود. برای بررسی خصوصیات حلال‌پوشی، از دو محیط تری فلئورو استیک اسید و استیک اسید استفاده می‌شود. واکنش پذیری گونه‌ها را در این حلال‌ها مطالعه می‌کنند.

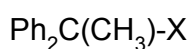
- ۷۳- در ایزومر اندو حساسیت به حلال بیشتر است.
- ۷۴- در حالت گذار برای حلال‌پوشی، ایزومر اگزو، پخش بار بیشتری داشته و با ساختار پل-دار سازگار است.
- ۷۵- مشارکت در فرآیند یونش برای ایزومر اگزو بیشتر است.
- ۷۶- در برخی ترکیبات نظیر کاتیون نوبورنیل، ساختار پل‌دار پایدارترین ساختار است.
- ۷۷- کاتیون 3° از یون‌های پل‌دار مربوطه پایدارتر است در نتیجه ساختار کلاسیک دارد.
- ۷۸- ساختارهای پل‌دار در مواردی که پیوند تحت کشش بتواند در تشکیل پل شرکت کند یا حلال‌پوشی بار مثبت با مشکل مواجه باشد، رخ می‌دهد.
- ۷۹- در محیط‌های سوپر اسیدی و فاز گازی به دلیل حلال پوشی ضعیف، ساختار پل‌دار ارجح است.

آزمون :

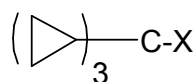
۴. مقدار ΔH یونش کدام ترکیب منفی‌تر است؟



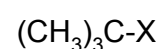
(D)



(C)



(B)



(A)

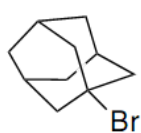
D(د)

C(ج)

B(ب)

A(الف)

۵. ترتیب سرعت نسبی حلال‌کافت ترکیبات زیر چگونه است؟



(A)



(B)



(C)

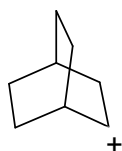
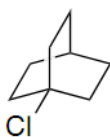
C>A>B (د)

B>A>C (ج)

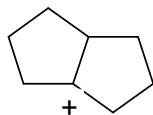
C>B>A (ب)

A>B>C (الف)

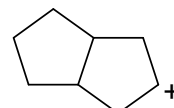
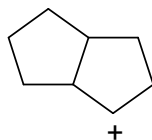
۶. کاتیون حاصل از ترکیب زیر در محیط سوپر اسید کدام است؟



(ج)



(ب)



(الف)

(د)

افزایش هیدروژن هالیدها به آلکنها

فهرست موضوعی:

• افزایش هیدروژن هالیدها به آلکنها

مفاهیم کلیدی:

- ۱- افزایش قطبی به آلکنها به صورت سین یا آنتی انجام می‌شود.
- ۲- حدواسط واکنش افزایش الکترون دوستی به آلکنها بسته به شرایط از حدواسط حلقوی یا کربوکاتیونی عبور می‌کند.
- ۳- افزایش هیدروژن هالید به آلکن طبق قاعده مارکونیکوف پیش می‌رود.

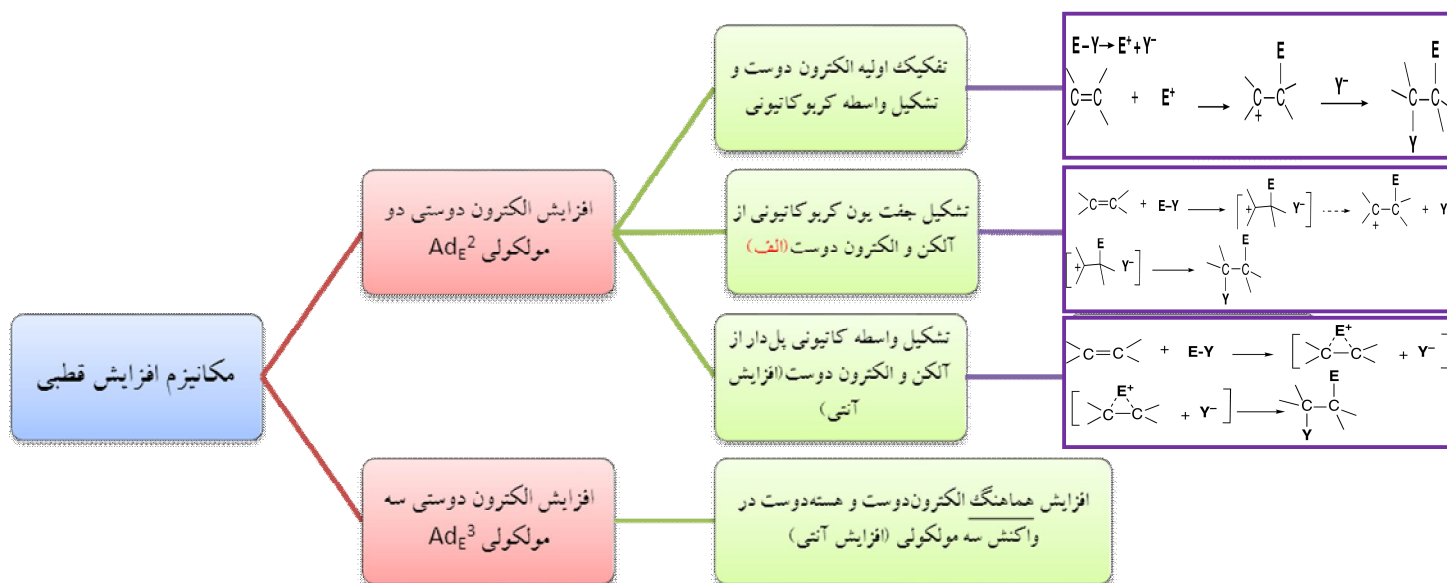
اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- مکانیزم‌های اصلی واکنش‌های افزایشی را نام برده و به طور شماتیک آن‌ها را ترسیم کند.
- ۲- مثال‌هایی از افزایش هیدروژن هالیدها به آلکن‌های گوناگون ذکر کند.

✓ افزایش هیدروژن هالیدها به آلکن‌ها

در دید کلی واکنش‌های افزایشی و حذفی عکس یکدیگرند و در بسیاری از موارد مکانیسم نزدیکی بین آن‌ها برقرار است. بنابراین طبق اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی، هر دو واکنش دارای حدواسطو ساختار گذار مشابه خواهند بود. در این گونه واکنش‌ها شرایط موجود تعیین کننده جهت واکنش خواهد بود.



الف: این مکانیسم در صورتی رخ می‌دهد که کربوکاتیون پایدار باشد و E^+ نتواند به راحتی پل پایدار تشکیل دهد.

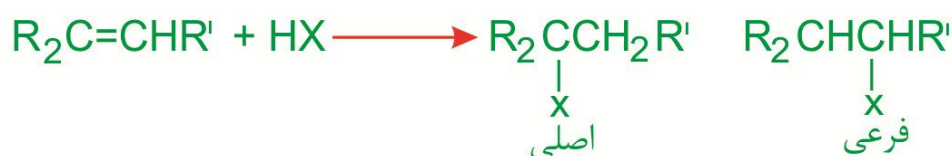
شکل ۴-۱: نمودار تقسیم بندی مکانیزم افزایش قطبی

در مکانیزم افزایش قطبی (شکل ۴-۱):

- همه این مکانیزم‌ها شامل برهمکنش الکترون دوستی به پیوند π آلکن هستند.

- ماهیت واکنشگر الکترون دوست و پایداری نسبی واسطه‌ها تعیین کننده نوع مکانیسم است.
 - واسطه پل دار^{۳۴} با نرم‌تر شدن الکترون دوست (قطبش پذیری بیشتر) اهمیت بیشتری پیدا می‌کند (مانند یون‌های هالونیم پل‌دار).
 - واسطه‌های پل‌دار برای الکترون دوست‌های گوگردی و سلنیمی هم اهمیت دارند.
 - در همه مکانیسم‌ها جهت‌گزینی (جهت افزایش) اهمیت دارد.
- مسیرهای واکنش افزایش هیدروژن هالیدها به آلکن‌ها:

الف) افزایش هیدروژن هالید به آلکن طبق قاعده مارکونیکوف از طریق تشکیل کربوکاتیون پایدارتر (شرایط: استفاده از آلکن و حلال با خلوص بالا، جلوگیری از ورود نور، افزایش بازدارنده‌های رادیکال آزاد)



شکل ۴-۲: شمای افزایش HX طبق قاعده مارکونیکوف

ب) افزایش هیدروژن هالید به آلکن برخلاف قاعده مارکونیکوف از طریق تشکیل رادیکال آزاد (شرایط: در اثر نور یا حضور ناخالصی پراکسیدی)

نکات مهم واکنش:

- جزئیات مکانیسمی و فضاشیمیایی این واکنش به ساختار واکنش دهنده-ها بستگی دارد.
- ترتیب واکنش پذیری هیدروژن هالیدها $HI > HBr > HCl$

^{۳۴}Bridged intermediate

- منابع مایع هیدروژن هالید که در این واکنش قابل استفاده‌اند، عبارتند از:
 $(CH_3)_3SiI$, $(CH_3)_3SiBr$, $(CH_3)_3SiCl$, $(COCl)_2$, $SOCl_2$
- طبق مطالعات سینتیکی واکنش مرتبه سوم است:
- $\text{سرعت} = K[\text{alkene}][HX]^2$
- شیمی فضایی غالب در افزایش هیدروژن هالیدها به آلکن‌های نامزدوج آنتی است.
- دما و حلال دو عامل مهم تعیین کننده شیمی فضایی این دسته از واکنش‌ها هستند.
- برای مثال، افزایش هیدروژن کلرید به ۲,۱-دی متیل سیکلوهگزن در اتر و در دمای اتاق به صورت آنتی است. در حالی که در دمای $78^\circ C$ ، افزایش به صورت سین خواهد بود.
- در صورت مزدوج شدن پیوند دوگانه به گروه‌های دیگر، احتمال افزایش به صورت سین بالاتر می‌رود. چون در این شرایط، در جفت یون تشکیل شده از پروتون‌دار شدن آلکن، سریعتر از تغییر جهت رخ می‌دهد. چون یون پروتون و هالید در یک طرف مولکول هستند.
- در صورت انجام واکنش در حلال‌های هسته‌دوست، حلال با یون هالید رقابت می‌کند. درصد هر یک از محصولات به میزان خصلت هسته‌دوستی نسبی X^- و آنیون حلال بستگی دارد.
- در واکنش‌های افزایشی که از مسیر کربوکاتیونی پیش می‌روند، احتمال نوآرایی به سمت تشکیل کربوکاتیون پایدارتر وجود دارد.
- در شرایط مساعد احتمال واکنش افزایشی ۴,۱- در سیستم‌های مزدوج هم وجود دارد. رقابت افزایش ۲,۱- و ۴,۱- به دما و حلال هم وابسته است.
- افزایش HCl یا HBr به نوربورنن به دلیل پایداری و نوآرایی ساده کاتیون نوربورنیل به تولید محصولات متنوعی می‌انجامد.
- آلکن‌هایی که کربوکاتیون‌های نسبتاً **ناپایدار** تشکیل می‌دهند، احتمالاً از طریق یک کمپلکس **چهارمولکولی** واکنش می‌دهند و فضاویژگی **آنتی** از خود بروز می‌دهند.
- آلکن‌هایی که کربوکاتیون پایدار تشکیل می‌دهند، در مسیر پروتون‌دار شدن پیش رفته و شیمی فضایی‌شان توسط خواص ویژه کاتیون تعیین می‌شود.



آزمون:

۱۱. واکنش کدام هیدروژن هالید با آلکن‌ها سریعتر انجام می‌شود؟
 الف) HF ب) HCl ج) HBr د) HI
۱۲. شیمی فضایی افزایش هیدروژن هالید به کدام آلکن به صورت سین است؟
 الف) ۱ و ۲-دی متیل سیکلوهگزن ب) سیکلوهگزن ج) ۳- د) ۱-E-بوتیل استایرن
۱۳. افزایش HX به ۱-فنیل-۳-بوتادیان به طور انحصاری در پیوند دوگانه رخ می‌دهد.
 الف) ۲،۱ ب) ۴،۱ ج) ۴،۳ د) ۴،۲

آبدار شدن کاتالیز شده با اسید و واکنش‌های افزایشی مرتبط

فهرست موضوعی:

- آبدار شدن کاتالیز شده با اسید و واکنش‌های افزایشی مرتبط
مفاهیم کلیدی:

آبدار شدن آلکن‌ها در محیط اسیدی منجر به تولید الکل پراستخلاف‌تر می‌شود.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- مکانیزم و محصول صحیح واکنش آبدار شدن آلکن‌ها را ذکر کند.

✓ آبدار شدن کاتالیز شده با اسید و واکنش‌های افزایشی مرتبط

یکی از روش‌های متداول تهیه الکل‌ها، افزایش آب به آلکن‌ها در حضور کاتالیزور اسیدی است. در این واکنش ابتدا آلکن پروتون‌دار شده و کربوکاتیون به عنوان حدواسط ایجاد می‌شود. سپس با جذب آب محصول الکی تهیه می‌شود. این واکنش طبق قاعده مارکونیکوف پیش رفته و الکل **پراستخلاف‌تر** حاصل می‌شود. در صورت حضور استخلاف الکترون‌دهنده، واکنش پذیری آلکن افزایش می‌یابد.

یابد. اگر از حلال هسته دوست استفاده شود، رقابت پیش می‌آید. این واکنش به صورت **فضاویزه آنتی** انجام می‌شود.



الف: جهت بررسی‌های مکانیزمی بیشتر از ترکیب استایرن استفاده می‌شود.

در مورد واکنش آبدار شدن، آلکن‌های تحت کشش، واکنش‌پذیری بیشتری از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال E-سیکلواکتان ۲۵۰۰ بار واکنش‌پذیرتر از ایزومر Z است.

چنانچه در واکنش آبدار شدن آلکن‌ها از اسید قوی به عنوان کاتالیزور استفاده شود، فضاویژگی از بین می‌رود.

آزمون:

۱. سرعت آبدار شدن کدام ترکیب در H_2SO_4 آبی بیشتر است؟

- | | | | |
|-----------------------|--------------------|---------------|-------------|
| $CH_3-(CH_2)_3C=CH_2$ | $(CH_3)_2C=CHCH_3$ | $H_2C=CHCH_3$ | $H_2C=CH_2$ |
| (D) | (C) | (B) | (A) |
| ا | د (D) | ج (C) | ب (B) |

۲. محصول واکنش آبدار شدن وینیل کتون‌ها کدام است؟

- | | | | |
|-----------|-----------|---------|--------------------|
| الف) کتون | ب) آلدئید | ج) استر | د) کربوکسیلیک اسید |
|-----------|-----------|---------|--------------------|

افزایش هالوژن‌ها

فهرست موضوعی:

• افزایش هالوژن‌ها
مفاهیم کلیدی:

- ۱- افزایش هالوژن به آلکن‌ها از مسیر تشکیل حلقه سه عضوی هالونیومی پیش می‌رود.
 - ۲- افزایش هالوژن به آلکن‌ها به صورت آنتی است اما در صورت مزدوج شدن آلکن با آریل، افزایش سین غالب خواهد بود.
- اهداف رفتاری:**

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

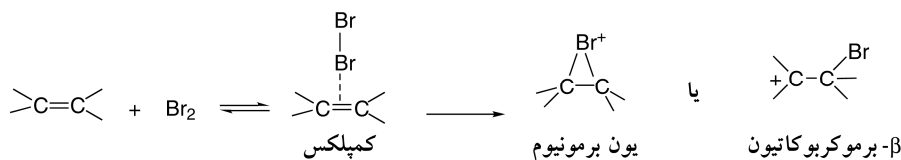
- ۱- ترتیب واکنش‌پذیری هالوژن‌ها در واکنش افزایشی به آلکن‌ها را ذکر کند.
- ۲- مکانیزم و محصول درست واکنش افزایش به آلکن را بنویسد.

✓ **افزایش هالوژن‌ها**

ترتیب واکنش‌پذیری هالوژن‌ها به صورت $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$ است.

از نظر مکانیزمی این واکنش در دو مرحله پیش می‌رود:

- ۱- تشکیل کمپلکس بین آلکن و Br_2
- ۲- تشکیل واسطه یونی به صورت برومونیوم پل‌دار یا β -برموکربوکاتیون بسته به پایداری کربوکاتیون یکی از دو واسطه یونی تشکیل می‌شود (شکل ۴-۳). در سیستم‌های آلیفاتیک معمولاً واسطه پل‌دار تشکیل می‌شود، در حالی‌که در سیستم‌های آروماتیک به نوع استخلاف حلقه بستگی دارد. در حضور استخلاف‌های الکترون دهنده، **کربوکاتیون** و در حضور استخلاف‌های الکترون کشنده **واسطه پل‌دار** تشکیل می‌شود.



شکل ۴-۳: شمای تشکیل حدواسط در واکنش افزایشی برم به آلکن‌ها

از نظر سینتیکی، سینتیک واکنش برم‌دار شدن پیچیده است. در حالی که کلردار شدن عموماً سینتیک مرتبه دوم دارد که نسبت به آلکن و کلر از مرتبه اول است. در اینجا استخلاف‌های آلکیلی سرعت را افزایش می‌دهند.

نکات واکنش هالوژن‌دار شدن آلکن‌ها
- در واکنش برم‌دار شدن آلکن‌های فاقد استخلاف دهنده، افزایش آنتی ارجح است.
- در آلکن‌های مزدوج شده با گروه آریلی، افزایش آنتی ارجح است.
- حدواسط β -برموکربوکاتیون که بتواند آزادانه بچرخد، هر دو محصول افزایش سین و آنتی را می‌دهد.
- در حلال‌های ناپروتونی، استیلبن افزایش آنتی را ترجیح می‌دهد.
- حلال هسته‌دوست با یون برمید در حمله به حدواسط یونی رقابت می‌کند، اما همچنان افزایش آنتی ارجح است.
- معمولاً در برم‌دار شدن افزایش آنتی و کلردار شدن افزایش سین ارجح است.
- برم‌دار شدن در حضور واکنشگرهایی نظیر پیریدینیوم برمید تری برمید و تتراپوتیل آمونیوم تری برمید که برم را به شکل آنیون Br_3^- تولید می‌کنند، افزایش آنتی ارجح است.
- واکنش‌هایی که از طریق یون برمونیوم پیش می‌روند، افزایش آنتی فضاویژه‌اند.
- واکنش‌هایی که از طریق حدواسط کربوکاتیونی پیش می‌روند، افزایش سین و غیرفضاویژه‌اند.
- واکنش یددار شدن در عین اینکه به سهولت برگشت‌پذیر است، به طور فضاویژه آنتی است.

در دی‌ان‌های مزدوج برم‌دار شدن در حلال هیدروکربنی، محصول اصلی ۴،۱- افزایشی است. در صورت استفاده از عوامل برم‌دار کننده ملایم‌تر مانند کمپلکس پیریدین-برم، یون Br_3^- ، محصول ۲،۱- افزایشی تشکیل خواهد شد.

در دی‌ان‌های حلقوی و غیرحلقوی، افزایش ۲،۱- به طور ویژه آنتی است و افزایش ۴،۱- سین است.

آزمون:

۱. کدام هالوژن سریعتر به آلکن‌ها افزوده می‌شود؟
 الف) I_2 ب) Br_2 ج) Cl_2 د) F_2
۲. کدام آلکن واکنش کلراسیون را سریعتر انجام می‌دهد؟
 الف) ۱-بوتن ب) Z-۲-بوتن ج) E-۲-بوتن د) ۲-۳-دی‌متیل-۲-بوتن
۳. کلردار شدن عموماً سینتیک نوع را از خود نشان می‌دهد و سرعت واکنش با استخلاف‌های افزایش می‌یابد.
 الف) اول-الکترون دهنده ب) دوم-الکترون دهنده
 ج) اول-الکترون کشنده د) دوم-الکترون کشنده

سولفونیل‌دار شدن و سلنیل‌دار شدن

فهرست موضوعی:

- سولفونیل‌دار شدن
- سلنیل‌دار شدن

مفاهیم کلیدی:

- ۱- سولفونیل‌دار شدن آلکن‌ها از طریق تشکیل یون‌های تیرانیوم رخ می‌دهد.
- ۲- استخلاف‌های سلنیل هم به روش اکسایش و هم به روش کاهشی قابل حذف هستند.
- ۳- در آلکن‌های غیرحلقوی سلنیل‌دار شدن آلکن به صورت فضاویژه آنتی رخ می‌دهد.

اهداف رفتاری:

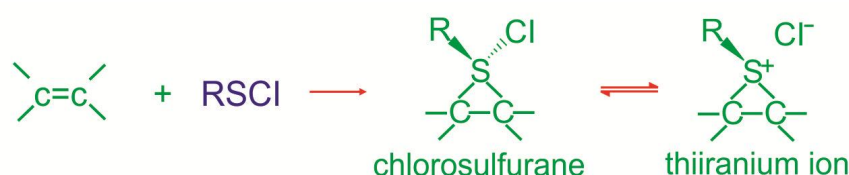
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- مکانیزم سولفونیل‌دار شدن آلکن‌ها را به همراه مثال بنویسد.
- ۲- مکانیزم سلنیل‌دار شدن آلکن‌ها با توضیح کامل را به همراه مثال ذکر کند.

✓ سولفونیل‌دار شدن

ترکیبات $RSe-X$ و $RS-X$ به گونه‌ای که X الکترون‌گاتر از گوگرد و سلنیم باشد، قابلیت افزایش به آلکن را دارند.

سولفوکسیدها و سولفونیل کلرایدها می‌توانند با آلکن‌ها واکنش افزایشی انجام دهند. مکانیسم پیشنهادی برای واکنش $RSCl$ با آلکن‌ها، تشکیل واسطه پل‌دار است (شکل ۴-۴) که تشکیل محصول با فضاویژگی آنتی این مسیر را تأیید می‌کند. افزایش گوگرد به آلکن، جهت‌گزینی کمی دارد و معمولاً عوامل فضایی منجر به افزایش ضدمارکونیکوف می‌شوند.

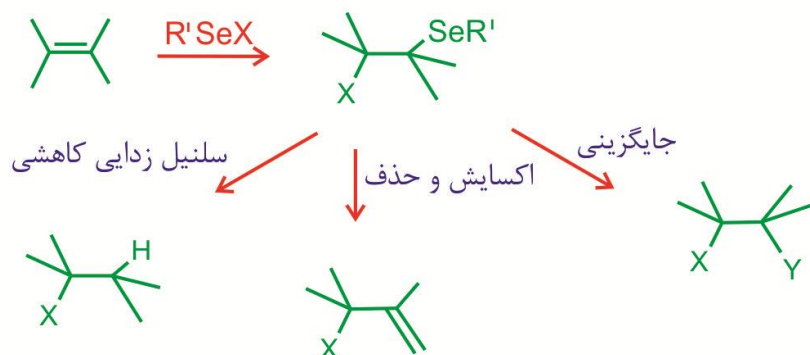


شکل ۴-۴: حدواسط افزایش سولفونیل کلراید به آلکن

استخلاف الکترون کشنده در واکنشگر گوگرددار منجر به تسهیل تشکیل کمپلکس اولیه می‌شود.

✓ سلنیل‌دار شدن

ترکیبات دارای استخلاف سلنیل، کاربرد سنتزی زیادی دارند. از طرفی این نوع ترکیبات به هر دو روش اکسایشی و کاهش‌ی قابل حذف هستند. مکانیسم واکنش سلنیل‌دار شدن هم مشابه واکنش سولفونیل‌دار شدن از مسیر حدواسط پل‌دار عبور می‌کند (شکل ۴-۵).

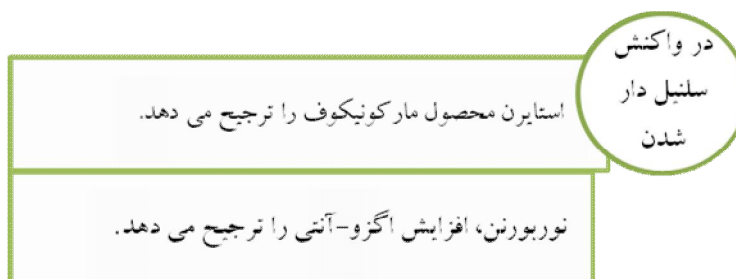


شکل ۴-۵: شمای کلی افزایش و حذف گروه سلنیل به ترکیبات آلکنی

حضور گروه الکترون دهنده در آرن سلنیدها باعث افزایش سرعت این واکنشگر میشود.

سلنیل دار شدن، یک افزایش آنتی فضاویژه با آلکن‌های غیرحلقوی است.

واکنش سلنیل دار شدن حساسیت خاصی نسبت به اثرات فضایی دارد. در مورد جهت‌گزینی واکنش، آلکن‌های انتهایی ضدمارکونیکوف پیش می‌روند، ولی به راحتی دچار نوآرایی می‌شوند. البته محصول پایدارتر ترمودینامیکی، محصول مارکونیکوف است.



آزمون :

- واکنش آلکن‌های بدون گروه‌های الکترون دهنده از طریق واسطه‌ی پیش می‌رود و افزایش به صورت است.
 الف) پل‌دار-ضدمارکونیکوف ب) پل‌دار-مارکونیکوف
 ج) کربوکاتیون-ضدمارکونیکوف د) کربوکاتیون-مارکونیکوف
- سرعت سلنیل دار شدن کدام آلکن کمتر است؟
 الف) اتن ب) پروپن ج) ۱-بوتن د) استایرن

واکنش افزایش شامل اپوکسیدها

فهرست موضوعی:

- اپوکسیدهای حاصل از آلکن‌ها و واکنش‌گرهای پروکسیدی
- تبدیلات پی در پی اپوکسیدها

مفاهیم کلیدی:

- ۱- از واکنش آلکن‌ها و واکنشگرهای پراکسیدی، اپوکسیدها تشکیل می‌شوند.
- ۲- در محیط قلیایی و خنثی باز شدن حلقه اپوکسید در اثر حمله هسته دوست، از سر خلوت‌تر رخ می‌دهد و در محیط اسیدی از سر شلوغ‌تر.
- ۳- حلقه گشایی اپوکسیدها به صورت فضاویژه آنتی است.

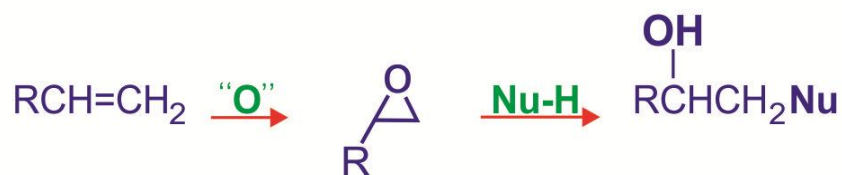
اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- اپوکسیدهای حاصل از اکسایش آلکن‌ها و محصول افزایشی پس از آن را به همراه شیمی فضایی صحیح ذکر کند.
- ۲- بسته به شرایط واکنش محصول صحیح اپوکسیددار شدن آلکن‌ها را پیش بینی کند و مکانیزم مناسبی را نام ببرد.

✓ اپوکسیدهای حاصل از آلکن‌ها و واکنشگرهای پروکسیدی

از جمله واکنش‌های دیگری که منجر به تشکیل حلقه سه عضوی می‌شوند، واکنش اپوکسایش است. این واکنش در حقیقت یک افزایش الکترون دوستی است. محصول تشکیل شده در محیط **قلیایی** و **خنثی** پایدار است (شکل ۴-۶).



شکل ۴-۶: شمای کلی اپوکسایش آلکن

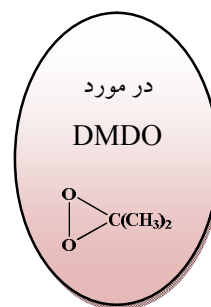
پرکاربردترین معرف‌ها جهت تبدیل آلکن به اپوکسید عبارتند از:

m-کلروپروکسی بنزویک اسید (mCPBA)، نمک منیزیمی منوپروکسی فتالیک اسید، اکسون (محصول آبی هیدروژن پروکسی سولفات).

در واکنش همه این واکنشگرها با آلکن:

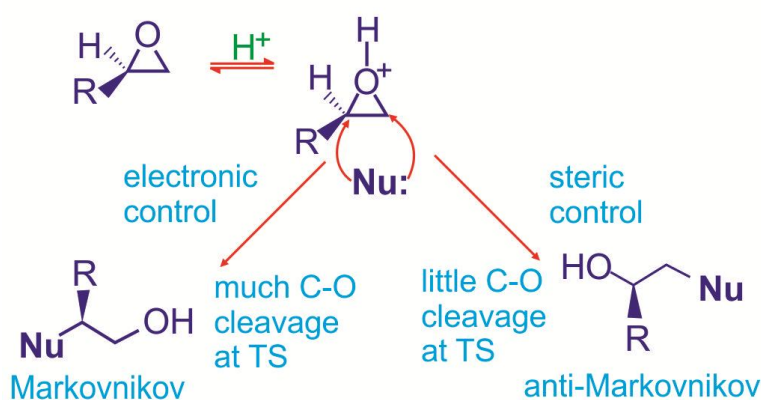
- هیچگونه واسطه یونی وجود ندارد.
- قطبیت حلال در سرعت واکنش تأثیر ندارد.
- افزایش به صورت فضاویژه **سین** است.
- هرچه تعداد استخلاف‌های **الکترون دهنده** در آلکن بیشتر باشد، سرعت اپوکسایش افزایش می‌یابد.
- هرچه تعداد استخلاف‌های **الکترون کشنده** در پروکسی اسیدها بیشتر باشد، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.
- ترکیبات آلکنی که دارای ساختار تحت کشش هستند، واکنش‌پذیری بیشتری دارند.
- استخلاف‌های آریل منجر به پایداری حالت پایه و **کاهش واکنش‌پذیری** می‌شوند.
- افزایش اکسیژن معمولاً از سمت **خلوت‌تر** مولکول غیرقطبی رخ می‌دهد.
- استخلاف هیدروکسی در ترکیب آلکنی، افزایش اکسیژن از سمتی که به این استخلاف نزدیک‌تر باشد را تسهیل می‌کند، زیرا گروه الکلی منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی جهت تسهیل انتقال اکسیژن می‌شود.
- در آلکن، معمولاً گروه‌های الکترون کشنده، هدایتگر **سین** و گروه الکترون دهنده هدایتگر **آنتی** هستند.
- دی متیل دی اکسیران (DMDO) واکنشگر مفید دیگری است که جهت اپوکسایش به کار می‌روند.

- از واکنش استن و پروکسی منوسولفات در محلول آبی بافری تهیه می‌شود.
- واکنش به pH محیط حساس است.
- واکنشگر به صورت در محل (in situ) تهیه می‌شود.
- می‌توان از کتون‌های دیگر وقتی مشتقات فلوئوره آنها هم به جای استن استفاده کرد.
- ایزومر Z-آلکن‌ها معمولاً واکنش‌پذیرتر از ایزومر E هستند.



✓ تبدیلات پی در پی اپوکسیدها

در واکنش باز شدن حلقه اپوکسیدی، در شرایط خنثی و بازی که عوامل فضایی غالبند، هسته دوست به سمت کربن کم استخلافتر که ممانعت کمتری دارد، حمله خواهد کرد. اما در شرایط اسیدی عوامل الکترونی غالبند و توانایی کربن پراستخلاف در پایدار کردن بار مثبت ناشی از H^+ به اکسیژن اپوکسید، منجر به جهت‌گزینی مارکونیکوف و حمله هسته دوست به کربن پراستخلافتر می‌شود (شکل ۷-۴).



شکل ۷-۴: شمای کلی واکنش باز شدن حلقه اپوکسیدی و محصول ارجح

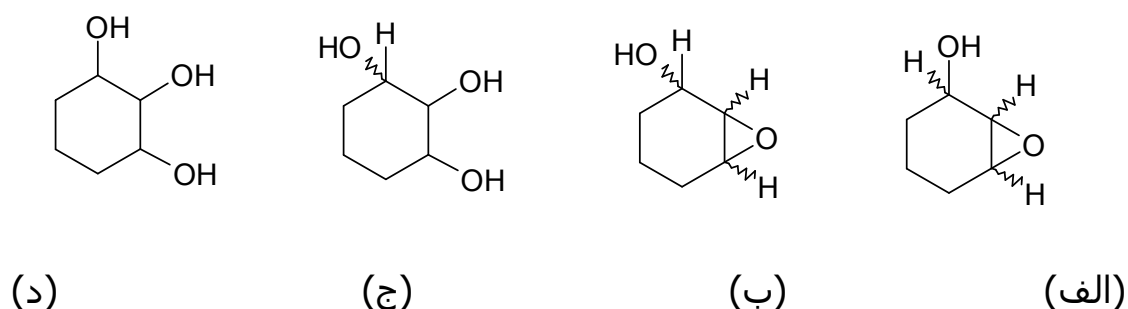
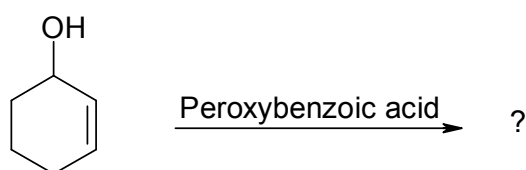
در اپوکسید دو استخلافی سیس و ترانس، سرعت واکنش پذیری ایزومر سیس تقریباً دو برابر ایزومر ترانس است؛ اما در هر دو حلال متانول یا استیک اسید، افزایش به صورت فضاویژه **آنتی** رخ خواهد داد.

در صورت حضور استخلاف فنیلی، در شرایط اسیدی، شکسته شدن تنها از سر بنزیلی رخ می‌دهد (حتی در حضور اسیدهای لوئیس نظیر $SnCl_4$) در حالیکه در شرایط قلیایی باز شدن حلقه از هر دو سر رخ می‌دهد.

در ترکیبات سیکلوهگزانی در شرایط اسیدی، باز شدن حلقه به صورت فضا ویژه **آنتی** رخ می‌دهد و در شرایط قلیایی حلقه به صورت **ترانس-دومحوری** گشوده می‌شود.

آزمون:

۱. محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



۲. کدام عبارت زیر در مورد عامل اپوکسایش DMDO نادرست است؟

(الف) از واکنش استون و پروکسی مونو سولفات تولید می‌شود.

(ب) واکنش اپوکسایش توسط آن از طریق یک مکانیزم هماهنگ پیش می‌رود.

(ج) ایزومرهای E آلکن‌ها معمولاً واکنش‌پذیرتر از ایزومرهای Z هستند.

(د) در معرض فضاگزینی سین توسط هیدروکسی و سایر گروه‌های عاملی است که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند.

واکنش‌های افزایش الکترون دوستی شامل یون-های فلزی

فهرست موضوعی:

- جیوه دار شدن به کمک حلال
- نقره‌دار شدن-تشکیل کمپلکس‌های نقره

مفاهیم کلیدی:

- ۱- واکنش افزایش جیوه به آلکن و سپس هیدرولیز آن منجر به تشکیل الکل پراستخلاف‌تر می‌شود.
- ۲- در واکنش جیوه دار شدن آلکن‌ها، آلکن انتهایی دی آلکیله فعال‌تر است.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- مثال‌هایی از واکنش‌های افزایش هسته دوستی شامل یون‌های فلزی به آلکن را نام ببرد.
- ۲- محصول افزایش ترکیبات جیوه‌دار به آلکن پس از مرحله نهایی هیدرولیز را بنویسد.
- ۳- ترتیب صحیح واکنش پذیری آلکن‌ها با یون نقره را در شرایط مختلف بنویسد.

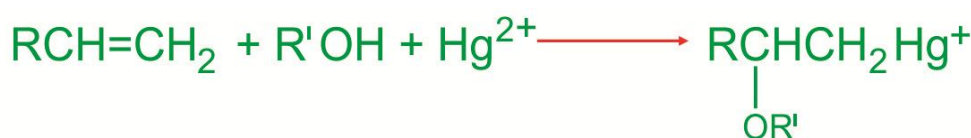
✓ جیوه دار شدن به کمک حلال

کاتیون فلزات واسطه نظیر Pd^{2+} و Hg^{2+} قادر به حمله به آلکن بوده و با تشکیل کمپلکس آلکن و سپس حمله هسته دوست (نظیر حلال یا لیگاند کئوردینه با فلز) واکنش افزایشی خواهند داد (شکل ۸-۴).



شکل ۸-۴: شمای کلی واکنش افزایش هسته دوستی شامل یون‌های فلزی

یک نمونه بارز و پرکاربرد واکنش‌های افزایش الکترون دوستی شامل یون‌های فلزی، واکنش اکسی جیوه دار شدن است (شکل ۹-۴). محصول پایانی در این واکنش به صورت نمک هالید جدا می‌شود و با جانشینی گونه‌ای به جای جیوه، ترکیب مورد نظر حاصل می‌شود.



شکل ۴-۹: شمای کلی واکنش اکسی جیوه‌دار شدن

در واکنش اکسی جیوه‌دار

• کربن استخلاف شده با جیوه دارای یار منفی است.
• معمولاً از نمک استات جیوه (II) استفاده می‌شود.
• واکنش‌پذیری نمک‌های گوناگون جیوه به حلال و آنیون در نمک جیوه وابسته است.
• ترتیب واکنش‌پذیری آلکن‌ها به دلیل اثرات فضایی اینگونه است که آلکن‌های انتهایی دی آلکیل از آلکیل‌های تک استخلافی واکنش‌پذیرتر است، در حالیکه آلکن دو استخلافی، واکنش‌پذیری کمتری دارد.
• افزایش هسته دوست آنتی فضاویژه است و طبق قاعده مارکونیکوف پیش می‌رود.
• بسته به ساختار آلکن، واکنش از مسیر کربوکاتیون پل‌دار (یون مرکونیوم) یا کاتیون غیرحلقوی پیش می‌رود.
• در مرحله آخر، به کمک یک عامل کاهنده، هیدروژن به جای جیوه قرار می‌گیرد.

در مشتقات ترسیو بوتیل سیکلوهگزن، افزایش آنتی-دو محوری است، در حالی-که در متیلن سیکلوهگزان افزایش هم استوایی و هم محوری رخ می‌دهد. اما در نوربورنن به دلیل شرایط ویژه ساختاری افزایش به صورت اگزو-سین رخ می-دهد که در این دسته از ترکیبات، جهت‌گزینی به دلیل قطبش پیوند دوگانه به گونه‌ای است که Hg^{2+} به کربن منفی‌تر حمله می‌کند. در نوربورنن گروه‌های استری به شدت هدایت‌کننده سین هستند، در حالی‌که گروه‌های اتیل، هدایت‌کننده آنتی هستند.

✓ نقره‌دار شدن^{۳۰}-تشکیل کمپلکس‌های نقره

واکنش‌پذیری آلکن‌ها با یون نقره، در اثر افزایش استخلاف آلکنی کاهش و با افزایش کشش در ساختار آلکن، افزایش می‌یابد. در فاز گازی برعکس محلول میل ترکیبی آلکن با افزایش استخلاف‌ها، بیشتر می‌شود. علت این امر اهمیت پارامتر حلالپوشی در فاز مایع و عامل قطبش در فاز گازی باشد.

^{۳۰}Solvomercuration

آزمون:

آلکنهای تک حلقوی و دو حلقه‌ای غالباً در واکنش اکسی جیوه‌دار شدن افزایش از خود نشان می‌دهند.

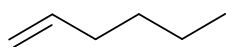
(ب) آنتی

(الف) سین

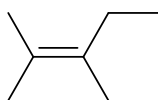
(د) به ترتیب سین و آنتی

(ج) به ترتیب آنتی و سین

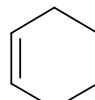
۱. میل ترکیبی کدام گزینه با یون Ag^+ بیشتر است؟



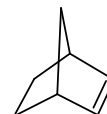
(د)



(ج)



(ب)



(الف)

سنتز و واکنش‌های آلکیل بوران‌ها

فهرست موضوعی:

- هیدروبودار شدن
- واکنش‌های ارگانوبوران
- هیدروبودار شدن انانتیوگزین

مفاهیم کلیدی:

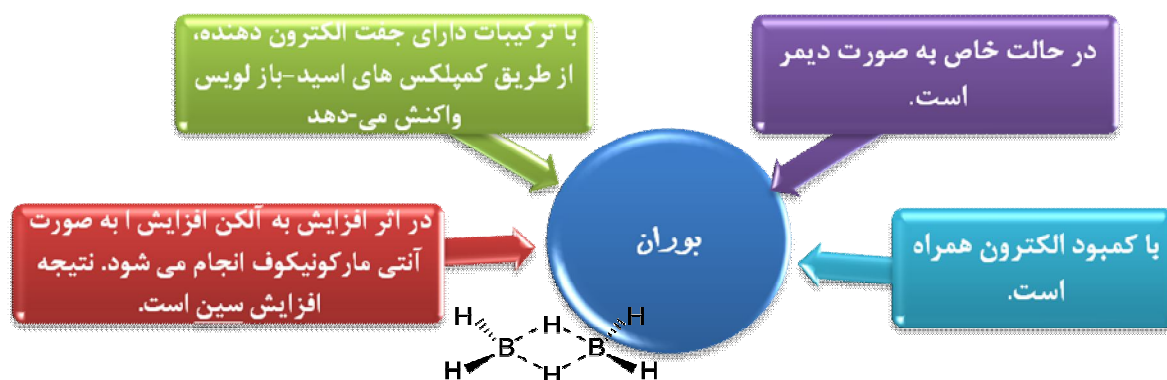
محصول واکنش هیدروبودار شدن آلکن‌ها و هیدرولیز نهایی، الکل کم استخلاف‌تر است.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- محصول و مکانیزم هیدروبودار شدن نمونه‌های مختلف آلکن‌ها را ذکر کند.
- ۲- چند مثال از تهیه ترکیبات مفیدی سنتزی از طریق آلکیل بوران‌ها بر شمرد.
- ۳- شرایط انانتیوگزین واکنش هیدروبودار شدن و محصول آن را بنویسد.

✓ هیدروبوردار شدن



در مقیاس آزمایشگاهی از هیدروبوردار شدن جهت تهیه الکل ها و هالیدها استفاده می-شود. این واکنش:

- از طریق واسطه های کاتیونی چهار مرکزی پیش می-رود.
- محصول با جهت-گزینی آنتی مارکونیکوف می-دهد.
- افزایش به صورت فضاویژه سین است.
- برای آلکن های بدون ممانعت، افزایش بوران تا سه مرحله پیش می-رود.
- واکنش بوران ها با آلکن از نظر گرمایی برگشت پذیر است اما در کل واکنش به سمت تولید محصول افزایشی پیش می-رود.

✓ واکنش های ارگانوبوران ها

اکسایش آلکیل بوران به الکل ها توسط هیدروژن پراکسید قلیایی است. این واکنش از طریق اتصال آلکیل بوران به OOH^- و سپس مهاجرت گروه های آلکیل به اکسیژن است.

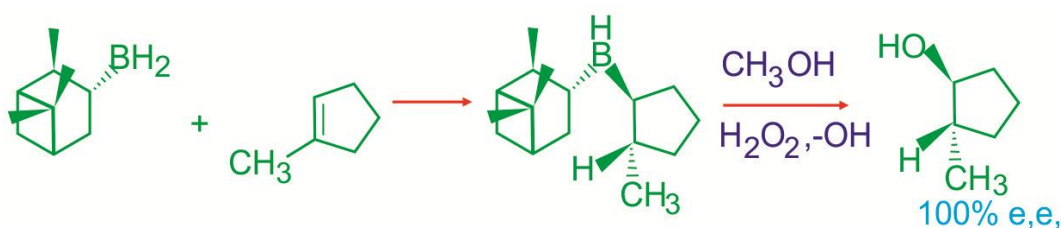
این مهاجرت با **حفظ پیکربندی** گروه آلکیل همراه است و محصول آن الکل کم استخلاف تر با فضاویژگی **سین** است.

در مرحله اکسایش می-توان:

- در مقیاس بزرگ‌تر از **اکسیون** استفاده کرد.
- از اکسیژن مولکولی در حلال‌های پرفلوئوره آلکانی بهره گرفت.
- از واکنشگرهای Cr(VI) استفاده کرد و تا مرحله تشکیل کربونیل اکسایش را پیش برد.
- از نمک آمونیوم پرروتات نوع چهارم و یک آمین اکسید استفاده و تا مرحله تولید کتون پیش رفت.
- در صورت جایگزینی اتم بور با گروه‌های آمین، به محصولات آمینی دست خواهیم یافت. برای دست یافتن به آمین نوع دوم، معمولاً آلکیل بوران را با آریل آزید و یا مشتقات N-کلرو دی آمین‌های نوع اول واکنش می‌دهند.

✓ هیدروبودار شدن انانتیوگزین

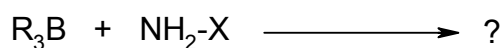
برخی ترکیبات ارگانوبوران نظیر بیس-(ایزو پنتوکامفیل) بوران $(Icp)_2BH$ به شکل خالص انانتیومری در دسترس‌اند. به عنوان مثال Z-آلکن‌ها با انانتیوگزینی بالا با این معرف واکنش می‌دهند. البته این در حالی است که E-آلکن‌ها و سیکلوآلکان‌های ساده در این حد انانتیوگزین نیستند (شکل ۴-۱۰).



شکل ۴-۱۰: شمای واکنش افزایش انانتیوگزین ترکیب $(Icp)_2BH$ به آلکن در صورت پروکایرال بودن آلکیل متصل به ارگانوبوران، محصول دیاسترومری با فزونی انانتیومری بسیار بالا حاصل خواهد شد.

آزمون:

۱. کدام عبارت در مورد واکنش هیدروبوراسیون صحیح است؟
 (الف) نزدیک شدن بوران از وجه پراستخلافتر پیوند دوگانه صورت می‌گیرد.
 (ب) فضاگزینی برای بوران‌های بدون ممانعت فضایی بالا است.
 (ج) محصولات در همه‌ی موارد از افزایش آنتی نتیجه می‌شود.
 (د) هالوبوران‌ها تا حدی جهت‌گزین‌تر از خود بوران هستند.
۲. محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



(د)



(ج)



(ب)



(الف)

مقایسه واکنش‌های افزایش الکترون‌دوستی

فهرست موضوعی:

- مقایسه واکنش‌های افزایش الکترون‌دوستی

مفاهیم کلیدی:

۱- در همه‌ی واکنش‌های افزایش قطبی به آلکن‌ها، درجه استخلاف آلکن و پایداری کربوکاتیون از مهم‌ترین عوامل تعیین کننده مسیر واکنش و محصول نهایی هستند.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱- واکنش‌های افزایش الکترون دوستی را با توجه به نوع استخلاف‌ها و بر اساس حالت گذار آنها تحلیل می‌کنند.

مقایسه واکنش‌های افزایش الکترون‌دوستی

اثر استخلاف:

پروتون‌دار شدن ← درجه استخلاف در کربن پراستخلاف‌تر، عامل اصلی در واکنش پذیری است.

برم دار شدن ← تعداد کل استخلاف‌ها اهمیت دارد و همه‌ی استخلاف‌ها در پایدارسازی سهم‌اند (در حالت گذار ساختار متقارن‌تر اهمیت ویژه‌ای دارد).

سولفونیل‌دار و سلنیل دار شدن ← عوامل فضایی تأثیر بسیار بیشتری نسبت به عوامل الکترونی دارند (به دلیل نیاز کمتر به الکترون در ساختار گذار)

اپوکسایش ← مشابه هالوژن‌دار شدن است (یک نمونه بارز کاهش واکنش پذیری ایزومر E نسبت به Z در اپوکسایش است).

جیوه دار شدن ← دارای الگوی شبه کاتیونی است، اما تا جایی که اثرات فضایی تأثیر نداشته باشند.

هیدروبواردار شدن ← اثرات فضایی غالب است و واکنش پذیری با افزایش استخلاف‌ها کاهش می‌یابد (علت این امر تمایل کمتر ساختار گذار به حضور الکترون است).

از نظر ساختار حالت گذار و واسطه‌ها:

پروتون‌دار شدن—حالت گذار کربوکاتیون باز است. در نتیجه احتمال جذب هسته دوست (مارکونیکوف)، واکنش حذفی (زایتسف) و نوآرایی کربوکاتیون وجود دارد.

هیدروبردار شدن—حالت گذار، کربوکاتیون باز با کمبود الکترون است. در اینجا هم عوامل الکترونگاتیوی و هم عوامل فضایی مؤثرند.

سولفونیل‌دار و سلنیل‌دار شدن—تشکیل پیوندهای پل‌ساز قوی همراه با جهت‌گزینی آنتی مارکونیکوف، حالت گذار غالب است.

جیوه‌دار شدن—در اینجا Hg^{2+} یک اسید لوئیس نرم است و منجر به قطبی شدن الکترون‌های π آلکن می‌شود و در نهایت پیوند دوالکترونی-سه مرکزی بین جیوه و دو کربن آلکنی تشکیل می‌شود.

در مورد حلقه‌های هترواتم‌دار سه عضوی بر حسب موقعیت هترواتم در جدول تناوبی، می‌توان گفت:

در تناوب دوم، برخلاف حلقه سه عضوی بوردار که با کمبود الکترون مواجه است، یون‌های آزیردینیوم و اپوکسیدهای پروتون‌دار حتی با وجود الکترون دوست بودن کمبود الکترون ندارند. بازگشایی حلقه یونی آزیردینیوم طبق عوامل فضایی کنترل می‌شود (مارکونیکوف)، حلقه فلئوردار با عوامل الکترونی کنترل می‌شود و به دلیل خصلت کربوکاتیونی آنتی مارکونیکوف پیش می‌رود، در حالی که حلقه اکسیران بسته به شرایط به هر دو صورت گشایش می‌یابد. در تناوب‌های پایین‌تر، تشکیل پل اهمیت بیشتری می‌یابد. در یون‌های کلرونیوم و برومونیوم، به دلیل کنترل الکترونی، گشایش به صورت مارکونیکوف است.

جهت‌گزینی مخلوط برای متوکسی برمدار شدن در متانول استثنا است.

ترتیب پایداری نسبی اتم‌های پل‌ساز به صورت $CH_2 > NH > O > O^+H > F^+$ است.

آزمون:

- کدام عبارت در مورد واکنش‌های افزایش الکترون‌دوستی نادرست است؟
الف) در واکنش سولفونیل‌دار شدن، عوامل فضایی تأثیر بسیار بیشتری نسبت به عوامل الکترونی دارند.

- (ب) واکنش پذیری ایزومر E نسبت به Z در واکنش اپوکسایش بیشتر است.
- (ج) در واکنش جیوه دار شدن، در صورتی که عوامل فضایی دخالتی نداشته باشند، مکانیزم از حدواسط شبه کاتیونی عبور می کند.
- (د) در واکنش هیدروبوئردار شدن، واکنش پذیری ماده اولیه با افزایش تعداد استخلاف ها کاهش می یابد.
۲. کدام عبارت در مورد واکنش پروتون دار شدن پیوند دوگانه نادرست است؟
- (الف) حالت گذار آن، کربوکاتیون باز است.
- (ب) در صورت وجود هسته دوست از قاعده ی مارکونیکوف تبعیت می کند.
- (ج) محصول اصلی بر اساس قاعده ی سایتزف تشکیل می شود.
- (د) امکان نوآرایی وجود ندارد.
۳. در واکنش حلقه گشایی، در کدام مورد عامل تعیین کننده ی جهت گزینی باز شدن حلقه درست معرفی نشده است؟
- (الف) حلقه آزیریدینیوم: عوامل فضایی (ب) حلقه فلوئوردار: عوامل الکترونی
- (ج) حلقه کلردار: عوامل فضایی (د) حلقه اکسیران: عوامل الکترونی و فضایی

افزایش به آلکین ها و آلن ها

فهرست موضوعی:

- هیدروهالوژن دار شدن و آبدار شدن آلکین ها
- هالوژن دار شدن آلکین ها
- جیوه دار شدن آلکین ها
- افزایش به آلن ها

مفاهیم کلیدی:

- ۱- معمولاً واکنش های افزایشی به آلکین ها مشابه با آلکن ها است.
- ۲- معمولاً واکنش های افزایشی به آلکین ها فضاویژه آنتی است.
- ۳- واکنش پذیری آلکین با حضور استخلاف الکترون دهنده افزایش می یابد.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

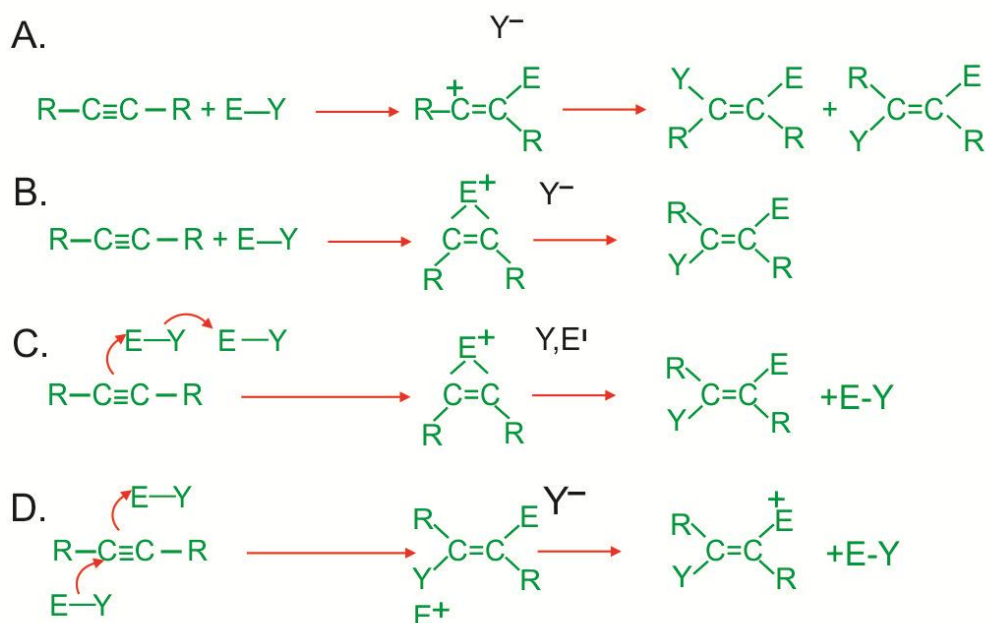
- ۱- محصول و مکانیزم منطقی برای واکنش‌های افزایشی آلکین بنویسد.
- ۲- مکانیزم واکنش هالوژن‌دار شدن آلکین‌ها را توضیح دهد.
- ۳- محصول و مکانیزم واکنش جیوه دار شدن آلکین‌ها را با ارائه مثال بنویسد.
- ۴- واسطه و محصول واکنش افزایشی به آلن‌ها را با توجه به شرایط ساختاری آن تشخیص دهد.

✓ هیدروهالوژن دار شدن و آبدار شدن آلکین‌ها

آلکین‌ها مشابه آلکن‌ها قادر به انجام واکنش‌های افزایشی هستند، البته آلکین‌ها واکنش‌پذیری کمتری دارند، زیرا اگر واکنش از مسیر واسطه کاتیونی پیش برود سطح انرژی کاتیون وینیل بالاتر از کربوکاتیون غیروینیلی است و اگر از مکانیزم تشکیل واسطه پل‌دار پیش برود، آلکین‌ها به دلیل کشش اضافی، واکنش‌پذیری کمتری دارند.

در حالت کلی، آلکین از طریق یکی از مکانیزم‌های زیر پیش می‌رود (شکل ۴-۱۱):

- ۱- مکانیزم A منجر به تولید مخلوط دو ایزومر می‌شود.
- ۲- مکانیزم‌های B و C از مسیر پل‌دار پیش می‌روند.
- ۳- مکانیزم D چهارمولکولی است.
- ۴- مکانیزم‌های A و B از نوع Ad_E^2 و مکانیزم‌های C و D از نوع Ad_E^3 هستند.



-۵

شکل ۴-۱۱: شمای کلی مکانیزم‌های پیشنهادی برای واکنش افزایشی به آلکین‌ها

هیدروژن کلراید در حضور حلال استیک اسید با آریل آلکین‌ها از طریق تشکیل کاتیون وینیل پیش می‌رود. در این شرایط معمولاً محصول، افزایش سین تشکیل می‌شود.

واکنش از هر دو مکانیزم Ad_E^2 و Ad_E^3 پیش می‌رود. چنانچه مسیر مکانیزم Ad_E^3 باشد، افزایش آنتی رخ خواهد داد. مکانیزم واکنش به ساختار واکنش دهنده و شرایط واکنش بستگی دارد.

از طریق آبدار کردن آلکین در محلول اسید غلیظ، به کتون دست خواهیم یافت.

✓ هالوژن‌دار شدن آلکین‌ها

- ❖ در آلکین انتهایی^{۳۶}، سینتیک واکنش مرتبه دوم است. افزایش سین خواهد بود و کندتر از حالت آلکین درونی^{۳۷} پیش می‌رود.
- ❖ اگر استخلاف آریل باشد، واکنش از مسیر حدواسط کربوکاتیون وینیلی پیش می‌رود و در غیر این صورت احتمال تشکیل واسطه پل‌دار هم وجود دارد.
- ❖ در مورد آلکین درونی، سینتیک واکنش مرتبه سوم و افزایش آنتی خواهد بود.

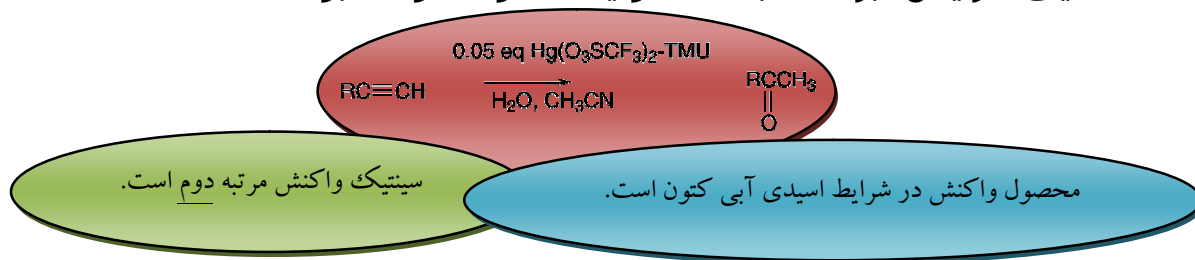
^{۳۶}Terminal alkyne
^{۳۷}Internal alkyne

❖ در صورت حضور گروه استخلاف آریلی، هر دو محصول آنتی و سین تشکیل خواهند شد.

در حضور استخلاف‌های الکترون کشنده (NO_2 و CN) واکنش افزایش آنتی فضایی خواهد بود. مانند واکنش آلکن‌ها می‌توان از معرف‌های دیگر (نظیر $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}_3^-$ در متانول) هم برای برمدار کردن بهره گرفت. نکته مهم در اینجا پایدارتر بودن واسطه متوکسی برمو نسبت به ماده اولیه است که منجر به واکنش پذیری بالا می‌شود.

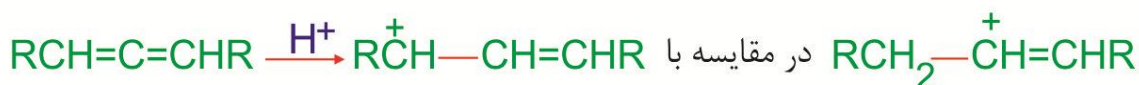
✓ جیوه دار شدن آلکین‌ها

استات جیوه (III) در استیک اسید با آلکین واکنش افزایشی می‌دهد. شیمی فضایی افزایش بر حسب ماده اولیه متفاوت خواهد بود.



✓ افزایش به آلن‌ها

واکنش افزایش آلن‌ها، به دلیل ساختار با سطح و هیبرید ویژه اتم‌های کربن آلن (کربن مرکزی SP و کربن‌های انتهایی SP^2) شباهت‌هایی با آلکن‌ها و آلکین‌ها دارد (شکل ۴-۱۲).

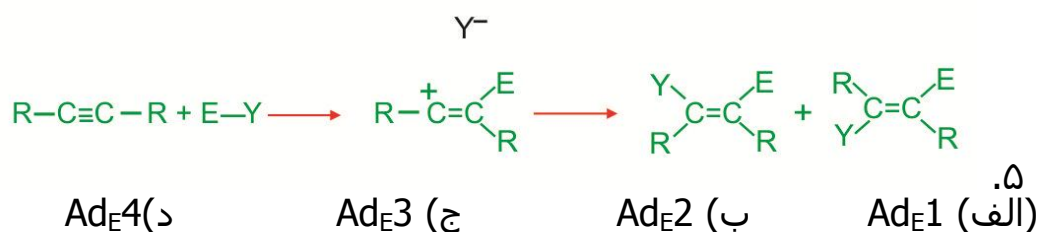


شکل ۴-۱۲: مقایسه حدواسط واکنش افزایشی به آلن و آلکین

واسطه واکنش افزایشی در آلن‌ها، ترکیب واسطه کاتیون وینیلی است. در هالوژن دار شدن آلن‌ها ابتدا وینیل هالید تشکیل می‌شود که از طریق رزونانس پایدار می‌شود و در مرحله دوم یک دی هالید دوقلو تشکیل می‌شود. جهت گزینی مرحله دوم طبق قاعده مارکونیکوف پیش می‌رود. محصول واکنش آلن در محیط اسیدی قوی، کتون است.

آزمون :

۴. مکانیزم واکنش زیر از چه نوعی است؟



۵. کدام عبارت نادرست است؟

- (الف) افزایش HBr به ۱-اکتین در حضور TFA و Br⁻ به صورت آنتی است.
- (ب) در آبدار شدن، واکنشپذیری آلکین‌ها تا حدی کمتر از آلکن‌ها است.
- (ج) واکنش هیدروهاالوژناسیون ۱-آریل آلکین‌ها محصول آنتی مارکونیکوف می‌دهد.
- (د) هالوژناسیون آلکین‌های تک استخلافی به صورت افزایش آنتی است.

واکنش حذفی

فهرست موضوعی:

- مکانیزم‌های E1، E2 و E1cb
- جهت شیمی واکنش‌های حذفی
- شیمی فضایی واکنش‌های حذفی E2
- آبردایی از الکل‌ها
- حذف‌هایی که شامل پیوندهای C-H نمی‌شوند.

مفاهیم کلیدی:

- ۱- مکانیزم‌های اصلی در واکنش حذفی E1، E2 و E1cb هستند.
- ۲- در مکانیزم E1 سینتیک مرتبه اول است و در سایر مکانیزم‌های حذفی مرتبه دوم.

اهداف رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

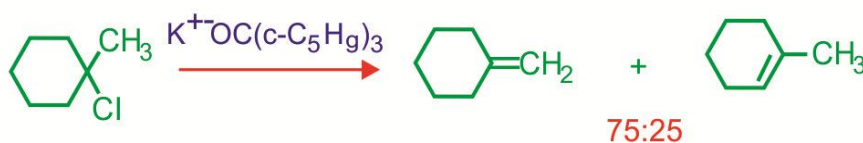
- ۱- انواع مکانیزم‌های حذفی را نام ببرد و مثال‌های مناسبی برای هر یک ذکر کند.
- ۲- محصول اصلی واکنش حذفی همراه با شیمی فضایی صحیح آنرا تشخیص دهد.
- ۳- عوامل مؤثر بر شیمی فضایی محصول واکنش حذفی را نام برده و نقش هر یک را توضیح دهد.
- ۴- مثالی برای واکنش آیزدای از الکل‌ها ارائه کرده و شیمی فضایی محصول را به درستی تعیین کند.
- ۵- چند مثال مهم از واکنش‌های حذفی که در آن‌ها پیوند C-H شکسته نمی‌شود را نام ببرد.

✓ مکانیزم‌های E1، E2 و E1cb

واکنش‌های حذفی شامل حذف یک مولکول از واکنش دهنده‌هاست. بسته به موقعیت حذف گروه‌های تشکیل دهنده مولکول مذکور، محصولات متفاوتی به دست خواهد آمد. حذف α منجر به تولید کاربن، حذف β منجر به تولید آلکن و حذف γ و بالاتر محصول حلقوی خواهند داد.

سه دسته مهم واکنش‌های حذفی عبارتند از:

- هیدروهالوژن زدایی^{۳۸}: در این واکنش به کمک بازهای گوناگون HX از ترکیب هالوژنه حذف می‌گردد. فضاشیمیایی محصول به نوع باز به کار برده شده بستگی دارد. به عنوان مثال در واکنش حذفی برای هالوسیکلوآلکان به دلیل استفاده از آلکوکسید محصول با تعداد استخلاف‌های کمتر ارجح است (شکل ۴-۱۳).



شکل ۴-۱۳: نمونه‌ای از واکنش حذفی هیدروهالوژن زدایی

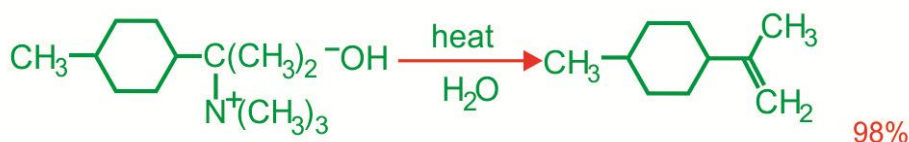
^{۳۸}Dehydrohalogenation

- هیدروسولفون زدایی: در اینجا توسیلات‌ها نسبت به هالیدها، بیشتر تمایل به جایگزینی دارند (شکل ۴-۱۴).



شکل ۴-۱۴: نمونه‌ای از واکنش حذفی هیدروسولفون زدایی

- حذف هیدروکسید آمونیوم چهارتایی (حذف هوفمان): در اینجا گروه ضعیف و حجیم تری متیل آمین منجر به تشکیل آلکن کم استخلاف‌تر می‌شود (شکل ۴-۱۵).



شکل ۴-۱۵: نمونه‌ای از واکنش حذف هیدروکسید آمونیوم چهارتایی

برای واکنش‌های حذفی سه مکانیزم کلی زیر ارائه شده است:

مکانیزم E2: این مکانیزم شامل حالت گذار دو مولکولی است: به طور همزمان پروتون و گروه ترک کننده که نسبت به هم در موقعیت β هستند، حذف می‌شوند.

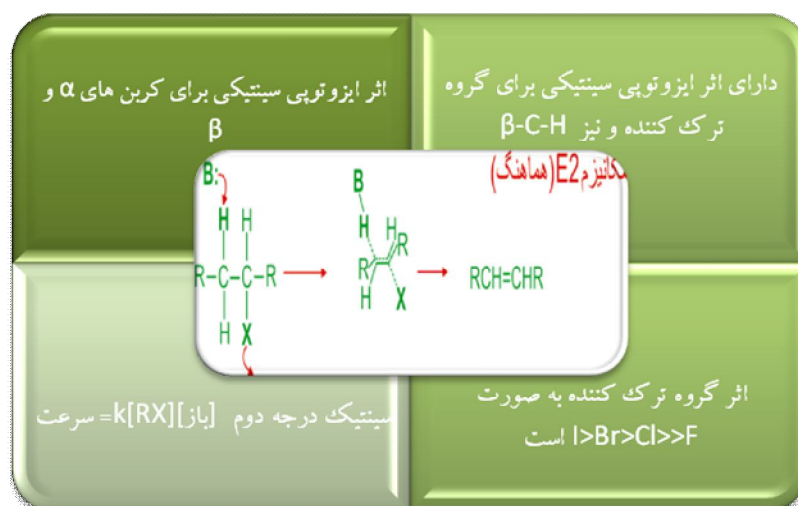
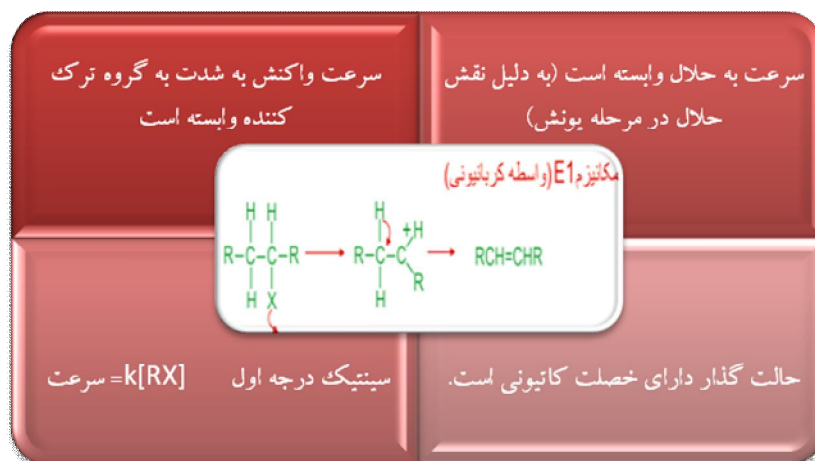
مکانیزم E1: این مکانیزم دو مرحله‌ای است: در مرحله اول که تعیین کننده سرعت است با خروج ترک کننده کربوکاتیون تشکیل شده و سپس با حذف پروتون از کربن β واکنش کامل می‌شود.

مکانیزم E1cb: مانند E1 در دو مرحله انجام می‌شود، با این تفاوت که حدواسط این مکانیزم **کربانیون** است و برعکس مکانیزم E1، ابتدا هیدروژن و سپس گروه ترک کننده خارج می‌شود. این مکانیزم بر حسب این که واسطه کربانیون مرحله تعیین کننده سرعت باشد یا نه به دو دسته E1cb(irr) و E1cb(rev) تقسیم می‌شود. اگر تشکیل کربانیون مرحله تعیین کننده سرعت باشد، مکانیزم E1cb(irr) خواهد بود.

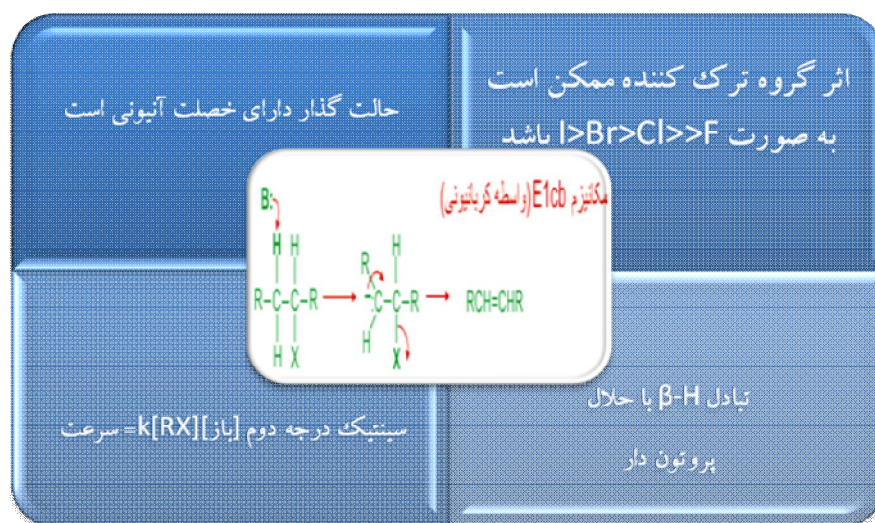
در تعیین مکانیزم باید عوامل زیر را در نظر گرفت:
ماهیت گروه ترک کننده، اثرات الکترونی و فضایی استخلاف‌ها در مولکول واکنش دهنده، ماهیت باز، اثرات حلال، درجه تجمع

در مکانیسم E1 گروه‌های الکترون دهنده^{۳۹} که منجر به پایداری کربوکاتیون می‌شوند، گروه‌های ترک کننده خوب و حلال‌های با قدرت یونش بالا، منجر به تسهیل یونش می‌شوند.

در مکانیسم حذفی بازهای قوی منجر به ارجحیت E1 به S_N1 می‌شود.



^{۳۹}Electron-donating group



✓ جهت شیمی واکنش‌های حذفی

در حالت E1، ابتدا گروه ترک کننده به طور کامل از مولکول جدا شده، کربوکاتیون تشکیل می‌شود و سپس بر حسب ساختار کربوکاتیون و ماهیت بازی، پیوند C-H مناسب شکسته می‌شود. به دلیل سطح نسبتاً بالای انرژی کربوکاتیون، بازهای بسیار ضعیف بر حذف پروتون در این مرحله تأثیر خواهند داشت. از آنجا که در این مکانیزم پس از تشکیل کربوکاتیون ساختاری فوق مزدوج بین کربن و همه‌ی هیدروژن‌های β تشکیل می‌شود و این ساختار تا حدی دارای خصلت پیوند دوگانه است، برهمکنش در اتم‌های کربن پراستخلاف‌تر، بیشتر خواهد بود. آلکن پراستخلاف‌تر که پایدار است، تشکیل می‌شود. از طرفی طبق پذیرنده هاموند، از آنجا که انرژی فعالسازی برای حذف پروتون از کربوکاتیون کم است، حالت گذار به واسطه کربوکاتیونی بیشتر شباهت دارد تا محصول آلکنی.

در سمت دیگر در مکانیزم E1cb جهت حذف تحت کنترل سینتیکی است و هیدروژنی حذف می‌شود که به وسیله اثرات رزونانسی و قطبی استخلاف‌های نزدیک کمترین ممانعت فضایی را داشته باشد. در نتیجه محصول ارجح آلکن کم استخلاف‌تر خواهد بود.

از دیدگاه نظریه حالت گذار مکانیسم E2 به ماهیت دقیق حالت گذار بستگی دارد. هنگامی که حالت گذار واکنش E2 دارای خصلت E1cb باشد، جهت حذف توسط میزان سهولت حذف پروتون تعیین می‌شود.

در واکنش‌های هماهنگ E2 باید پیوندهای C-H و C-X هم سطح و ناهمسو باشند.

از نظر نوع ترک کننده، در ترکیبات دارای ترک کننده خوب (نظیر هالیدها و سولفونات‌ها) تمایل به تشکیل آلکن پایدارتر خواهد بود (قاعده زایتسف، E1) و ترکیبات دارای ترک کننده ضعیف و باردار مثبت (نظیر نمک‌های آمونیوم) تمایل به تشکیل آلکن ناپایدارتر و با استخلاف کمتر دارند (قاعده هوفمان، E1cb).

از نظر نوع باز کاربردی، بازهای قوی‌تر منجر به تشکیل آلکن‌های کم استخلاف‌تر می‌شوند، چرا که باز قوی‌تر خصلت کربانیونی حالت گذار را افزایش می‌دهد و جهت واکنش به سمت E1cb متمایل می‌شود.

از نظر اثرات فضایی، اگر باز و واکنش دهنده هر دو حجیم (پرشاخه) باشند، محصولی ارجح خواهد بود که هیدروژن از سمت خلوت‌تر جدا شود.

✓ شیمی فضایی واکنش‌های حذفی E2

در تعیین شیمی فضایی واکنش حذف همزمان (E2) و تشکیل محصول سین و آنتی عوامل متعددی نقش دارند از جمله:

- ۱- نوع سیستم: در سیستم‌های غیرحلقوی که اوربیتال‌ها در حالت آنتی بهتر همپوشانی می‌کنند، محصول حذف آنتی ارجح است. در این سیستم‌ها حذف آنتی و سین از طریق دوتریم دار کردن ترکیب اولیه و یا استفاده از دیاسترومر قابل تشخیص است.
- ۲- گروه ترک کننده: ترک کننده‌های خوب حذف آنتی را ترجیح می‌دهند در حالی‌که ترک کننده‌های ضعیف به ویژه در حلال‌های غیرقطبی، حذف سین را انجام می‌دهند.
- ۳- اندازه حلقه در سیستم‌های حلقوی: در سیکلوهگزان برای همپوشانی بهتر اوربیتال‌ها، حذف آنتی دو محوری سریعتر رخ می‌دهد؛ در حالی‌که در سیستم‌های صلب نظیر یون N,N,N -تری متیل نوربورنیل آمونیوم، تنها حذف سین رخ می‌دهد.
- ۴- ماهیت باز: آزاد بودن باز یا حضور آن به صورت جفت یون منجر به رخداد حذف سین می‌شود. از طرفی هرچه باز قوی‌تر باشد نسبت حذف سین بیشتر خواهد بود.
- ۵- عوامل کمپلکس دهنده: حضور عوامل کمپلکس دهنده (نظیر اترهای تاجی) که منجر به تسهیل تفکیک جفت یون می‌شود، به کاهش حذف سین می‌انجامد.

۶- اثرات فضایی: در ترکیبات دارای استخلاف‌های β ، آریل یا شاخه‌دار، حذف سین ترجیح دارد، چون در حالت گذار هنگامی که دافعه زیادی وجود داشته باشد، مطابق شکل حذف سین رخ می‌دهد. از منظر دیگر شیمی فضایی، نسبت محصولات E- و Z- برای آلکن‌های درونی دو استخلافی تشکیل شده مهم است.

در اینجا مهم‌ترین عامل ممانعت فضایی باز در گروه ترک کننده است، چرا که گروه ترک کننده و باز حجیم‌تر منجر به صورتبندی پایدارتر شده و در نهایت با حذف آنتی، آلکن Z تشکیل می‌شود.

✓ آبردایی از الکل‌ها

در شرایط اسیدی از طریق مکانیزم E1 می‌توان الکل‌ها را آگیری و آلکن مربوطه را تهیه نمود. در این واکنش، ابتدا اسید گروه هیدروکسیل را پروتونه کرده و با حذف یک مولکول آب و سپس حذف H^+ آلکن تهیه می‌شود.

در بسیاری از الکل‌ها تبادل گروه $-OH$ با حلال، با آپیوشی رقابت می‌کنند. در نتیجه احتمال رخداد S_N^1 هم وجود دارد.

✓ حذف‌هایی که شامل پیوندهای C-H نمی‌شوند

برخی واکنش‌های حذفی هم در سنتز وجود دارند که لزوماً در آن‌ها پیوند C-H شکسته نمی‌شود. از جمله:

- برم زدایی: دی برمیدهای **محاور** توسط عوامل کاهنده مانند روی و یون یداید به صورت **آنتی** فضاویژه حذف می‌شوند. طبق اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی این فرآیند از طریق تشکیل واسطه پل‌دار یون برمید پیش می‌رود.

در دی برمیدهای حلقوی هم حذف **آنتی** رخ می‌دهد.

- فلز M و ترک کننده X: ساختارهای M-C-C-X مستعد حذف و تشکیل پیوند دوگانه هستند. یک مثال بارز در این مورد، اکسی جیوه زدایی در محیط اسیدی است. در اینجا هم واکنش از طریق یون مرکونیوم پیش می‌رود (برعکس اکسی جیوه‌دار شدن).

ترتیب تمایل برای خروج در این دسته از واکنش‌ها به صورت $IHg \sim Ph_3Pb \sim Ph_3Sn > Ph_3S > H$ است.

عوامل مؤثر در سرعت این واکنش‌ها یکی **انرژی پیوند** و دیگری **میزان تأثیر فلز بر خصلت کربانیونی کربن β** از طریق برهمکنش اوربیتال پیوند کربن-فلز است.

- هالوسیلان زدایی: حذف β -هالوسیلان‌ها توسط یون متوکسید و یون فلوئورید قابل انجام است. البته در صورت حضور ترک کننده‌های مناسب در موقعیت β -سیلان، باز هم این حذف رخ خواهد داد.

در صورت حضور گروه هیدروکسی به صورت ترک کننده مناسب در موقعیت بتای سیلان، حذف بتا انجام می‌شود.

- حذف بتای مشتقات استانیلی: استخلاف‌های سیلیلی و استانیلی منجر به پایداری حذف کربوکاتیونی در اتم کربن β می‌شوند و در نتیجه هسته دوست را به سمت کربن آلفا هدایت می‌کنند و در نهایت با مرحله حذف، واکنش کامل می‌شود.

آزمون :

۱. کدام عبارت **نادریست** است؟
(الف) باز قوی‌تر و گروه ترک کننده ضعیفتر منجر به مکانیزم حذفی $E1cb$ می‌شود.

(ب) محصول حذف $E1cb$ ، آلکن کم استخلافتر است.

(ج) گروه‌های ترک کننده خوب معمولاً منجر به حذف با شیمی فضایی سین می‌شوند.

(د) وجود جفت یون در واکنش‌های حذفی، حذف سین را سبب می‌شود.

۲. در واکنش حذف β از ترکیب MCH_2CH_2OH ، به ازاء کدام M سرعت واکنش کمتر است؟

(الف) IHg (ب) Ph_3S (ج) Ph_3Si (د) H

قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها

فهرست موضوعی:

✓ قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها

مفاهیم کلیدی:

- ۱- گروه‌های الکترون کشنده منجر به پایداری کربانیون‌ها می‌شوند.
- ۲- هیدروژن‌های استیلنی از جمله اسیدی‌ترین هیدروژن‌های هیدروکربنی‌اند.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

اسیدی‌ترین هیدروژن هیدروکربن‌ها را تشخیص دهد و این ترکیبات را به ترتیب قدرت اسیدی مرتب نماید.

✓ قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها

کربانیون، بازهای مزدوج^{۴۰} ناشی از حذف پروتون‌های اتم‌های کربن در ترکیبات آلی را کربانیون می‌نامند. این گونه‌ها، هسته دوست‌های خوبی جهت تشکیل پیوند کربن-کربن هستند.

اندازه‌گیری قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها بسیار مشکل است و نیاز به بازهای بسیار قوی و حلال‌های اسیدی ضعیف دارد.

الف) پایداری نسبی شکل‌های خنثی و آنیونی هیدروکربن‌ها

ب) ردیابی ایزوتوپی (ج) طیف سنجی NMR تریتم (^3H) برای مقایسه قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود.

در تفکیک پروتون از ترکیبات آلی جهت قدرت بازی گاهاً پدیده بازگشت درونی رخ می‌دهد.

بازگشت درونی^{۴۱}، پدیده‌ای در سیستم‌های تعادلی است. چنانچه جفت یون با سرعتی بیش از حذف پروتون از کربانیون با حلال، به واکنش دهنده باز گردد، این پدیده رخ می‌دهد. در این

^{۴۰} Conjugate base
^{۴۱} Internal return

صورت در مرکز کایرال پدیده راسمیک شدن رخ خواهد داد. با تغییر حلال و نوع باز می‌توان از رخداد این پدیده جلوگیری کرد.

در مورد ترتیب قدرت اسیدی ترکیبات آلی

مقادیر pK مطلق نیستند و به حلال و کاتیون بستگی دارند.
در مورد استخلاف‌های فنیلی قدرت اسیدی به صورت $Ph_3CH > Ph_2CH_2 > PhCH_3$ است.
حضور حلقه‌های بنزن جوش خورده، منجر به افزایش قدرت اسیدی سیکلوپنتادی ان می‌شود.
استخلاف‌های آلیلی از طریق مزدوج شدن، کربانیون را پایدار می‌کنند.
هیدروژن‌های متصل به هیدروکربن با هیبرید sp^2 (بنزن و اتن) از هیدروژن‌های متصل به کربن اشباع sp^3 اسیدی‌ترند.
هیدروژن‌های آلکین انتهایی از اسیدی‌ترین هیدروژن‌های ترکیبات هیدروکربنی هستند.
برای هیدروکربن‌های اشباع قدرت اسیدی به قدری کم است که تعیین pK به راحتی قابل انجام نیست.
در حلقه‌های کوچک به دلیل بیشتر بودن خصلت S در اوربیتال‌ها، قدرت اسیدی بیشتر است.
در کربانیون‌های مسطح، جفت الکترون تنها اوربیتال P را اشغال می‌کنند.

به طور کلی، دو عامل اساسی (الف) ویژگی‌های ذاتی پیوند C-H از جمله هیبرید شدن و کشش و (ب) پایداری آنیون، در تعیین قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها نقش دارند.

در مسیر تولید کربانیون در حضور حلال غیرقطبی، پیکربندی حفظ می‌شود در حالیکه در حلال قطبی، وارونگی پیکربندی رخ می‌دهد.

آزمون :

۱. کدام ترکیب اسید قوی‌تری است؟

Ph_3CH (د)

Ph_2CH_2 (ج)

$PhCH_3$ (ب)

CH_4 (الف)

۲. کدام عبارت نادرست است؟

- (الف) آلکینهای انتهایی از اسیدیترین هیدروکربنها هستند.
(ب) فلورن اسید قویتری نسبت به دی بنزوسیكلوهیتتریان است.
(ج) آنتالپی تفکیک پروتون هیدروکربنها در فاز گازی به مراتب کمتر از محلول است.
(د) مزدوج شدن آللی موجب پایدار شدن کربانیون می‌شود.

خصوصیت کربانیون در ترکیبات آلی فلزی

فهرست موضوعی:

✓ خصوصیت کربانیون در ترکیبات آلی فلزی

مفاهیم کلیدی:

- ۱- ترکیبات آلی فلزی جزء بازهای قوی به شمار می‌روند.
۲- ساختار ترکیبات آلی فلزی در فاز گازی و محلول متفاوتند.

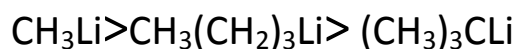
هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

عوامل مؤثر بر خصلت مشتقات فلزی کربانیونی را نام برده و اثر آنها را توضیح دهد.

✓ خصوصیت کربانیون در ترکیبات آلی فلزی

یکی از روش‌های متداول تهیه مشتقات آلی فلزی، استفاده از ترکیبات هالوژن‌دار است. فلزات Li و Mg و چند فلز الکتروپوزتو دیگر، قادر به انجام این واکنش می‌باشند. این ترکیبات آلی فلزی دارای خصلت بازی شدیدی هستند که ترتیب قدرت بازی آنها براساس تعداد استخلاف-های الکترون دهنده بدین صورت می‌باشد:



ترکیبات آلی لیتیم به دلیل الکتروپازیتیو بودن فلز Li بیشتر در این زمینه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در فاز محلول، این ترکیبات دارای ساختار تجمعی‌اند که بر حسب ساختار گروه آلی و حلال نوع تجمع‌شان متفاوت است. بعنوان مثال CH_3Li به فرم تترامر و دارای ساختار مکعبی واپیچیده می‌باشد (شکل ۵-۱). در حالیکه در فاز گازی به فرم مونومر و با ساختاری شبیه به ساختار هیدروکربن متناظرشان حضور دارند.



شکل ۵-۱- ساختار مکعبی پیچیده ترکیبات هیدروکربنی لیتیم‌دار

در نتیجه می‌توان گفت پیوند C-Li دارای خصلت کووالانسی زیادی است. انحلال پذیری زیاد در حلال‌های غیرقطبی هم دلیل ساختار خوشه‌ای^{۴۲} این دسته ترکیبات است.

در فاز محلول نوع حلال‌پوشی (تعداد مولکول‌های حلال که بتوانند کاتیون لیتیم را حلال‌پوشی نمایند)، تعیین کننده قدرت واکنش‌پذیری ترکیب است. بعنوان مثال در حضور آمین‌های نوع چهارم (تترا متیل اتیلن دی آمین) که قادر به تشکیل کمپلکس با لیتیم هستند، ترکیب قادر به از دست دادن بسیار سریع پروتون می‌باشد.

از طرفی همین ساختار تراکم خوشه‌ای باعث می‌شود که:

- سرعت حذف پروتون در ترکیبات آلی لیتیم بسیار کاهش یافته و بیشتر از آنکه ترکیب نقش بازی داشته باشد، نقش یک هسته دوست را ایفا کند.
- قبل از اینکه بخواهد بعنوان کربانیون واکنش دهد، انرژی زیادی برای شکستن پیوندهای تراکمی مصرف می‌کند.

ترکیبات کربونیل از هیدروکربن‌ها اسیدی‌ترند.

آزمون :

۱. قدرت بازی کدام واکنشگر آلی فلزی کمتر است؟

الف) CH_3Li ب) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ د) $t\text{-BuLi}$

^{۴۲}Cluster structure

۲. کدام عبارت درست است؟
- الف) متیل لیتیم عمدتاً به صورت ساختار هگزامر وجود دارد.
- ب) واکنش‌پذیری ترکیبات آلی لیتیم با افزایش مولکولهای که بتوانند کاتیونهای لیتیم را حلالپوشی نمایند، افزایش می‌یابد.
- ج) واکنش t -بوتیل لیتیم با تولوئن، واکنش سریعی به شمار می‌رود.
- د) واکنش انتقال پروتون واکنشگرهای آلی فلزی نسبت به حمله هسته‌دوستی به گروه کربونیل سریعتر است.

کربانیون‌ها با گروه‌های عاملی پایدار می‌شوند.

فهرست موضوعی:

✓ کربانیون‌ها با گروه‌های عاملی پایدار می‌شوند.
مفاهیم کلیدی:

- ۱- ردیابی تبادل ایزوتوپی دوتریم و سرعت هالوژن‌دار شدن ترکیبات کربونیل، روش‌های اندازه‌گیری قدرت بازی‌اند.
- ۲- بسته به شرایط واکنش، احتمال تشکیل دو انولات سینتیکی و ترمودینامیکی در اثر واکنش ترکیب کربونیل‌دار با بازهای قوی وجود دارد.
- ۳- ایلیدها دسته‌ای از ترکیبات کربانیونی هستند.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- عوامل پایدار کننده کربانیون را نام ببرد.
- ۲- کربانیون‌های مختلف را نام برده و ترتیب واکنش‌پذیری آنها را بنویسد.

✓ کربانیون‌ها با گروه‌های عاملی پایدار می‌شوند.



کربانیون‌ها دسته مهمی از حدواسط‌های واکنش‌های سنتزی هستند. دو عامل اصلی در تعیین پایداری این ترکیبات نقش دارند:

الف) در همه ترکیبات هیدروکربنی استخلاف‌های الکترون کشنده منجر به پایداری قدرت اسیدی پیوند C-H می‌شوند.

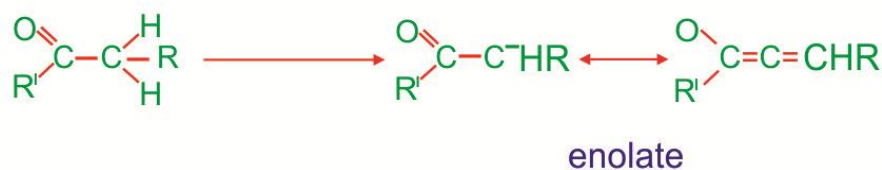
ترتیب اثرگذاری استخلاف‌ها بدین صورت است:



این ترتیب هم از اثر قطبی و هم اثر رزونانسی ناشی می‌شود.

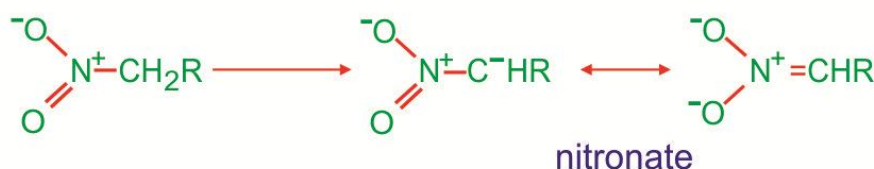
برخی از کربانیون‌های متداول عبارتند از انولات و نیتروئات، که توسط عامل رزونانسی پایداری می‌شوند و آنیون سولفون که توسط عامل قطبش پایداری می‌شود.

انولات: کربانیون حاصل از حذف پروتون آلفای ترکیبات کربونیل‌دار را انولات می‌نامند (شکل ۵-۲).



شکل ۵-۲- فرم‌های رزونانسی انولات

نیترونات: آنیون‌های حاصل از ترکیبات دارای گروه نیترو را نیترونات می‌نامند (شکل ۳-۵).



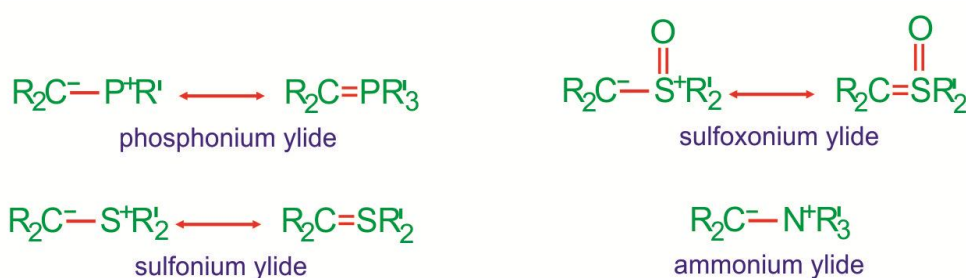
شکل ۳-۵- فرم‌های رزونانسی نیترونات

گروه سیانو به دلیل مزاحمت کم و قدرت کشندگی نسبتاً خوب قادر به پایدار کردن بار منفی در کربن مجاور خود می‌باشد.

عناصر تناوب سوم به خصوص فسفر و گوگرد هم قادر به تشکیل کربانیون‌های پایدار هستند. در اینجا عوامل قطبش و عدم استقرار بار (فوق مزدوج شدن اوربیتال σ^* پیوند C-S) منجر به پایداری بار منفی می‌شوند.

کربانیون در مجاورت استخلاف تری آریل سیلیل به علت قطبش‌پذیری پایدار است.

ایلید^{۴۳}: مولکول‌هایی که در ساختار یکی از فرم‌های رزونانسی آن‌ها دو اتم مجاور با هشت-تایی الکترونی دارای بارهای مخالف باشند (شکل ۴-۵).



شکل ۴-۵- ساختار چند ایلید مختلف

ایلیدهای سولفوکسونیم به دلیل حضور اکسیژن الکترون‌گاتیو اضافی از ایلید سولفونیم پایدارتر هستند.

راه‌های اندازه‌گیری سرعت تشکیل انولات‌ها عبارتند از:

- روش قدیمی: اندازه‌گیری سرعت هالوژن‌دار شدن ترکیبات کربونیلی (سرعت این واکنش تأییدی است بر سرعت پروتون‌زدایی و تشکیل فرم انولات)
- روش جدید: ردیابی تبادل ایزوتوپی دوتریم و تریتم
- ب) ممانعت فضایی عامل دیگر تأثیرگذار بر پایداری کربانیون است. با حجیم‌تر شدن ممانعت فضایی سرعت حذف پروتون کاهش می‌یابد: $\text{CH}_3 > \text{RCH}_2 > \text{R}_2\text{CH}$

در کتون‌های نامتقارن احتمال تشکیل بیش از یک انولات وجود دارد. بین فرم‌های مختلف تعادل برقرار است. می‌توان با استفاده از مقدار اضافی کتون، از طریق انتقال برگشت‌پذیر پروتون بین انولات‌های مختلف این تعادل را برقرار ساخت و همچنین با استفاده از افزودنی‌های تفکیک کننده نظیر HMPA تعادل را به سمت وضعیت مطلوب‌تر هدایت کرد.

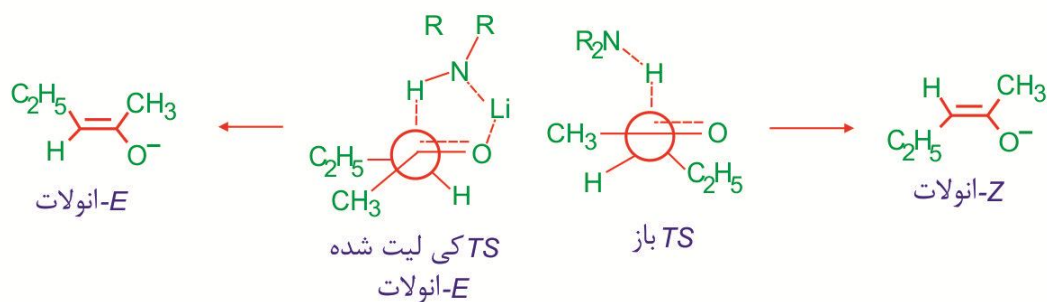
به طور کلی، احتمال تشکیل دو فرم اصلی انولات در کتون نامتقارن وجود دارد:

کنترل سینتیکی: در این شرایط پروتون از سر خلوت‌تر جدا می‌شود و این حذف سریع‌تر است.

کنترل ترمودینامیکی: در این شرایط پروتون از سر شلوغ‌تر جدا می‌شود و این حذف کندتر است. در این شرایط انولات پایدارتر تشکیل می‌شود. (البته نباید ممانعت به حدی باشد که مانع حمله باز به هیدروژن شود).

در صورت حضور استخلاف‌های رزونانس دهنده، انولات مزدوج در شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی محصول ارجح خواهد بود.

علاوه بر نسبت انولات‌های سینتیکی و ترمودینامیکی، نسبت ایزومرهای فضایی E و Z هم اهمیت دارند (شکل ۵-۵) که در این مورد ساختار گذار (کی‌لیت شده با لیتیم یا حالت آزاد) تعیین کننده محصول ارجح است.



شکل ۵-۵- ساختار حالات گذار انولات‌های Z و E

در حضور HMPA ساختار گذار آزاد تشکیل می‌شود زیرا این ترکیب منجر به حل شدن یون Li^+ شده و از کئوردینه شدن لیتیم با اکسیژن جلوگیری می‌کند.

در کتون‌های حلقوی هم عوامل متعددی در سرعت و نسبت تشکیل انولات‌ها مؤثرند. به عنوان مثال در حلقه نوربورنان حذف پروتون آگرو که با ممانعت روبروست، ارجح است، در حالیکه در سیکلوهگزانون حذف پروتون محوری که فضا رپیچشی کمتری را متحمل می‌شود، برتری دارد.

آزمون :

۱. وجود کدام گروه عاملی در ترکیبات کربونیل، تمایل به تشکیل کربانیون را در آنها بیشتر می‌کند؟

الف) NO_2 ب) C=O ج) CO_2R د) CN

۲. سرعت واکنش پروتون‌زدایی کدام ترکیب بیشتر است؟
الف) استن ب) ۲-بوتانون ج) ۴و۶-دی متیل-۲-پنتانون د) ۲-پنتانون

۳. قدرت اسیدی کدام سیانوهیدرین بیشتر است؟
الف) CH_3CN ب) NCCH_2CN ج) $(\text{NC})_3\text{CH}$ د) $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})_2$
(الف) (ب) (ج) (د)

انولها و انامینها

فهرست موضوعی:

✓ انولها و انامینها

مفاهیم کلیدی:

۱- انولها یکی از فرمهای توتومری ترکیبات کربونیل دارند که در محیط اسیدی تشکیل می‌شوند.

۲- معمولاً تشکیل انول پراستخلاف‌تر در محیط اسیدی ارجح است.

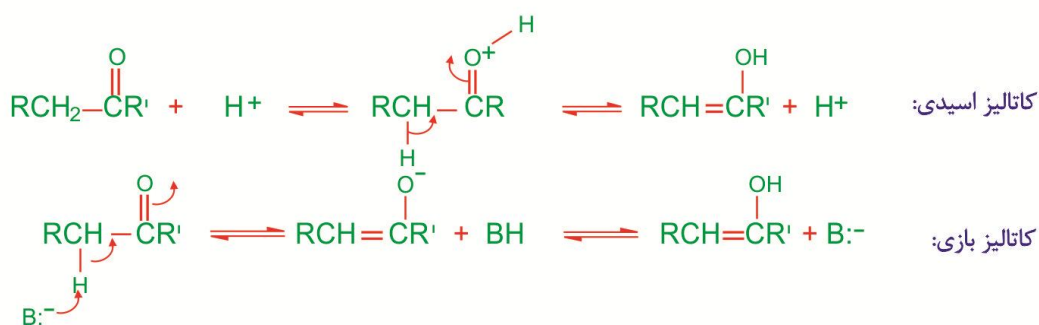
هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

شرایط تهیه و واکنش‌های انولها و انامینها را ذکر کند.

انولها و انامینها

هم در شرایط اسیدی و هم بازی می‌توان از ترکیبات کربونیل به عنوان هسته دوست بهره گرفت. در شرایط اسیدی فرم انولی ارجح است و الکترون‌های π نقش هسته دوستی را به ترکیب می‌دهند در حالیکه در شرایط بازی فرم انولات تشکیل شده و بار منفی کربن آلفا منجر به این امر می‌شود (شکل ۵-۶).



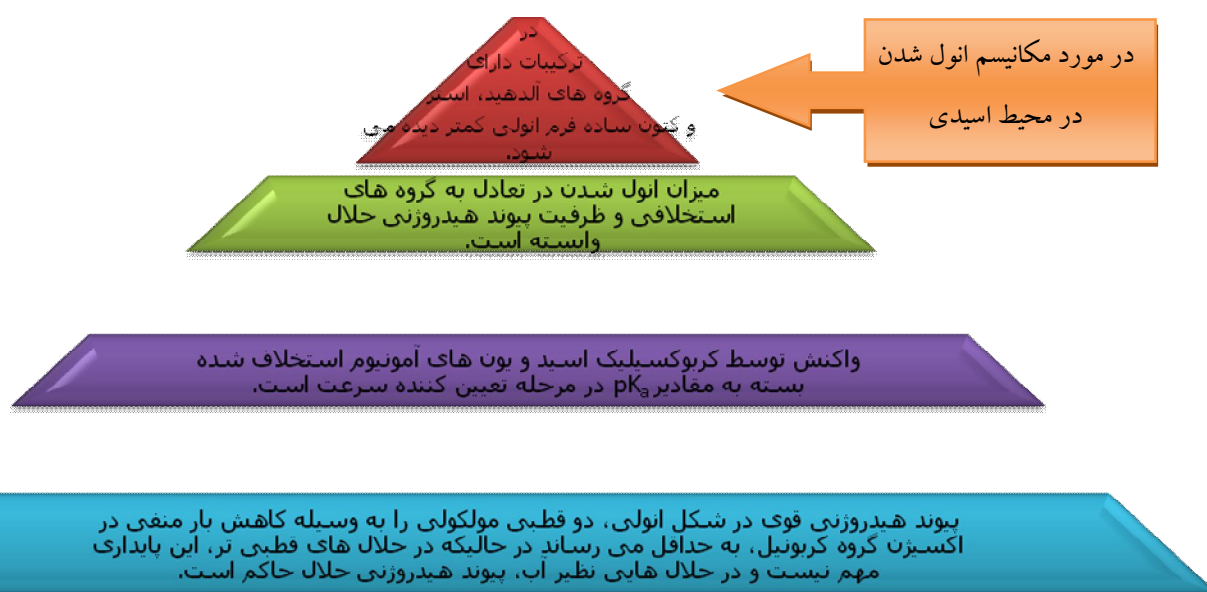
شکل ۵-۶- نحوه تشکیل انولات در شرایط اسیدی و بازی

انول‌ها به اندازه انولات‌ها واکنش پذیر نیستند، زیرا پروتون اضافی در انول باعث می‌شود چگالی الکترونی انول کاهش یابد.

دو تفاوت اصلی بین حذف پروتون کاتالیز شده اسیدی و بازی ایناست که:

الف) در انولی شدن با اسید منجر به تشکیل انول با استخلاف‌های بیشتر می‌شود تا فرم آلکنی پراستخلاف‌تر تشکیل گردد.

ب) اختلاف در واکنش پذیری در سیستم تبادل کاتالیز شده با اسید بسیار کوچکتر از تبادل کاتالیز شده با باز است.



اثر حلال در مورد ترکیباتی که امکان پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مورد آنها وجود ندارد، برعکس می‌شود.

یکی از روش‌های تهیه انول‌های کتون ساده، هیدرولیز مشتقات ارتو استر است. در اینجا حضور باز منجر به تسریع ایزومری شدن و تبدیل استالدهید از طریق انولات می‌شود. همچنین

نوع حلال در طول عمر انول مؤثر است. مثلاً در DMF و DMSO که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند طول عمر انول‌های ناپایدار زیاد است.

انامین: معادل‌های آمینی ترکیبات انولات را انامین می‌نامند (شکل ۷-۵).



شکل ۷-۵- فرم‌های رزونانسی انامین‌ها

این دسته ترکیبات به دلیل بیشتر بودن توانایی الکترون دهنده‌گی نیتروژن نسبت به اکسیژن، از انولات‌ها هسته دوست‌ترند. در انامین‌ها، صورتبندی مطلوب‌تر آن است که استخلاف‌های نیتروژن با کمترین ممانعت از سمت کربن مواجه شوند. در مورد انامین‌های حلقوی، pK_a به اندازه حلقه متصل وابسته است. به طور کلی، انامین‌های ۵ و ۷ عضوی به دلیل مزدوج شدن بهتر الکترون‌های ناپیوندی نیتروژن و پیوند دوگانه، بازهای قوی‌تری هستند.

آزمون :

۱. کدام عبارت در مورد انول‌ها نادرست است؟
 - الف) انول‌ها به اندازه‌ی انولات‌ها واکنش‌پذیر نیستند.
 - ب) انولی شدن با اسید ترجیحاً به تشکیل انول با استخلاف‌های کمتر منجر می‌شود.
 - ج) میزان انول موجود در تعادل از گروه‌های استخلافی و نوع حلال تاثیر می‌پذیرد.
 - د) ترکیبات دو کربنیلی ۵ تمایل زیادی برای انولی شدن دارند.

۲. سرعت انولی شدن کدام ترکیب بیشتر است؟

الف) استن	ب) ۲-بوتانول	ج) ۳-پنتانول
		د) ۲-متیل-۳-پنتانول

۳. کدام حلال توانایی افزایش طول عمر انول‌های ناپایدار را ندارد؟

الف) DMF	ب) DMSO	ج) MeOH	د) HMPA
----------	---------	---------	---------

کربانیون‌ها بعنوان هسته دوست در واکنش‌های



فهرست موضوعی:

- ✓ واکنش-
های استخلافی واکنشگرهای آلی فلزی
- ✓ واکنش-
های جایگزینی انولات‌ها

مفاهیم کلیدی:

- ۱- کربانیون‌ها بعنوان هسته دوست در واکنش‌های استخلافی و جانشینی کاربرد دارند.
- ۲- کربانیون‌ها در واکنش‌های استخلافی از طریق مکانیزم S_N^2 واکنش می‌دهند.
- ۳- در انولات‌ها احتمال حمله هسته دوست به دو موقعیت اکسیژن و کربن وجود دارد. بسته به عوامل مختلف از جمله سخت و یا نرم بودن هسته دوست، درجه تجمع، گروه ترک کننده و... نسبت محصولات حمله به کربن و اکسیژن متفاوت خواهد بود.

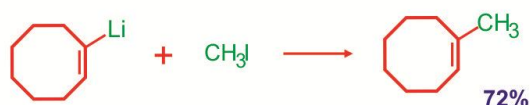
هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

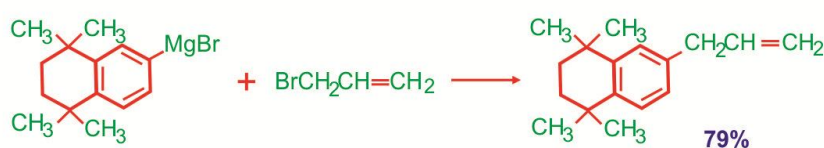
- ۱- محصول
واکنش‌های S_N^2 کربانیون‌ها را به درستی ذکر کند.
- ۲- محصول
واکنش‌های انولات‌ها را به درستی ذکر کند.
- ✓ واکنش-
های استخلافی واکنشگرهای آلی فلزی

کربانیون‌ها هسته دوست‌های نرمی هستند که در واکنش‌های S_N^2 بکار می‌روند. در اینجا شاهد دو نمونه واکنش‌گرهای آلی فلزی هستیم که اوربیتال sp^2 یا واکنش‌گرهای آلی فلزی پایدار درگیرند (شکل ۵-۷).

A. واکنش گرهای آلی لیتیم



B. واکنش گرهای آلی منیزیم



شکل ۵-۷- دو نمونه از واکنش‌گرهای آلی فلزی

در مورد واکنش‌گرهای آلی لیتیم، آنیون هالید وارد ساختار خوشه‌ای ترکیب آلی لیتیم شده و مولکول‌های حلال می‌توانند بعنوان لیگاند جایگزین آن شوند و در کل یک ساختار تترامری با گروه آلی تشکیل دهد. البته ابتدا از طریق یک مکانیسم حلقوی حدود سه چهارم محصول حاصل می‌شود و سپس با کامل شدن جایگزینی، یون هالید داخل خوشه لیتیم به جای موقعیت یکی از لیگاندها قرار می‌گیرد.

واکنش-

✓

های جایگزینی انولات‌ها

چگونگی ساختار و شیمی فضایی انولات‌ها در محلول بر روند واکنش و نوع محصول مؤثر است. انولات‌ها در محلول بسته به نوع حلال و ساختار انولات به شکل‌های مختلف حضور دارند. به عنوان مثال انولات لیتیم ایزوبوتیروفنون در THF به صورت تترامر موجود است. از روی K_{eq} تعادل دimer و monomer برای انولات ۲- (۴-بی فنیل) سیکلوهگزانون بیانگر فعال‌تر بودن monomer در واکنش آلکیل‌دار شدن است.

به دلیل فرم‌های رزونانسی انولات‌ها، هم اکسیژن و هم کربن می‌توانند نقش هسته دوست را ایفا کنند. در کل هسته دوست‌های نرم‌تر، موقعیت کربن را ترجیح می‌دهند. در مورد واکنش پذیری انولات‌ها دو مورد دارای اهمیت‌اند:

الف) سرعت واکنش: این عامل با استفاده از HMPA، حلال ناپروتونی قطبی (DMSO, DMF) و تغییر کاتیون فلز ($\text{BrMg} < \text{Li} < \text{Na} < \text{K}$) افزایش می‌یابد.

ب) نسبت آلکیل‌دار شدن C به O: چندین عامل در تعیین این نسبت مؤثرند، از جمله:

گروه ترک

کننده: این عامل بیشترین تأثیر را دارد. در صورت حضور گروه ترک کننده نرم احتمال آلکیل‌دار شدن کربن بیشتر می‌شود. از طرفی گروه ترک کننده سخت (سولفونات) قادر به تشکیل ساختار گذار ۶ عضوی برای هر دو موقعیت O و C است در حالیکه هالیدها تنها در مورد آلکیل‌دار شدن کربن این ساختار گذار را تشکیل می‌دهند.

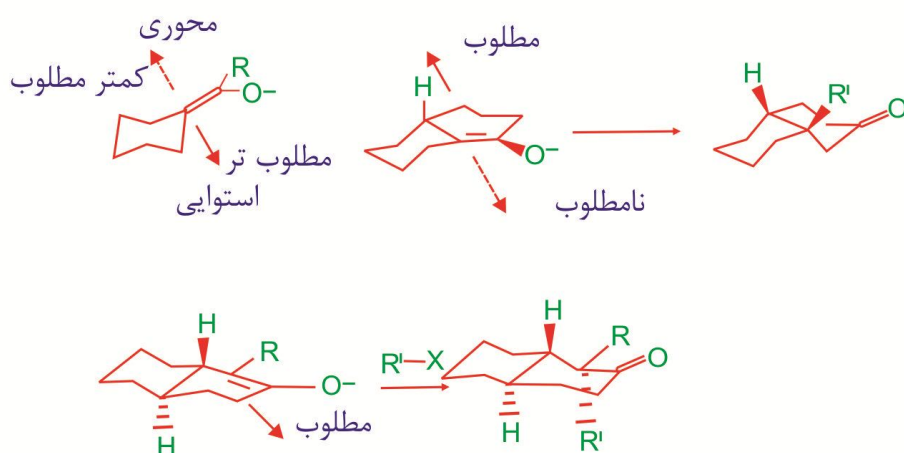
حلال:

حلال‌های ناپروتونی قطبی حلال پوش ضعیف‌تری بوده و تفکیک بیشتری رخ می‌دهد. در نتیجه احتمال O-آلکیل‌دار شدن افزایش می‌یابد. در حالیکه در THF و الکل‌ها احتمال C-آلکیل‌دار شدن بیشتر است.

درجه

تجمع: برای اینکه نسبت آلکیل‌دار شدن در سر اکسیژنی افزایش یابد، باید گسسته شدن کاتیون و سر اکسیژن بیشتر رخ دهد. با افزودن HMPA و دیگر عوامل کمپلکس دهنده یا کاتیون فلزی، واکنش بیشتر به سمت O-آلکیل‌دار شدن پیش می‌رود. پارامتر دیگری که در واکنش‌های انولات‌ها مورد توجه است، جهت افزایش به انولات است که این عامل تعیین کننده فضاشیمی محصول خواهد بود. در اینجا اثرات فضایی و فضای الکترونی بیشترین تأثیر را دارند. این عامل در ترکیبات حلقوی محسوس‌تر است.

در تصویر زیر شاهد مسیرهای حمله هسته دوست در چند نمونه از انولات‌های حلقوی هستید. همانطور که می‌بینید همواره حمله هسته دوست از سمتی که ممانعت کمتری وجود داشته باشد، ارجح است (شکل ۵-۸).



شکل ۸-۵- مسیرهای مطلوب حمله هسته دوست در ترکیبات مختلف

در مورد ترکیبات غیرحلقوی، صورتبندی انولات نقش اصلی را دارد و آلکیل دار کردن برای استخلاف‌های بزرگ عموماً به صورت آنتی رخ می‌دهد. در این مورد حضور استخلاف‌ها نقش مؤثری در بالا بردن فضاگزینی دارد.

آزمون :

۱. در حضور کدام کاتیون فلز، تمایل واکنش‌پذیری انولاتها در واکنشهای SN2 بیشتر می‌شود؟

الف) K ب) Na ج) Li د) MgBr

۲. به ازاء کدام X درصد O-آلکیل دار شدن نمک پتاسیم اتیل استواسات بیشتر است؟

الف) I ب) Cl ج) Br د) OTs

واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیل در مقابل افزایش

فهرست موضوعی:

- واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیل در مقابل افزایش

مفاهیم کلیدی:

- ۱- مهم‌ترین واکنش‌های ترکیبات دارای گروه کربونیل عبارتند از واکنش‌های افزایشی، تراکمی و جایگزینی
- ۲- واکنش‌های ترکیبات کربونیل‌دار عموماً از یک حدواسط چهاروجهی عبور می‌کنند.
- ۳- استخلاف‌های الکترون دهنده منجر به تسهیل انجام واکنش افزایش در آلدهید می‌شوند.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- انواع مکانیزم‌های افزایش هسته دوستی را نام ببرد و توضیح دهد.
- ۲- عوامل مؤثر بر واکنش افزایشی به ترکیبات کربونیل‌دار را نام ببرد.

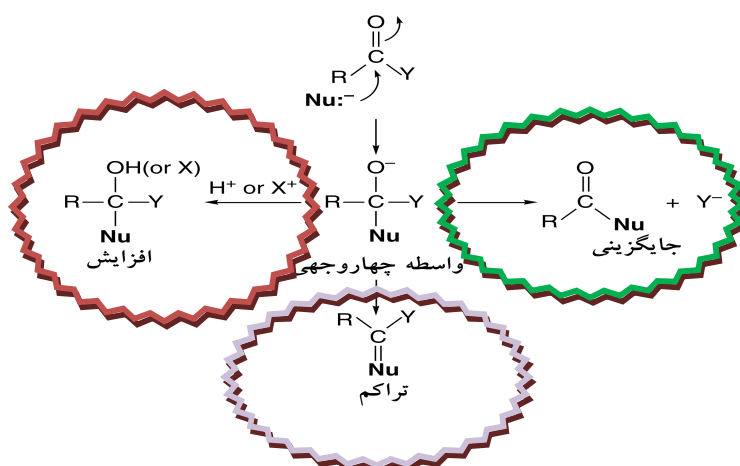
• واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیل در مقابل افزایش

گروه کربونیل به دلیل قطبش پیوند $C=O$ در معرض حمله هسته‌دوست‌ها و تشکیل واسطه چهاروجهی قرار دارد که بسته به شرایط، یکی از مسیرهای زیر را طی خواهد کرد (شکل ۶-۱)

واکنش افزایشی: تبدیل مستقیم واسطه چهاروجهی به محصول

واکنش تراکمی^۲: حذف اکسیژن کربونیل از واسطه و تشکیل پیوند دوگانه

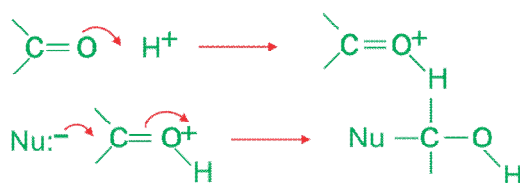
واکنش جایگزینی^۲: حذف یکی از گروه‌های متصل به واسطه چهاروجهی و تشکیل مجدد کربونیل



شکل ۶-۱- شمای کلی واکنش‌های ترکیبات کربونیل‌دار

در حالت کلی سه مکانیزم اصلی برای واکنش‌های افزایشی^{۴۴} به گروه کربونیل ارائه شده است:

الف) پروتون‌دار شدن گروه کربونیل و سپس حمله نوکلئوفیل به آن (شکل ۶-۲) این مکانیزم برای هسته‌دوست‌های ضعیف مناسب است و در محیط اسیدی بهتر رخ می‌دهد.

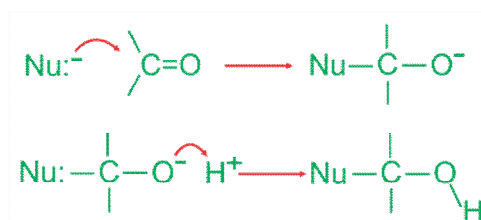


شکل ۶-۲- مکانیزم پروتون‌دار شدن کربونیل و حمله نوکلئوفیل به آن در مرحله بعد

ب) افزایش هسته‌دوست به گروه کربونیل و سپس پروتون‌دار شدن واسطه چهاروجهی (شکل ۶-۳)

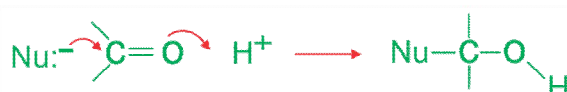
این مکانیزم برای هسته‌دوست‌های قوی که نسبت به گروه کربونیل بازی‌تر هستند، کاربرد دارد. توجه به این نکته حائز اهمیت است که حضور عوامل پروتون دهنده در مرحله اول، منجر به کاهش هسته دوست و در نتیجه کاهش سرعت واکنش می‌شود.

^{۴۴}Addition Reactions
^۲Condensation Reactions
^۳Substitution Reactions



شکل ۳-۶- مکانیزم افزایش هسته دوست به کربونیل و پروتوندار شدن در مرحله بعد

ج) انتقال هماهنگ پروتون^{۴۵} و حمله هسته دوست (شکل ۴-۶)
این مکانیزم برای هسته دوست‌هایی که خصلت بازی کمتری دارند پیشنهاد می‌شود.



شکل ۴-۶- مکانیزم انتقال هماهنگ پروتون و حمله هسته دوست

هرچه هسته دوست ضعیف‌تر و خصلت بازی آن کمتر باشد، پروتوندار شدن کامل یا جزئی گروه کربونیل بیشتر اهمیت پیدا می‌کند.

کاتیون‌های فلزی و برخی اسیدهای لوئیس می‌توانند نقش کاتالیزور را در واکنش افزایشی به گروه کربونیل ارائه کنند.

^{۴۵}Concerted Proton Transfer



مهم‌ترین پارامتر، **واکنش‌پذیری ذاتی گروه کربونیل** است. کتون‌هایی که دارای ممانعت فضایی زیاد باشند، به دلیل اثرات فضایی کمتر واکنش‌پذیر خواهند بود. در کتون‌های حلقوی، عامل اصلی **کنشش پیچشی** است.

مطالعات و روابط نشان می‌دهند که واکنش‌پذیری نسبی در واکنش افزایش هسته دوستی به کربونیل، به هسته دوست وابسته‌ترین و نسبت به تغییرات موقعیت حالت گذار حساس نیست.

در مورد واکنش‌های افزایشی برگشت‌پذیر به ترکیبات کربونیل‌دار:

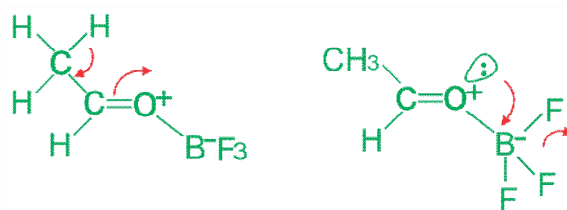
- ❖ استخلاف‌های آلکیلی سرعت افزایش را کاهش می‌دهند.
- ❖ استخلاف‌های الکترون کشنده قوی واکنش افزایشی را تسریع می‌کنند.
- ❖ استخلاف‌های هترواتم در مشتقات کربوکسیلیک اسید از طریق اثر رزونانس تأثیرگذارند.
- ❖ استخلاف‌های آروماتیک گروه کربونیل را پایدار می‌کند و از واکنش پذیری آن میکاهند.

❖ در آلدهیدهای آروماتیک، استخلاف موجود روی گروه آریلی جهت تعادل را تعیین می‌کند به گونه‌ای که استخلاف الکترون دهنده منجر به پایداری آلدهید و بیشتر شدن سرعت افزایش می‌شود.

از طرفی توانایی استخلاف‌ها به عنوان گروه ترک کننده هم در این مورد نقش اساسی دارند. در کل ترتیب واکنش پذیری به صورت $O^- > NR_2 > OR > OAr > Cl$ است. لذا آسیل کلراید نسبت به سایر مشتقات کربوکسیلیک واکنش پذیرتر است.

عامل اصلی دیگر که بر سرعت واکنش افزایشی کربونیل تأثیر دارد، اثر اسیدهای لوئیس است. اسیدهای لوئیس معمولاً در آلدهیدها ساختار آنتی به خود می‌گیرند.

در اثر تشکیل کمپلکس با اسید لوئیس، فوق مزدوج شدن رخ می‌دهد و اثر دهندگی استخلاف‌های آلکیلی با الکترون دوستی کربونیل بهبود می‌یابد (شکل ۵-۶).



شکل ۵-۶- اثر فوق مزدوج شدن در اثر برهمکنش اسید لوئیس و کربونیل

استخلاف‌های الکترون‌گاتیو به کمک اثر قطبی سرعت واکنش پذیری را افزایش می‌دهند و برعکس، گروه‌های دهنده π به کمک اثرات رزونانسی منجر به کاهش واکنش پذیری می‌شوند.

آزمون

۱. سرعت واکنش کدام ترکیب زیر با سدیم بوروهیدرید بیشتر است؟
 (الف) بنزآلدئید (ب) استوفنون (ج) بنزوفنون (د) سیکلوپنتانون
 جواب: گزینه الف
۲. ثابت تعادل واکنش تشکیل سیانوهیدرین برای کدام کتون کمتر است؟
 (الف) $PhCOCF_3$ (ب) $(CH_3)_2C=O$ (ج) $CH_3CH=O$ (د) $CH_2=O$
۳. واکنش‌پذیری نسبی کدام دسته از ترکیبات در مقابل هیدرولیز بیشتر است؟
 (الف) آسیل هالیدها (ب) استرها (ج) آمیدها (د) کربوکسیلیک اسیدها

آبدار شدن و افزایش الكلها به آلهيدها و كتونها

فهرست موضوعی:

آبدار شدن و افزایش الكلها به آلهيدها و كتونها

مفاهيم كليدی:

- ۱- واكنش آبدار شدن آلهيدها و كتونها از طريق مكانيزم كاتاليز ويژه و عمومي هم در محيط اسیدی و هم بازی انجام می‌شود.
- ۲- استخلاف‌هایی که با گروه كربونیل مزدوج می‌شوند (نظير آريل) از سرعت واكنش آبدار شدن تركيب كربونیل می‌کاهند.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

مكانيزم‌های آبدار شدن تركيبات كربونیل‌دار را نام برده و هر يك را با جزييات توضيح دهد.

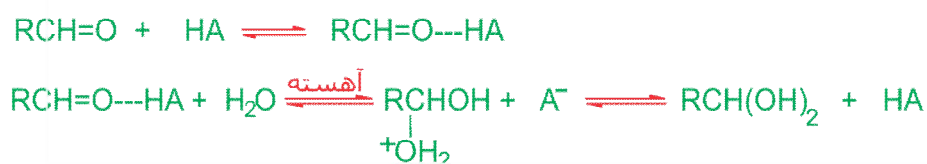
آبدار شدن و افزایش الكلها به آلهيدها و كتونها

واكنش آبدار شدن^{۴۶}، از جمله واكنش‌هایی است که روی مرکز كربونیل تركيبات رخ می‌دهد. ثابت تعادل این واكنش معمولاً نامطلوب است. البته:

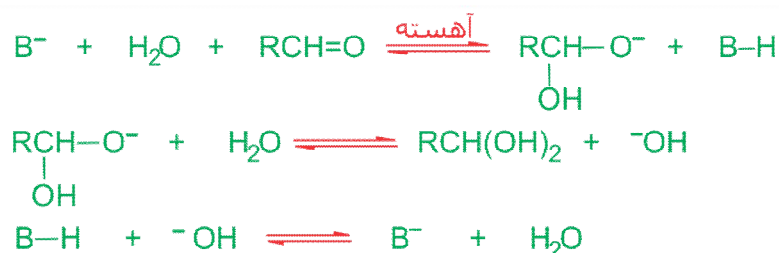
- فرمالدهيد یک مورد استثناست و به طور کامل آبدار می‌شود.

^{۴۶}Hydration

- استخلاف‌های آریل به دلیل پایدار کردن گروه کربونیل از طریق مزدوج شدن منجر به کاهش آب‌دار شدن می‌شوند.
 - کتون‌ها نسبت به آلدهیدها کمتر تمایل به آب‌دار شدن دارند.
 - ترکیبات α-دی کربونیل به مقدار زیادی آب‌دار می‌شوند.
 - برای استالدهید، آب‌دار شدن در محیط اسیدی و بازی بسیار سریع است و ثابت سرعت مرتبه دوم است.
- آب‌دار شدن هم توسط اسید و هم توسط باز کاتالیز می‌شود. در هر دو محیط، مکانیسم عمومی و ویژه برقرار است (شکل ۶-۶). در آب‌دار شدن با استفاده از کاتالیزور عمومی اسیدی، ابتدا پیوند هیدروژنی با اکسیژن کربونیل برقرار می‌شود.



(الف)



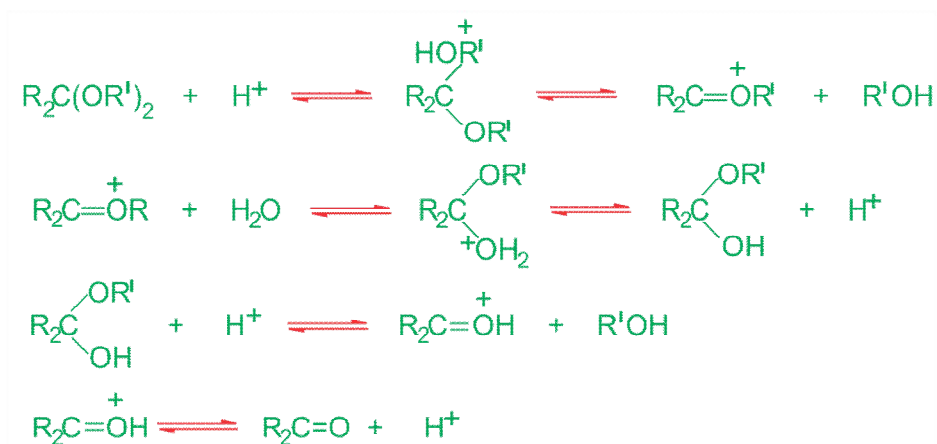
(ب)

شکل ۶-۶- مکانیزم آب‌دار شدن ترکیبات کربونیل: (الف) کاتالیز ویژه اسیدی، (ب) کاتالیز عمومی اسیدی

مشابه سیستم آب‌دار شدن، آلدهیدها و کتون‌ها با الکل‌ها هم واکنش می‌دهند. از واکنش با یک مول الکل، همی استال یا همی کتال و با دو مول الکل، استال و کتال حاصل می‌شود. این استال‌ها و کتال‌های به دست آمده در محلول قلیایی پایدارند.

الکل‌های با استخلاف الکترون کشنده به دلیل کاهش مزدوج شدن $\pi \rightarrow \pi^*$ سخت‌تر همی استال را تشکیل می‌دهند.

واکنش آبدار شدن آلدهیدها و کتون‌ها تعادلی است و با استفاده از روش‌های مختلف نظیر استفاده از واکنشگر آب‌زدا و یا تقطیر می‌توان تعادل را به سمت تشکیل محصول بیشتر پیش برد. مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش به صورت زیر است که عکس واکنش تشکیل استال یا کتال می‌باشد و بعد از پروتون‌دار شدن استال، یک مولکول الکل حذف می‌گردد و حدواسط کاتیونی پایدار تشکیل شده و با افزودن آب و حذف کاتالیز شده با اسید، محصول تشکیل می‌شود (شکل ۶-۷).



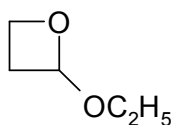
شکل ۶-۷- مکانیسم واکنش استال و کتال در محیط اسیدی

این مکانیسم با اثرات ایزوتوپی، ثابت‌های هامت و اثرات ایزوتوپی حلال تأیید شده است. چنانچه خصلت اسیدی الکل پایین باشد، واکنش از مسیر پروتون‌دار شدن استال پیش می‌رود، در حالیکه با افزایش خصلت اسیدی الکل، قبل از انتقال پروتون، پیوند C-O کاملاً گسسته شده است.

استخلاف‌های پروتون دوست آریل، مرحله پروتون‌زدایی را تسهیل و مرحله حذف را کند می‌کنند.

آزمون

۱. ثابت تعادل واکنش آبدار شدن کدام ترکیب بزرگتر از یک است؟
 الف) CH_3CH_2CHO ب) $(CH_3)_2CHCHO$
 ج) CF_3CHO د) CH_3COCH_3
۲. در استال مقابل کدام ویژگی ساختاری موجب افزایش سرعت هیدرولیز آن می‌شود؟



- (الف) گروه ترک کننده خوب (ب) واسطه‌ی یون اکسونیوم پایدار
(ج) رزونانس (د) از بین رفتن کشش حلقه

واکنش‌های تراکمی آلدهیدها و کتون‌ها با هسته دوست‌های نیتروژن‌دار

فهرست موضوعی:

آبدار شدن و افزایش الکل‌ها به آلدهیدها و کتون‌ها

مفاهیم کلیدی:

- ۱- واکنش افزایش آمین نوع اول به کربونیل برگشت پذیر است و جهت تعادل، به استخلاف نیتروژنی و ساختار ترکیب کربونیل بستگی دارد.
- ۲- واکنش تراکمی ترکیبات کربونیل با هسته دوست‌های نیتروژن‌دار، در هر یک از محدوده‌های pH اسیدی، خنثی و بازی با مکانیزم متفاوتی پیش می‌رود.
- ۳- ایمین پروتون‌دار شده بعنوان یک الکترون دوست نسبت به آلدهید خنثی واکنش پذیرتر است.

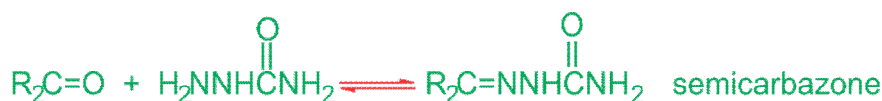
هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

محصول صحیح واکنش ترکیبات کربونیل‌دار با ترکیبات نیتروژن‌دار را نام ببرد.

P1: واکنش‌های تراکمی آلدهیدها و کتون‌ها با هسته دوست‌های نیتروژن‌دار

افزایش آمین‌های مختلف به ترکیبات آلدئیدی و کتونی از مسیر مشابه آبدار شدن پیش می‌رود. این واکنش‌ها تعادلی‌اند و موقعیت تعادل به هر دو ترکیب آمینی و کربونیلی وابسته است. محصول واکنش کتون‌ها به نوع آمین بکار رفته وابسته است (شکل ۸-۶).



شکل ۸-۶- محصولات واکنش آمین‌های مختلف با کتون‌ها

استخلاف‌های آلکیلی بر سرعت واکنش تأثیر زیادی ندارند مگر در حضور گروه بسیار کشنده بری فلوئورو اتیل که پایداری ایمین به شدت کاهش می‌یابد.

در مورد این واکنش:

- ایمین‌ها به سادگی در محیط اسیدی هیدرولیز می‌شوند.
- مکانیزم واکنش به pH محلول و ساختار واکنش دهنده‌ها وابسته است. به طور کلی با افزایش آب به $C=N$ ؛ آمین از واسطه چهاروجهی خارج شده و محصول نهایی تشکیل می‌شود.
- سرعت واکنش به شدت به pH محلول، قدرت بازی ایمین و نوع آلدئید وابسته است.
 - در pH قلیایی: افزایش هسته دوست (یون هیدروکسید) روی پیوند $C=N$ پروتون‌دار شده مرحله تعیین کننده سرعت است. در اینجا سرعت مستقل از pH می‌شود (یعنی سرعت در هر pHی در ناحیه قلیایی ثابت است) و اثر استخلاف در این ناحیه ناچیز است، زیرا افزایش $[OH^-]$ با کاهش مقدار ایمین پروتون‌دار شده جبران می‌شود.
 - در pH میانی: آب به عنوان هسته دوست جانشین هیدروکسید می‌شود.
 - در pH اسیدی: تجزیه حدواسط چهاروجهی تعیین کننده سرعت است. در این محیط، استخلاف‌های الکترون کشنده منجر به افزایش سرعت می‌شوند.

نتایج به دست آمده از روش‌های مدلسازی تشکیل ایمین بیانگر این واقعیت‌اند که:

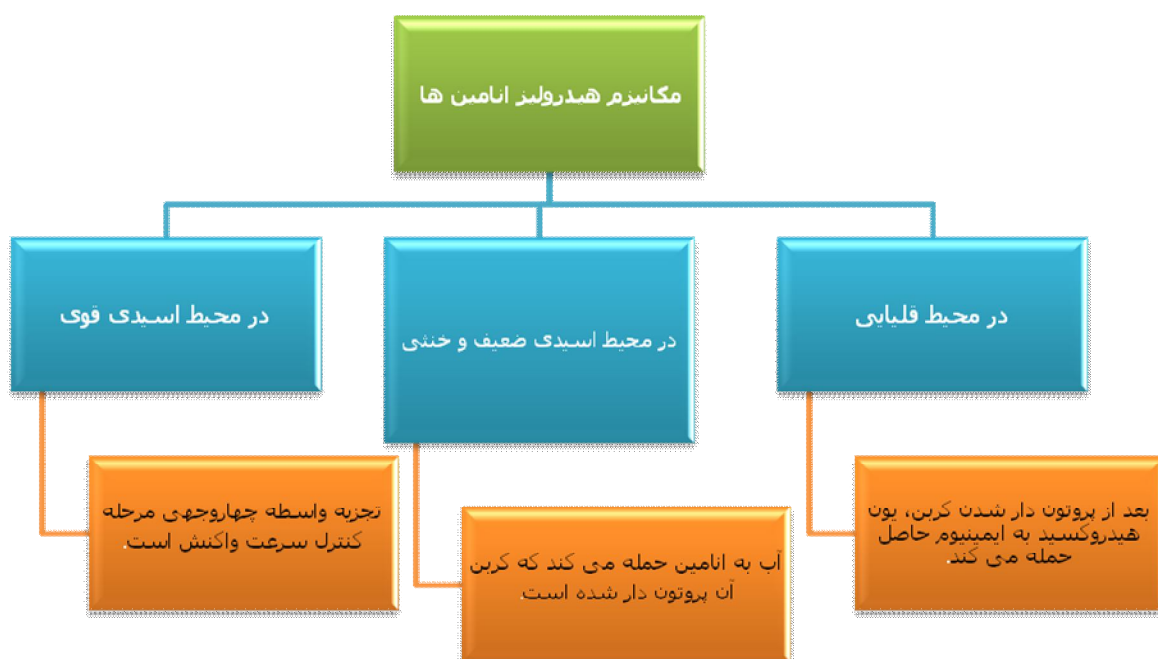
- انتقال پروتون مهم‌ترین مرحله در تعیین انرژی کل واکنش است.
- حضور یک یا دو مولکول آب منجر به تشکیل حالت گذار حلقوی می‌شود.
- افزایش مولکول‌های آب منجر به کاهش شدید انرژی حالت گذار در هر مرحله می‌شود.

تشکیل سایر مشتقات وابسته به ایمین نظیر اکسیم‌ها و هیدرازون‌ها از طریق مکانیزم اسید و باز عمومی کاتالیز شده پیش می‌روند. در مکانیزم اسیدی انتقال پروتون و افزایش هسته دوستی به صورت همزمان رخ می‌دهد و در مکانیزم بازی، حذف همزمان پروتون متصل به نیتروژن و افزایش هسته دوست رخ می‌دهد.

ماهیت مرحله محدودکننده سرعت هم مانند واکنش ایمین‌ها وابسته به pH است. از آنجا که با پروتون‌دار شدن ترکیب آمینو، غلظت فرم هسته دوست پروتون‌دار نشده کم می‌شود، سرعت واکنش نیز کاهش می‌یابد.

در واکنش‌های شامل تشکیل سمی کاربازون‌ها مرحله کنترل کننده سرعت در pH خنثی، آگیری از واسطه چهاروجهی است. البته این مرحله در حضور اسیدها کاتالیز می‌شود.

به خاطر داشته باشید که برخی واکنش‌های افزایشی هسته دوست به ترکیبات کربونیل‌دار در حضور آمین‌های نوع اول تسریع می‌شود، چون آمین‌های نوع دوم نمی‌توانند ایمین تشکیل دهند و مرحله آزدایی منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن می‌شود و محصولان آمین تشکیل می‌گردد.



آزمون 3 Sco.

۱. از واکنش کتونها با کدام ترکیب زیر، محصول اکسیم به دست می آید؟
 الف) هیدرازین ب) متیل آمین ج) هیدروکسیل آمین د) فنیل هیدرازین
 جواب: گزینه ج

۲. واکنش پذیری کدام ترکیب در مقابل افزایش هسته دوستی بیشتر است؟

الف) ArCH=O ب) $\text{ArCH=N}^+\text{HAr'}$ ج) ArCH=NAr' د) ArCH=OH^+
 جواب: گزینه د

واکنش های جایگزینی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها

فهرست موضوعی:

هیدرولیز استرها و تبادل

آمینولیز استرها

هیدرولیز آمیدها

آسیل‌دار کردن گروه‌های نیتروژن و اکسیژن هسته دوست

مفاهیم کلیدی:

- ۱- در واکنش‌های جایگزینی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها، جزئیات مکانیزمی به مکان پروتون‌دار شدن و حد پروتون‌دار شدن در واسطه چهاروجهی بستگی دارد.
- ۲- چند دسته مهم از واکنش‌های جایگزینی مشتقات ترکیبات کربونیلی عبارتند از: هیدرولیز استرها، آمینولیز استرها و هیدرولیز آمیدها
- ۳- هیدرولیز استر با کاتالیز اسیدی برگشت‌پذیر است.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- محصول اصلی واکنش هیدرولیز استرها را به همراه مکانیزم مناسب بنویسد.
- ۲- محصول واکنش آمینولیز استرها را بنویسد.
- ۳- محصول و مکانیزم درستی برای هیدرولیز آمیدها بنویسد.
- ۴- مکانیزم و محصول آسیل‌دار کردن ترکیبات نیتروژن‌دار را بنویسد.

هیدرولیز استرها و تبادل^{۴۷}

دسته مهم دیگر از واکنش‌های سنتزی، واکنش‌های جایگزینی مشتقات کربوکسیلیک اسیدهاست. واکنش پذیری به نوع گروه ترک کننده وابسته است و به ترتیب زیر است:

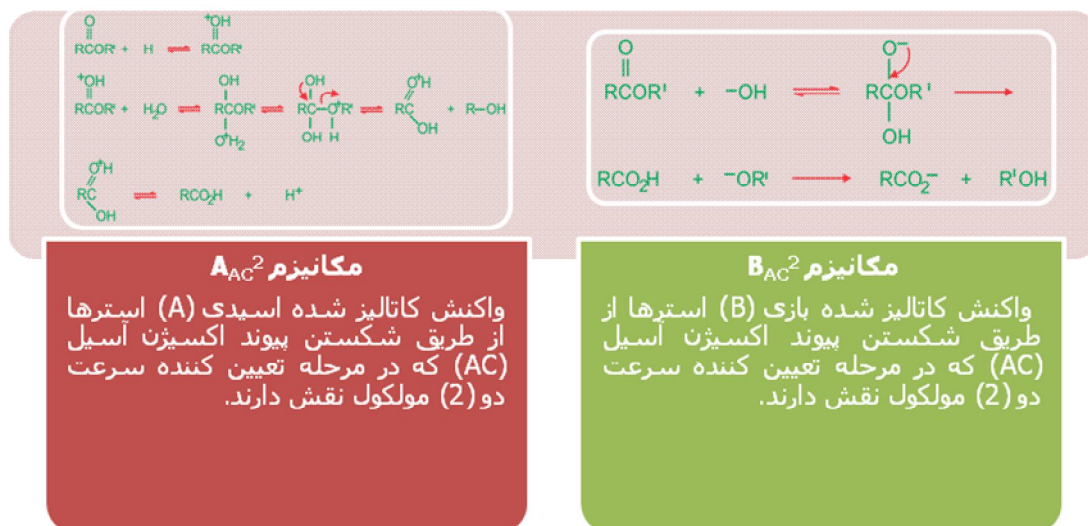


چگونگی مکانیزم این واکنش‌ها به محل پروتونه شدن و حد پروتون‌دار شدن واسطه چهاروجهی بستگی دارد.

هیدرولیز استرها در محیط‌های اسیدی (به صورت برگشت پذیر) و قلیایی (به صورت برگشت ناپذیر) رخ می‌دهد.

^{۴۷}Exchange

مکانیزم‌های پیشنهاد
شده



این مکانیزم‌ها از طریق مطالعات سینتیکی و با استفاده از ایزوتوپ‌های نشان‌دار^{۴۸} تأیید شده‌اند. در این واکنش، استخلاف‌ها نقش کلیدی را ایفا می‌کنند. به عنوان مثال در مکانیزم کاتالیز شده بازی، حضور استخلاف‌های الکترون کشنده هم در گروه آسیل و هم گروه آلکوکسی منجر به تسریع واکنش می‌شود، چرا که حضور گروه الکترون دهنده قادر به مزدوج شدن با گروه کربونیل بوده و حالت گذار پایدار شده و سرعت واکنش پذیری کاهش می‌یابد و گروه الکترون کشنده روی آلکوکسی خروج آلکوکسید را تسهیل می‌کند.

آریل استرها نسبت به آلکیل استرها سریعتر هیدرولیز شده و اکسیژن کربونیل با حلال کمتر تبادل می‌شود.

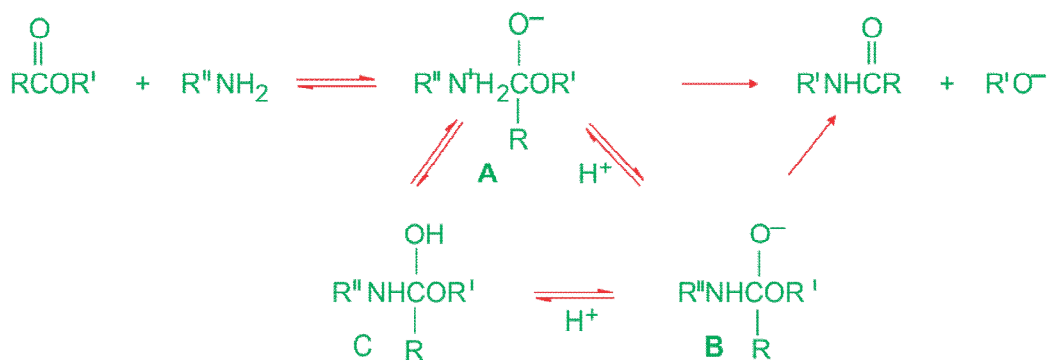
در صورت مشتق شدن استر از الکل نوع سوم واکنش از مسیری غیر از دو مکانیزم گفته شده پیش خواهد رفت. در اینجا در اثر شکسته شدن پیوند اکسیژن-آلکیل، کربوکاتیون پایدار نوع سوم تشکیل می‌شود. این واکنش به نام A_{AL}^1 (واکنش کاتالیز شده اسیدی A همراه با شکسته شدن پیوند اکسیژن-آلکیل AL) نامیده می‌شود.

^{۴۸}Isotopic-Labeling

مکانیزم دیگر در مسیر هیدرولیز استرها، مکانیزم کاتالیز شده هسته دوستی است. بدین ترتیب که واسطه چهاروجهی مستقیماً از حمله هسته دوست به مشتق کربوکسیلیک اسید تشکیل و با خروج گروه آلکوکسی انجام می‌شود. چنانچه واسطه نسبت به مشتق اولیه سریعتر توسط آب یا یون هیدروکسید مورد حمله قرار می‌گیرد. واکنش توسط هسته دوست کاتالیز شده و سریعتر پیش می‌رود. یک نمونه بارز از این واکنش‌ها، هیدرولیز استرهای الکل-های نسبتاً اسیدی (نظیر فنل) در حضور ایمیدازول‌هاست. این مکانیزم در مواردی به کار می‌رود که قدرت بازی گروه آلکوکسی از کاتالیزور هسته دوست بیشتر نباشد. موارد ذکر شده برای هیدرولیز در محیط آبی، در حضور الکل‌ها هم صادق است. تنها در مورد واکنش هیدرولیز استر در حضور الکل‌ها، واکنش در جهتی پیش می‌رود که الکل با قدرت اسیدی کمتر در استر قرار گیرد.

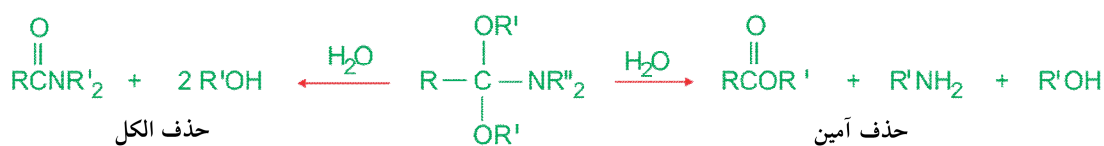
آمینولیز استرها

آمینولیز استرها؛ واکنش استرها با آمین و یا آمونیاک که منجر به تولید آمید می‌شود. در حضور ترک کننده خوب، مرحله کند واکنش، خروج گروه آلکوکسید از واسطه چهاروجهی است، در حالیکه در حضور ترک کننده ضعیف، پروتون زدایی از واسطه چهاروجهی مرحله تعیین کننده سرعت است (شکل ۶-۹).



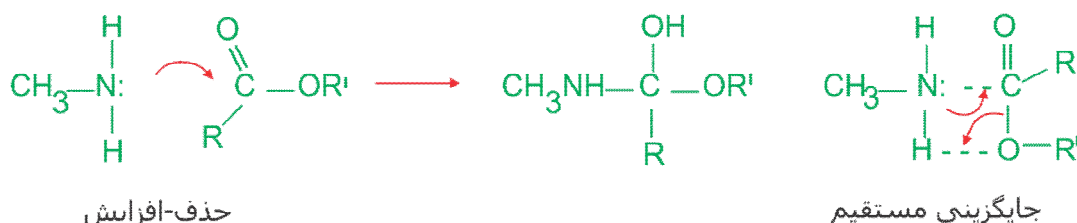
شکل ۶-۹- مسیر واکنش آمینولیز استرها

سینتیک واکنش در حضور کاتالیز بازی مرتبه دوم است. آریل استرها به دلیل پایداری بیشتر یون فنوکسید به عنوان ترک کننده، واکنش پذیرتر از آلکیل استرها هستند. در این واکنش پس از تشکیل حدواسط چهاروجهی اگر الکل حذف شود، آمید تولید می‌شود، در صورتیکه اگر آمین خارج گردد، استر به دست می‌آید (شکل ۶-۱۰).



شکل ۶-۱۰- مسیرهای محتمل بعد از حدواسط چهاروجهی آمینولیز استرها و محصول مورد انتظار

تمایل واکنش به یکی از این دو سمت، به pH محلول وابسته است و در محیط بازی خروج الکل ارجحیت دارد، در حالیکه در محیط اسیدی خروج نیتروژن پروتوندار سریعتر رخ می‌دهد. مکانیزم‌های پیشنهادی برای این واکنش عبارتند از: حذف-افزایش و جایگزینی مستقیم (شکل ۶-۱۱):



شکل ۶-۱۱- مکانیزم‌های پیشنهادی برای آمینولیز استرها

هیدرولیز آمیدها

ترکیبات آمیدی به دلیل درگیر بودن زوج الکترون‌های نیتروژن در رزونانس (در حالت پایه) نسبت به استرها سخت‌تر هیدرولیز می‌شوند. هیدرولیز آمیدها در محیط اسیدی کاتالیز می‌شود، چرا که در محیط بازی، یون‌های آمید نمی‌توانند به خوبی آلکوکسیدها نقش ترک کننده را ایفا کنند. در نتیجه پروتوندار شدن نیتروژن برای تجزیه چهاروجهی ضروری است.

در محیط اسیدی هم اتم اکسیژن نسبت به نیتروژن خصلت بازی بیشتری دارد. دلیل این امر، عدم استقرار الکترون‌های π روی سیستم O-C-N است که در صورت پروتوندار شدن نیتروژن این حالت از بین خواهد رفت.

در محیط اسیدی قوی بعد از پروتونه شدن سر اکسیژنی، آب به کربن آمیدی حمله کرده و حدواسط چهاروجهی تشکیل می‌شود. در این محیط امکان تبادل اکسیژن با آب وجود ندارد و

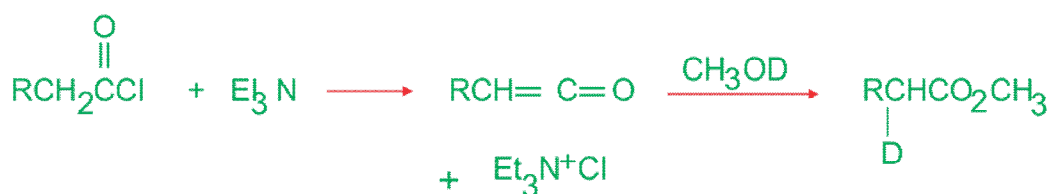
چون گروه آمین خصلت بازی بیشتری دارد، ترک کننده بهتری نسبت به یون هیدروکسید خواهد بود.

آسیل‌دار کردن گروه‌های نیتروژن و اکسیژن هسته دوست

از آنجا که واکنش هیدرولیز استر در محیط اسیدی برگشت پذیر است، از طریق واکنش کربوکسیلیک اسید با الکل‌ها می‌توان استرها را تهیه کرد. جهت پیشرفت واکنش به سمت تشکیل محصول بیشتر می‌توان آب را از محیط خارج کرد.

در صورت واکنش استر با آمین‌ها هم آمید تولید می‌شود. البته این واکنش کندتر پیش می‌رود. گونه‌های فعال‌تر برای انجام واکنش‌های آسیل‌دار کردن گروه‌های نیتروژن و اکسیژن هسته دوست، عبارتند از آسیل کلرایدها و انیدریدها.

معمولاً آسیل‌دار کردن الکل‌ها را در حضور بازهای آلی نظیر پیریدین انجام می‌شود که پروتون‌های اضافی تشکیل شده در محیط حذف شود. از طرفی پیریدین می‌تواند نقش کاتالیزور هسته دوست را ایفا کند. در حالیکه در حضور بازهای آلی دیگر نظیر آمین‌های نوع سوم واکنش از مسیر تشکیل کتن پیش می‌رود (شکل ۶-۱۲).

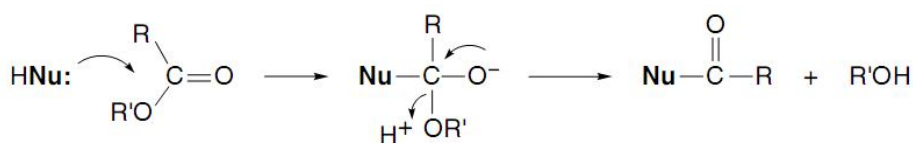


شکل ۶-۱۲ - واکنش آسیل با آمین‌ها و تشکیل کتن

در صورت پیشرفت واکنش از مکانیزم افزایش-حذفی، ابتدا با حذف آنیون هالید از آسیل، یون آسیلیوم تشکیل شده و با افزایش الکل استر مربوطه تولید می‌شود. واکنش از مکانیزم تفکیکی شبیه S_N^1 انجام می‌شود.

آزمون

۱. واکنش هیدرولیز استر زیر از طریق چه مکانیزمی انجام شده است؟



الف) A_{AC2} ب) B_{AC2} ج) A_{AL1} د) کاتالیز هسته‌دوستی

۲. کدام عبارت نادرست است؟

- الف) در واکنش کاتالیز بازی هیدرولیز استرها، همیشه استخلافهای الکترون‌کشنده سرعت هیدرولیز را کاهش می‌دهند.
- ب) هیدرولیز آمیدها سخت‌تر از هیدرولیز استرها انجام می‌شود.
- ج) اسیل ایمیدازولها نسبت به آمیدهای دیگر بسیار سریعتر هیدرولیز می‌شوند.
- د) در آسیددار کردن الکلها، پیریدین به عنوان کاتالیزور هسته دوست عمل می‌کند.

کاتالیز درون مولکولی

فهرست موضوعی:

کاتالیز درون مولکولی

مفاهیم کلیدی:

- ۱- گاهی گروه عاملی در ساختار مولکول واکنش دهنده در موقعیتی بین گروه کاتالیزوری و مرکز واکنش می‌باشد و قادر به ایفای نقش کاتالیزوری است این‌ها به عنوان کاتالیزور درون مولکولی شناخته می‌شوند.
- ۲- گروه کربوکسیلیک یونیده نشده بعنوان کاتالیزور اسیدی عمومی و کربوکسیلات بعنوان کاتالیز هسته دوستی عمل می‌کند.
- ۳- مهم‌ترین کاتالیزهای درون مولکولی طبیعی، آنزیم‌ها هستند.

هدف‌های رفتاری:

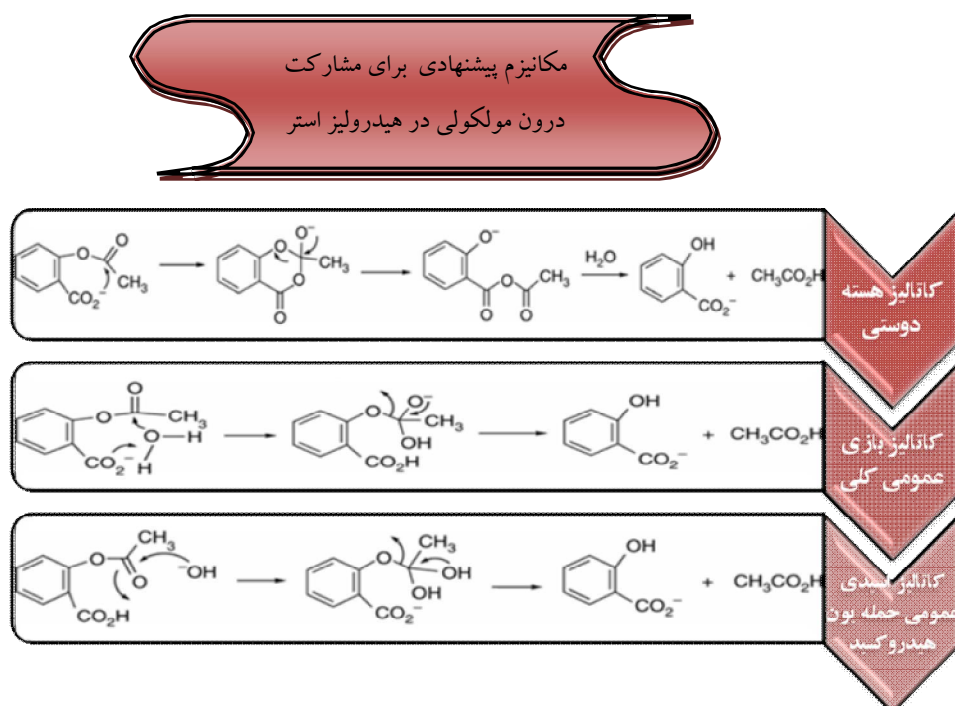
دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

ترکیبات دارای کاتالیز درون مولکولی را تشخیص داده و تأثیر آنها در مسیر واکنش را توجیه کند.

کاتالیز درون مولکولی

زمانی که یک گروه عاملی در ساختار مولکول واکنش دهنده در موقعیتی بین گروه کاتالیزوری و مرکز واکنش باشد که بتواند خود نقش کاتالیزور را ایفا کند به عنوان کاتالیزور درون مولکولی^{۴۹} شناخته می‌شود.

نمونه ساده در این زمینه استال‌های مشتق شده از سالیسیلیک اسید هستند. واکنش-پذیری این ترکیب به گونه‌ای است که در گستره pH متوسط سریع‌تر رخ می‌دهند، چون در این pH گونه دی‌آنیونی تشکیل می‌شود. در گونه منوآنیونی گروه کربوکسیلیک یونیزه نشده به عنوان کاتالیزور اسیدی عمومی و کربوکسیلات به عنوان کاتالیزور هسته دوستی عمل می‌کند.



از طریق نشاندار کردن اکسیژن، تشکیل انیدرید منتفی شده است، در نتیجه مکانیزم (۱) منطقی نیست. از طرف دیگر چون با تغییر هسته دوست (به جای OH⁻) نشانه‌ای از کاتالیز

^{۴۹}Intramolecular Catalysis

اسیدی عمومی دیده نمی‌شود، مکانیزم (۳) هم صحیح نیست. در نتیجه مکانیزم (۲) منطقی‌ترین مکانیزم به نظر می‌رسد.

برای الکل‌هایی با $pK_a < 12$ نظیر استرهای تری فلوئورواتیل و فنیل، کاتالیز هسته دوستی رخ می‌دهد. اما برای الکل‌هایی با قدرت اسیدی کمتر، به دلیل تمایل کمتر الکل به عنوان ترک کننده مشارکت هسته دوستی اهمیت ندارد.

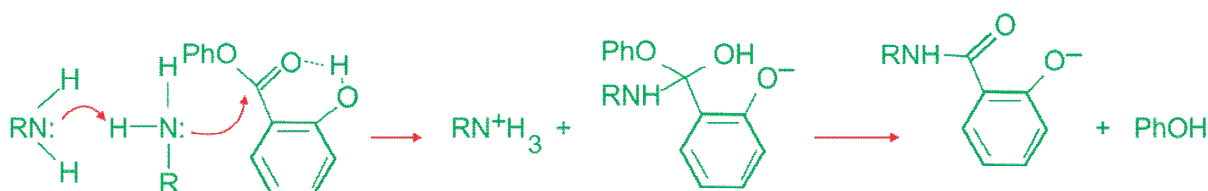
در هیدرولیز استر، هسته دوست‌های نیتروژنی (نظیر حلقه‌های ایمیدازول) نقش کاتالیز درون مولکولی خواهند داشت، چون این حلقه‌ها دارای چندین عملکرد هستند از جمله، به عنوان:

- اسید عمومی در حالت پروتون‌دار شده

- باز عمومی در حالت خنثی

- هسته دوست در حالت خنثی

ممکن است در واکنشی بیش از یک عامل کاتالیز درون مولکولی وجود داشته باشد. مثلاً در واکنش آمینولیز فنیل سالیسیلات، گروه هیدروکسیل نقش کاتالیز اسیدی درون مولکولی و دومین مولکول آمین نقش کاتالیز بازی درون مولکولی را دارد (شکل ۶-۱۳).



شکل ۶-۱۳ - واکنش آمینولیز فنیل سالیسیلات با بیش از یک عامل کاتالیزور درون مولکولی

در اینجا از طریق انتقال پروتون جزئی به اکسیژن کربونیل، خصلت الکترون دوستی کربونیل افزایش می‌یابد و از طریق پروتون‌زدایی جزئی گروه آمینو، خصلت هسته دوستی افزایش می‌یابد، در نتیجه انرژی فعالسازی در کل کاهش می‌یابد.

بارزترین نمونه‌های کاتالیز درون مولکولی، مربوط به آنزیم‌ها در فعالیت‌های زیستی است.

آزمون

۱. سرعت هیدرولیز استالهای مشتق شده از سالیسیلیک اسید در کدام pH بیشتر است؟

الف) ۲ ب) ۴ ج) ۶ د) ۸

۲. در واکنش زیر به ازاء کدام n، سرعت تشکیل ایمین بیشینه است؟



الف) ۲ ب) ۳ ج) ۴ د) ۵

افزایش واکنش‌گرهای آلی-فلزی به گروه‌های کربونیل

فهرست موضوعی:

سینتیک واکنش‌های افزایشی آلی فلزی

فضاگزینی واکنش‌های افزایش آلی فلزی

مفاهیم کلیدی:

۱- یک روش مهم تشکیل پیوند کربن-کربن واکنش افزایش هسته دوست کربانیونی (نظیر

ترکیبات آلی فلزی، انولات‌ها و انول‌ها) به کربونیل است.

۲- افزایش گونه آلی فلزی به ترکیب کربونیل، به صورت فضاگزین و در تطابق با قانون کرام

و حالت گذار فلکین-آن می‌باشد.

هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

۱- روابط سرعت واکنش‌های افزایشی آلی فلزی را توصیف کند و این واکنش‌ها را از نظر

سرعت مقایسه نماید.

۲- محصول واکنش ترکیبات آلی فلزی را با شیمی فضایی صحیح ترسیم نماید.

سینتیک واکنش‌های افزایشی آلی فلزی

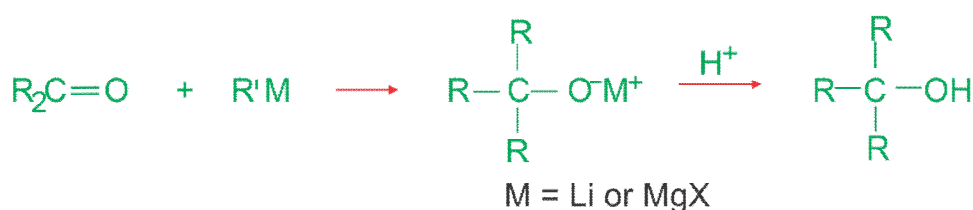
یکی از واکنش‌های مهم سنتزی، تشکیل پیوندهای C-C است و یکی از مؤثرترین روش‌ها برای انجام این واکنش، حمله کربن هسته دوست (ترکیبات آلی فلزی، انولات‌ها، انول‌ها) به گروه کربونیل است. در طی مسیر واکنش، حدواسط چهاروجهی تشکیل می‌شود که در صورت پایدار بودن، سپس از هیدرولیز کتون جدا خواهد شد و در صورت عدم پایداری، با حذف یک گونه ترک کننده و حمله مجدد کربن هسته دوست به الکل نوع سوم دست خواهیم یافت.

یکی از متداول‌ترین روش‌های تشکیل پیوند C-C، واکنش واکنشگر آلی لیتیم با ترکیبات کربونیل‌دار است که بسته به درجه تجمع واکنشگر (شکل تجمعی °) آلی لیتیم، سرعت پیشرفت واکنش متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال دimer n-بوتیل لیتیم ده برابر واکنش پذیرتر از تترامر آن است.

با مطالعه سینتیک مشخص شده که تشکیل محصول هم از طریق کمپلکس تجمعی کتون با آلکیل لیتیم (تأیید شده توسط طیف IR) و هم از طریق واکنش با آلکیل لیتیم تجزیه شده رخ می‌دهد.

کمپلکس احتمالاً از طریق برهمکنش اسید-باز لوئیس بین اکسیژن کربونیل و یون لیتیم است. تشکیل این کمپلکس هم به غلظت آلکیل لیتیم و هم به ماهیت گروه‌های استخلافی آریل در استرها وابسته است.

یک مکانیزم پیشنهادی در مورد واکنش ترکیبات آلی فلزی با ترکیبات کربونیل‌دار، شامل یک مرحله انتقال الکترون است (شکل ۶-۱۴).



شکل ۶-۱۴ - مکانیزم پیشنهادی برای واکنش ترکیبات آلی فلزی

در مرحله دوم یک الکترون از واکنشگر آلی فلزی R^{H} به ترکیب کربونیل منتقل شده و رادیکال آنیون تشکیل می‌شود و در نهایت با گسستگی جفت یون از طریق انتقال گروه آلکیل به کربن، محصول تشکیل می‌شود.

احتمال پیشرفت واکنش از طریق مکانیزم‌های انتقال الکترون به میزان تمایل اکسایش واکنشگر آلی-فلزی بستگی دارد.

فضاگزینی واکنش‌های افزایشی آلی-فلزی

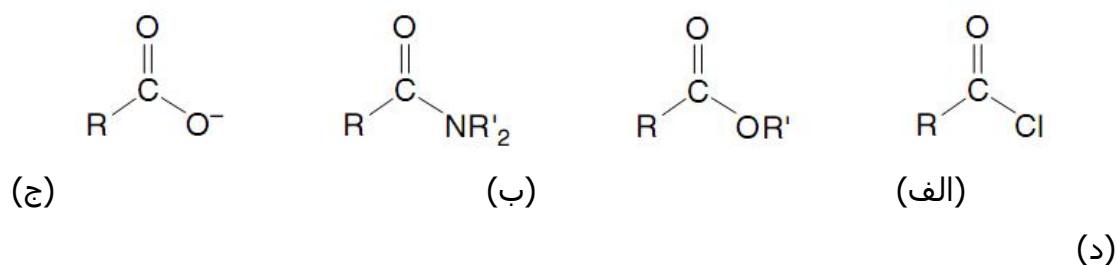
فضاگزینی واکنش افزایشی ترکیبات آلی فلزی به ترکیبات کربونیل‌دار حلقوی از طریق عوامل فضایی و در ترکیبات غیرحلقوی طبق قوانین کرام و فلکین-آن تعیین می‌شود.

در این مسیر تشکیل کی‌لایت در ترکیبات α یا β هیدروکسی کتون، تأثیر بسیار زیادی در شیمی فضایی واکنش و تسهیل مرحله افزایش دارد.

استخلاف‌های β نسبت به α در ترکیبات هیدروکسی کتون، برای واکنش با ترکیبات آلی فلزی بسیار کمتر فعال کننده‌اند.

آزمون

۱. در واکنش با واکنشگرهای آلی فلزی، کدامیک کمترین واکنشپذیری را به عنوان الکتروفیل دارد؟



۲. کدام عبارت یادرسیت است؟

- الف) در واکنش n-بوتیل لیتیم با بنزالدئید، دimer n-بوتیل لیتیم نسبت به تترامر آن واکنش پذیرتر است.
- ب) در واکنش آلکیل لیتیم با استرها، TMED موجب افزایش سرعت واکنش می شود.
- ج) درجه ی فضاگزینی واکنش افزایشی واکنشگرهای آلی فلزی با مشتقات سیکلوهگزانون با تقویت عوامل فضایی کاهش می یابد.
- د) تشکیل کی لیت در واکنش افزایشی واکنشگرهای آلی فلزی به ترکیبات کربونیل غیر حلقوی موجب کنترل شیمی فضایی و سهولت انجام واکنش می شود.

افزایش انولات ها و انول ها به ترکیبات کربونیل: واکنش های تراکم و افزایش آلدولی

فهرست موضوعی:

مکانیزم های عمومی

تراکم های آلدولی مخلوط با آلدئیدهای آروماتیک

کنترل جهت گیری و شیمی فضایی واکنش های آلدولی کتون ها

واکنش های آلدولی سایر ترکیبات کربونیلی

مفاهیم کلیدی:

- ۱- واکنش های تراکم آلدولی، تراکم آلدولی مخلوط و تراکم کلایزن-اشمیت از جمله واکنش های تراکمی هستند که در ترکیبات کربونیل دار همراه با ایجاد پیوند کربن-کربن رخ می دهند.
- ۲- واکنش تراکم آلدولی از طریق مکانیزم کاتالیز شده با اسید و باز رخ می دهد.
- ۳- واکنش تراکم آلدولی به علت انعطاف پذیری، کنترل جهت گیری و گزینش شیمی فضایی نسبتاً بالا بسیار پرکاربرد است.

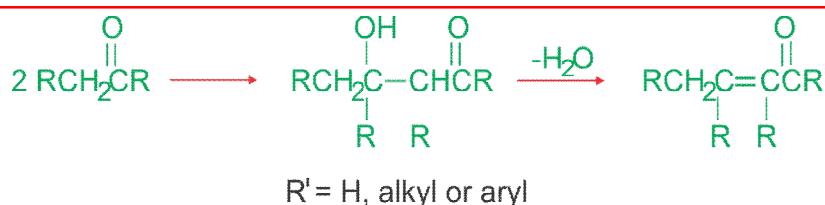
هدف‌های رفتاری:

دانشجو پس از مطالعه این قسمت می‌تواند:

- ۱- مکانیزم و محصول واکنش تراکم آلدولی را شرح دهد.
- ۲- محصول واکنش‌های آلدولی مخلوط و کلازن-اشمیت را شرح دهد.
- ۳- محصول واکنش تراکم آلدولی را با شیمی فضایی صحیح بیان کند.
- ۴- محصول واکنش آلدولی ترکیبات غیرکربونیلی را پیش بینی نماید.

مکانیزم‌های عمومی

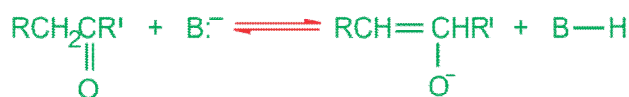
تراکم آلدولی: واکنش بین دو مول آلدهید یا کتون در محیط کاتالیز شده اسیدی یا بازی و تشکیل آلدهید یا کتون α, β - غیر اشباع را تراکم آلدولی می‌نامند (شکل ۶-۱۵).



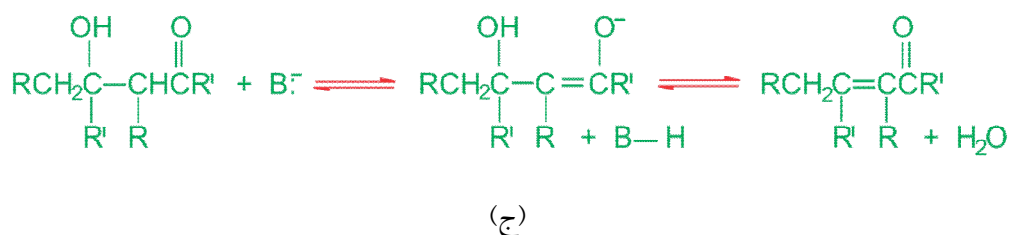
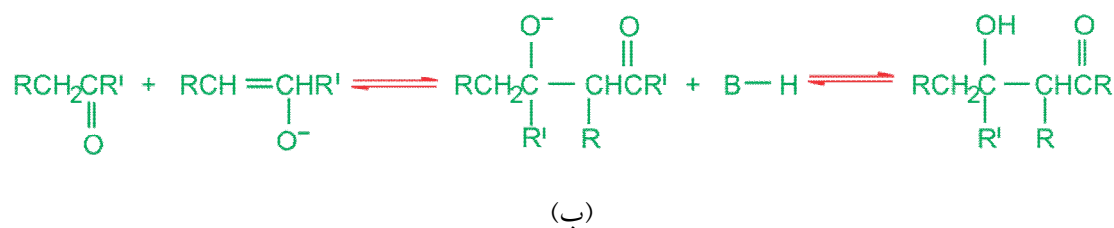
شکل ۶-۱۵- شمای واکنش تراکم آلدولی

مکانیزم‌های پیشنهاد شده در شرایط کاتالیز شده اسیدی و بازی دارای دو مرحله افزایش و آزدایی هستند. با این تفاوت که در محیط بازی ابتدا انولات تشکیل می‌شود و در محیط اسیدی ترکیب کربونیلی، انولی می‌شود. در کل همه مراحل این واکنش برگشت پذیرند و بسته به شرایط واکنش راهکارهای متفاوتی جهت تمایل تعادل به سمت محصول ارائه شده است.

- مکانیزم کاتالیز شده با باز (شکل ۶-۱۶):

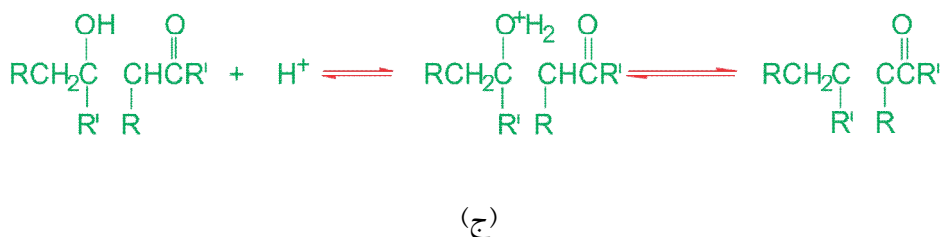
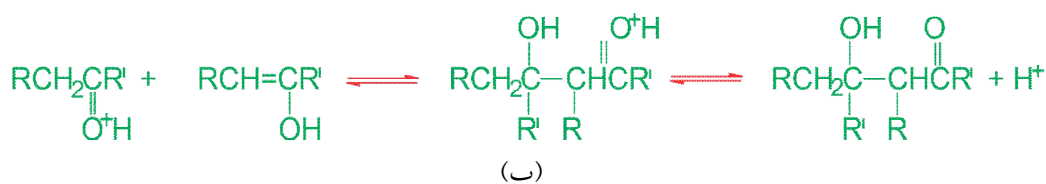
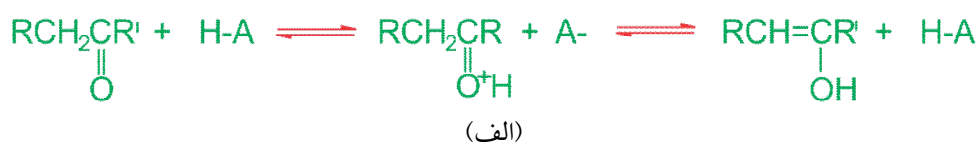


(الف)



شکل ۶-۱۶ - شمای مراحل مکانیزم کاتالیز شده با باز تراکم آلدولی

- مکانیزم کاتالیز شده با اسید (شکل ۶-۱۷):

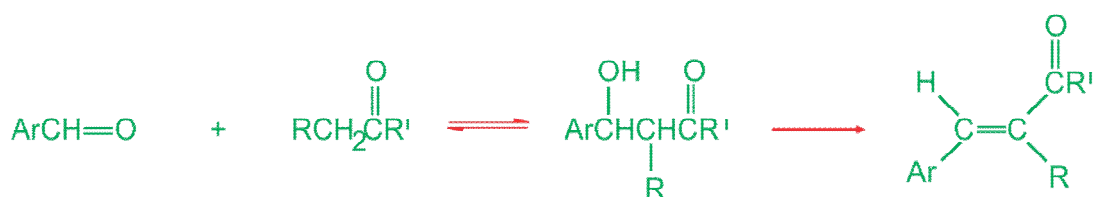


شکل ۶-۱۷ - شمای مراحل مکانیزم کاتالیز شده با اسید تراکم آلدوتراکم‌های آلدولی مخلوط

با آلدیدهای آروماتیک

واکنش‌های آلدولی مخلوط: واکنش دو ترکیب کربونیلی متفاوت در شرایط تراکم آلدولی که منجر به تشکیل مخلوط انولات‌های ممکن می‌شود را تراکم آلدولی مخلوط می‌نامند.

تراکم کلایزن- اشمیت: واکنش آلدولی مخلوط که یکی از ترکیبات کربونیل‌دار فاقد هیدروژن آلفا باشد (نظیر آلدیدهای آروماتیک) را تراکم کلایزن- اشمیت می‌نامند (شکل ۶-۱۸).



شکل ۶-۱۸ - شمای واکنش کلایزن-اشمیت

در صورت استفاده از متیل کتون‌ها در تراکم کلایزن-اشمیت، پیوند دوگانه حاصلتیرانیس خواهد بود.

بررسی محصولات تشکیل شده نشان می‌دهد که:

آبزدایی کاتالیز شده با باز برای ایزومرهای شاخه‌دار کندتر انجام می‌شود.

چون مرحله تعیین کننده سرعت مرحله افزایش است، جداسازی کتول‌های واسطه امکان‌پذیر نیست.

نسبت بین محصولات در تراکم آلدولی مخلوط به سرعت هر یک از ترکیبات در فرآیند تعادل وابسته است.

در شرایط کاتالیز شده اسیدی هم واسطه پراستخلاف و هم کم استخلاف آبگیری می‌شوند. ولی کتول شاخه‌دار سریع‌تر آبزدایی می‌شود.

کنترل جهت‌گیری و شیمی فضایی واکنش‌های آلدولی کتون‌ها

کاربرد زیاد واکنش آلدولی در سنتز به دلیل انعطاف‌پذیری، کنترل و شیمی فضایی بالای این واکنش است.

افزایش آلدولی جهت یافته^{۵۲} : واکنش آلدولی که جهت رسیدن به محصولی با جهت‌گیری و شیمی فضایی معین طراحی شده باشد.

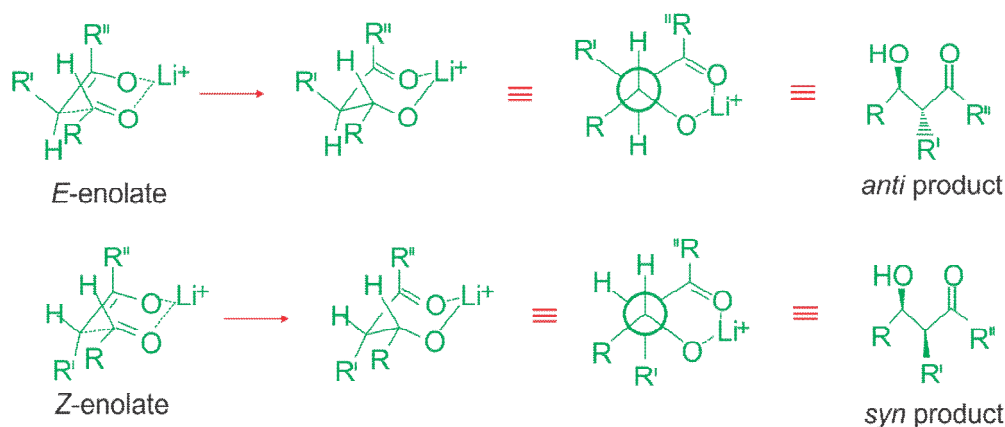
^{۵۲}directed aldol addition

جهت انجام واکنش جهت یافته لازم است که یکی از واکنشگرها صرفاً به عنوان الکترون دوست و دیگری منحصراً هسته دوست باشد. در اینجا دو عامل تعیین در ساختار محصول نقش دارند:

۱- پیکربندی E و Z انولات اولیه

۲- ساختار حالت گذار برای افزایش به گروه کربونیل الکترون دوست

جهت تشخیص شیمی فضایی محصول در شرایط سینتیکی از حالت گذار حلقوی ناشی از کئوردینه شدن اکسیژن‌های کربونیل و انولات به اسید لوئیس استفاده می‌شود. در حالت کلی کتون‌های دارای استخلاف‌های حجیم، ترجیحاً Z انولات تشکیل داده و در نهایت محصول آلدولی سین تشکیل می‌شود (شکل ۶-۱۹).



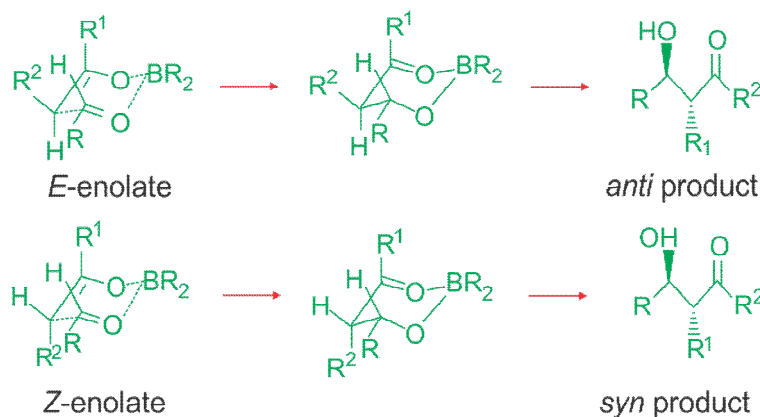
شکل ۶-۱۹- نحوه جهت‌گیری حدواسط‌های واکنش آلدولی

انولات‌های ناشی از کتون‌های حلقوی عموماً ایزومر E می‌دهند.
کتون‌های کم استخلاف مخلوط انولات‌های E و Z را می‌دهند.

برخی از عواملی که منجر به برقراری تعادل در واکنش آلدولی می‌شوند، عبارتند از:

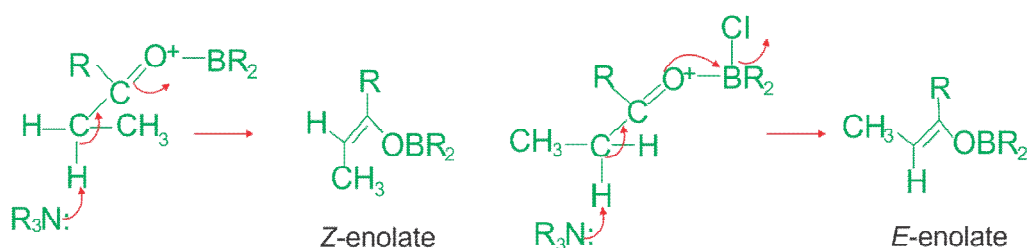
- ❖ دماهای واکنش بالا
 - ❖ حضور حلال‌های قطبی پروتون‌دار یا تفکیک شونده
 - ❖ استفاده از کاتیون‌هایی با قدرت اتصال کمتر
- در شرایط ترمودینامیکی درصد محصولات از اختلاف پایداری محصولات سین و آنتی تعیین می‌شوند، به طوریکه ترکیب با استخلاف حجیم‌تر، محصول آنتی بیشتری می‌دهد.

شکل دیگر واکنش آلدولی، انجام این واکنش در حضور ترکیبات بوردار است. در اینجا هم شیمی فضایی محصول از حالت گذار حلقوی تعیین می‌شود (شکل ۶-۲۰).



شکل ۶-۲۰- حدواسط‌های واکنش آلدولی ترکیبات بوردار

در حضور ترکیب بورتری فلات و یک آمین پراستخلاف تشکیل حالت گذار Z-انولات ارجح است، در صورتیکه در حضور ترکیب کلریددار بور برعکس است. علت احتمالی این رخداد ناشی از تفکیک گروه ترک کننده است، چون احتمالاً تری فلات به صورت جفت یون است. اما در حالت کلراید پروتون زدایی رخ می‌دهد و فرآیند شبه E_2 پیش می‌رود (شکل ۶-۲۱).



شکل ۶-۲۱- مکانیزم شبه E_2 در تراکم آلدولی

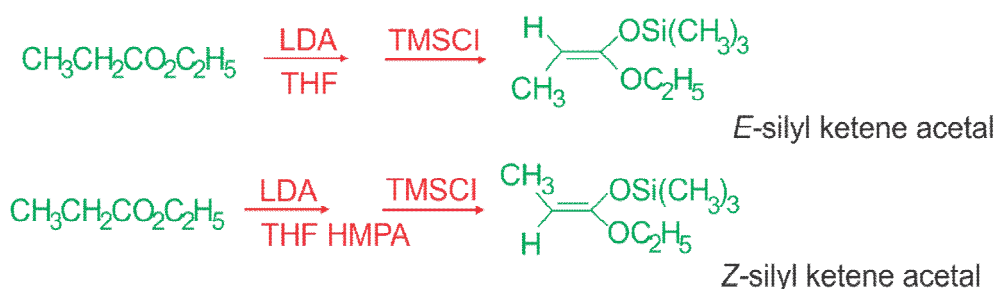
در حضور قلع و تیتانیم هم می‌توان انولات مربوطه را از ترکیبات کربونیل‌دار تهیه کرد.

واکنش‌های آلدولی سایر ترکیبات کربونیلی

در مسیر واکنش آلدولی می‌توان از ترکیبات کربونیل‌دار دیگر نظیر استرها، تیواسترها، آمیدها و ... هم استفاده کرد و محصولات متنوعی را به دست آورد. در اینجا هم مشابه واکنش کتون‌ها و آلدیدها از ترکیبات فلزی مختلف جهت تهیه انولات استفاده می‌شود.

در صورت استفاده از حلال کمکی نظیر HMPA یا DMPU که قادر به حلال‌پوشی خوب کاتیون‌ها باشند واکنش به سمت تشکیل Z-انولات پیش می‌رود.

سیلیل کتن استال: انولات‌های واکنش داده با سیلیل اترها را سیلیل کتن استال گویند. (شکل ۶-۲۲)



شکل ۶-۲۲- ساختار سیلیل کتن استال‌های و مسیر تهیه آنها

غیر از موارد ذکر شده که منجر به انانتیوگزینی در واکنش آلدولی می‌شوند، حضور مرکز فضایی در نزدیکی عامل کربونیل یا استفاده از اسیدهای لوئیس کایرال و ترکیبات کمکی کایرال (که به صورت خالص انانتیومری در دسترس‌اند) هم منجر به انانتیوگزینی بالا می‌شوند.

آزمون

- واکنش تراکم کلایزن-اشمیت در کدام مورد زیر مشاهده می‌شود؟
 (الف) آلدئید آروماتیک-کتون آلیفاتیک
 (ب) کتون آروماتیک- آلدئید آلیفاتیک
 (ج) آلدئید و کتون آروماتیک
 (د) آلدئید و کتون آلیفاتیک
 جواب: گزینه الف
- در واکنش‌های آلدولی کتون‌ها با یک گروه نسبتاً حجیم، انولات محصول مطلوب است که در نتیجه، محصول آلدولی تشکیل می‌گردد.
 (الف) Z-آنتی (ب) Z-سین (ج) E-آنتی (د) E-سین
 جواب: گزینه الف

خلاصه مهارت

۱. بسته به قدرت هسته‌دوست، سه مکانیزم می‌توان برای واکنش‌های هسته دوستی در نظر گرفت.
۲. در همه‌ی واکنش‌های افزایشی کربونیل، واکنش‌پذیری آلدئیدها بیشتر از کتون‌ها است.
۳. به طور کلی، استخلاف‌های الکترون کشنده موجب افزایش سرعت واکنش‌های افزایشی هسته دوستی به ترکیبات کربونیل‌دار می‌شوند. در این واکنش‌ها، ترکیبات کربونیل آروماتیک به دلیل رزونانس نسبت به ترکیبات آلکیل مشابه از واکنش‌پذیری کمتری برخوردارند.
۴. در واکنش‌های جایگزینی هسته دوستی، آسیل هالیدها بیشترین واکنش‌پذیری و آمیدها کمترین فعالیت را دارند.
۵. همیشه پروتون‌دار شدن و تشکیل کمپلکس موجب افزایش سرعت واکنش‌های هسته دوستی به ترکیبات کربونیل‌دار می‌شود.
۶. آبدار شدن و افزایش الکل‌ها به آلدئیدها و کتون‌ها به ترتیب منجر به تشکیل هیدرات، استال و کتال می‌شود.
۷. واکنش تراکمی آلدئیدها و کتون‌ها با آمین‌های نوع اول و دوم به ترتیب منجر به تشکیل ایمین‌ها و انامین‌ها می‌شود.
۸. به طور کلی ۴ مکانیزم برای هیدرولیز استرها وجود دارد: مکانیزم‌های معمول $A_{AC}2$ و $B_{AC}2$ برای همه‌ی استرها، مکانیزم موردی $A_{AL}1$ برای استرهایی که از الکل‌های نوع سوم مشتق شده‌اند و مکانیزم موردی کاتالیز هسته دوستی در مواقعی که هسته دوست قوی‌تری نسبت به یون هیدروکسید یا آب در سیستم وجود داشته باشد. صرف‌نظر از نوع مکانیزم، سرعت هیدرولیز استرها در حضور استخلاف‌های الکترون کشنده افزایش می‌یابد.
۹. هیدرولیز آمیدها سخت‌تر از هیدرولیز استرها انجام می‌شود. البته آمیدهای که اتم N در آنها بخشی از حلقه آروماتیک را تشکیل می‌دهد، نسبت به آمیدهای دیگر بسیار سریع‌تر هیدرولیز می‌شوند.
۱۰. آسیل‌دار کردن الکل‌ها و آمین‌ها از واکنش‌های مهم جایگزینی هسته دوستی آسیل هالیدها به شمار می‌رود.
۱۱. در صورت وجود یک گروه عاملی در یک مولکول واکنش دهنده که توانایی کاتالیز کردن یک واکنش به خصوص را داشته باشد، کاتالیز درون مولکولی مشاهده خواهد شد.

کاتالیز اسیدی و بازی عمومی و کاتالیز هسته دوستی در هیدرولیز استرها، استالها و کنالها مثالهای ویژه‌ای در این زمینه هستند.

۱۲. واکنش‌های افزایشی معرف‌های آلی-فلزی به ترکیبات کربونیل‌دار در سنتز فوق العاده ارزشمند هستند. محصول افزایشی در مورد آلدئیدها و کتون‌ها، الکل خواهد بود. این واکنش‌های افزایشی در مورد کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آنها در مرحله اول منجر به تشکیل کتون می‌شود که در صورت ادامه‌ی واکنش، محصول نهایی الکل نوع سومی با دو گروه یکسان است.

۱۳. سینتیک واکنش‌های افزایشی معرف‌های آلی-فلزی به ترکیبات کربونیل‌دار وابستگی اساسی به نوع فلز و نوع ترکیبات کربونیلی دارد.

۱۴. نکته‌ی مهم در مورد واکنش‌های افزایشی معرف‌های آلی-فلزی به ترکیبات کربونیل-دار، فضاگزینی واکنش‌ها است. در ترکیبات کربونیلی حلقوی نظیر سیکلوهگزانون با افزایش ممانعت فضایی، درصد فضاگزینی واکنش افزایش می‌یابد. در ترکیبات کربونیلی غیر حلقوی، فضاگزینی بر اساس قاعده‌ی کرام تعیین می‌شود.

۱۵. واکنش‌های افزایشی و تراکمی آلدولی، که در واقع دیمری شدن آلدئیدها و کتون‌ها است، منجر به تشکیل ترکیبات پایدار و مزدوج α - β -اشباع نشده می‌گردند.

۱۶. در واکنش کلایزن-اشمیت که نمونه‌ای از واکنش‌های تراکمی آلدولی است، مخلوطی از یک کتون آلیفاتیک و یک آلدئید آروماتیک با یکدیگر متراکم می‌شوند.

۱۷. در واکنش‌های آلدولی، کنترل جهت‌گزینی تشکیل انولات و همچنین کنترل شیمی فضایی و فضاگزینی در مرحله‌ی افزایش از اهمیت شایان توجهی برخوردار است.

۱۸. انولات‌های به دست آمده از کتون‌های حلقوی، اساساً ایزومر E هستند در حالیکه کتون‌های با یک استخلاف آلکیلی نوع سوم عمدتاً انولات Z را تشکیل می‌دهند.

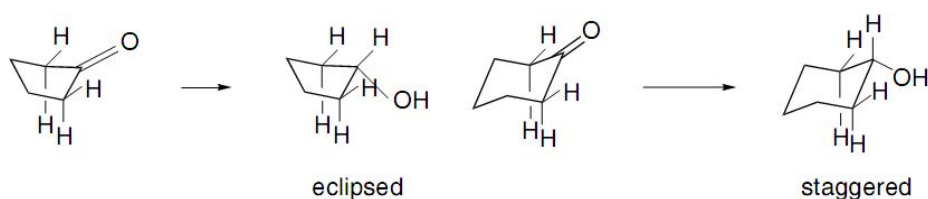
۱۹. واکنش‌پذیری، درجه فضاگزینی، گزینش‌پذیری و نوع ایزومرهای فضایی تشکیل شده (سین یا آنتی) در انواع انولات‌های متداول نظیر انولات‌های بور، لیتیم، تیتانیم و قلع با یکدیگر تفاوت دارد.

۲۰. به جز آلدئیدها و کتون‌ها، انولات‌های سایر ترکیبات کربونیل‌دار (نظیر استرها و آمیدها) را می‌توان تهیه نمود و در واکنش‌های شبه تراکم آلدولی شرکت داد.

آزمون تشریحی

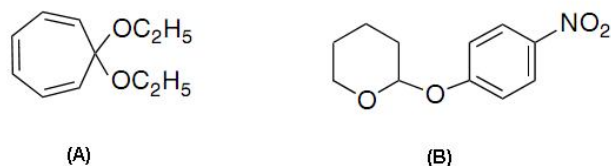
۱. واکنش‌پذیری سیکلوهگزانون و سیکلوپنتانون را در مقابل واکنش‌های افزایشی با ذکر دلیل مقایسه کنید.

واکنش‌پذیری سیکلوهگزانون در مقابل واکنش‌های افزایشی بیشتر از سیکلوپنتانون است. عامل اصلی تغییر در کشش پیچشی ناشی از واکنش افزایشی می‌باشد. این کشش در سیکلوپنتان با تغییر هیبریداسیون از sp^2 به sp^3 مطابق شکل زیر بیشتر می‌شود ولی در ساختار صندلی سیکلوهگزانول، همه‌ی پیوندها آرایش‌های نپوشیده دارند.



۲. سه عامل مهم و مؤثر در واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیل‌دار را نام ببرید.
عامل اول: اثر قطبی نظیر استخلاف‌های الکترونگاتیو. عامل دوم: اثر فضایی و الکترونی نظیر استخلاف‌های آلکیل و آریل. عامل سوم: پروتون‌دار شدن یا تشکیل کمپلکس.

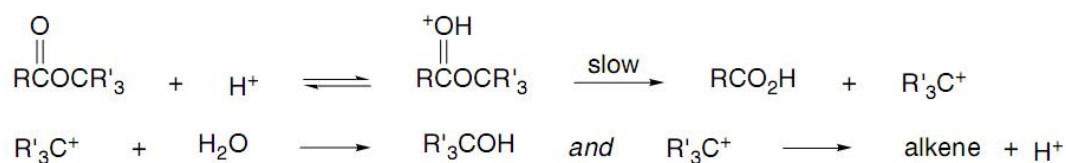
۳. در ترکیبات زیر کدام ویژگی ساختاری سبب افزایش سرعت هیدرولیز آن‌ها می‌شود؟



در ترکیب A، واسطه‌ی یون اکسونیوم که از طریق آروماتیسیتة بسیار پایدار می‌شود و در ترکیب B، عامل رزونانس (گروه ترک کننده فنولی پایدار شده) سبب افزایش سرعت هیدرولیز می‌شود.

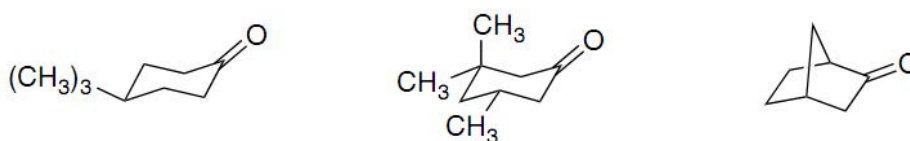
۴. مکانیزم هیدرولیز استرهای که از الکل نوع سوم مشتق شده‌اند را با ذکر نام مکانیزم بنویسید.

مکانیزم هیدرولیز استرهای که از الکل نوع سوم مشتق شده‌اند از نوع $A_{AL}1$ است:

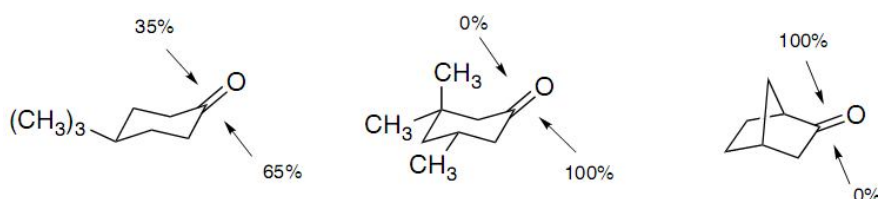


۵. در واکنش‌های افزایشی و جایگزینی ترکیبات کربونیلی، کاتالیز درون مولکولی در چه صورتی مشاهده می‌شود و چه تأثیری بر سرعت این واکنش‌ها خواهد داشت؟
در صورت وجود یک گروه عاملی در یک مولکول واکنش دهنده که توانایی کاتالیز کردن یک واکنش به خصوص را داشته باشد، کاتالیز درون مولکولی مشاهده خواهد شد. این اثر موجب افزایش سرعت این واکنش‌ها خواهد شد.

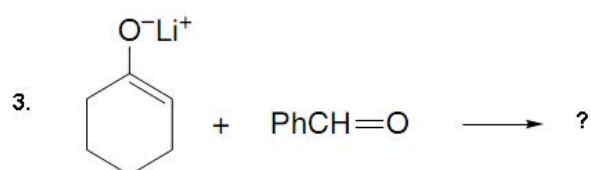
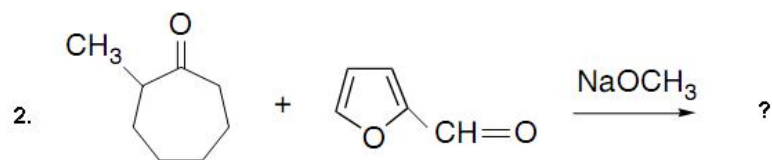
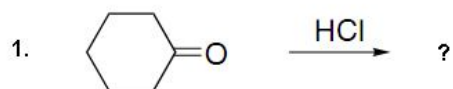
۶. فضاگزینی (جهت‌افزایش) واکنشگرهای آلی فلزی را به ترکیبات کربونیلی زیر مشخص نمایید.



۱. جهت افزایش واکنشگرهای آلی فلزی به ترکیبات کربونیلی، عمدتاً از سمت خلوت‌تر و به صورت زیر است:



۷. محصول اصلی واکنش‌های زیر را مشخص کنید:



محصول اصلی واکنشهای داده شده به صورت زیر است:

