

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

توضیح ناشر

ترجمه و ویراستاری فصول مختلف کتاب "شیمی آلی" تألیف "موریسون و بوید" که توسط انتشارات دانشگاه فردوسی "مشهد" در سه جلد منتشر می شود به شرح زیر انجام پذیرفته است :

۱- جلد اول : شامل فصول ۱ تا ۱۲

مترجم : دکتر مجید هروی

ویراستار : دکتر مهدی بگاولی

۲- جلد دوم : شامل فصول ۱۳ تا ۲۴

مترجم : دکتر محمد رحیمی زاده

ویراستار : دکتر مهدی بگاولی

۳- جلد سوم : شامل فصول ۲۵ تا ۳۵

مترجم : دکتر مهدی بگاولی

ویراستار : دکتر مجید هروی



انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد (مشهد) شماره ۱۰۴

شیمی آلی

جلد اول

تألیف

موریسون و بوید

ترجمه

مجید هروی - مهدی بکاوی - محمدرحیمی زاده

بهمن ماه ۱۳۶۷

مشخصات کتاب

- نام کتاب : شیمی آلی (جلد اول)
تالیف : موریسون و بوید
ترجمه : مجید هروی - مهدی بکاولی - محمد رحیمی زاده
ناشر : انتشارات دانشگاه فردوسی (مشهد)
تیراژ : ۱۵۰۰ نسخه
تاریخ انتشار : بهمن ماه ۱۳۶۷
چاپ و صحافی : مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد
قیمت ۳۸۰۰ ریال

حق چاپ محفوظ

فهرست

بخش اول

اصول

۱ - ساختمان و خواص

۱	۱-۱	شیمی آلی
۴	۱-۲	تئوری ساختمانی
۵	۱-۳	پیوند شیمیایی قبل از سال ۱۹۲۶
۷	۱-۴	مکانیک کوانتومی
۸	۱-۵	اوربیتالهای اتمی
۱۰	۱-۶	کنفیگوراسیون الکترونی . اصل طرد پاولی
۱۲	۱-۷	اوربیتالهای مولکولی
۱۳	۱-۸	پیوند کووالانسی
۱۶	۱-۹	اوربیتالهای هیبریدی sp
۱۹	۱-۱۰	اوربیتالهای هیبریدی sp^2
۲۱	۱-۱۱	اوربیتالهای هیبریدی sp^3
۲۳	۱-۱۲	زوج الکترونهاي غيرمشارک
۲۷	۱-۱۳	نیروهای درون مولکولی
۲۸	۱-۱۴	انرژی تفکیک پیوند . همولیز ، هترولیز
۳۰	۱-۱۵	قطبیت پیوندها
۳۱	۱-۱۶	قطبیت مولکولها
۳۵	۱-۱۷	ساختمان و خواص فیزیکی
۳۵	۱-۱۸	نقطه ذوب

۳۷	نیروهای بین مولکولی	۱-۱۹
۳۹	نقطه جوش	۱-۲۰
۴۲	حلالیت حل شونده‌های غیر یونی	۱-۲۱
۴۴	حلالیت حل شونده‌های یونی . حلالهای پروتونی و بی پروتون . زوج یونها	۱-۲۲
۴۹	اسیدها و بازها	۱-۲۳
۵۴	ایزومری	۱-۲۴
۵۵	مسائل	

۲ - متان انرژی فعالیت . حالت گذرا

۵۹	هیدروکربنها	۲-۱
۶۰	ساختمان متان	۲-۲
۶۱	خواص فیزیکی	۲-۳
۶۱	منبع	۲-۴
۶۲	واکنشها	۲-۵
۶۳	اکسیداسیون . گرمای سوختن	۲-۶
۶۴	کلریناسیون - یک واکنش جایگزینی	۲-۷
۶۵	کنترل کلریناسیون	۲-۸
۶۶	واکنش با هالوژنهای دیگر: هالوژناسیون	۲-۹
۶۶	فعالیت نسبی	۲-۱۰
۶۷	مکانیسم واکنش	۲-۱۱
۶۸	مکانیسم کلریناسیون . رادیکالهای آزاد	۲-۱۲
۷۲	واکنشهای زنجیری	۲-۱۳
۷۳	بازدارنده‌ها	۲-۱۴
۷۳	گرمای واکنش	۲-۱۵
۷۵	انرژی فعالیت	۲-۱۶
۷۷	پیشرفت واکنش: تغییرات انرژی	۲-۱۷
۸۰	سرعت واکنش	۲-۱۸
۸۵	سرعت‌های نسبی واکنش	۲-۱۹
۸۶	فعالیت نسبی هالوژنها در مقابل متان	۲-۲۰
۸۹	یک مکانیسم متناوب برای هالوژناسیون	۲-۲۱

۹۳	۲-۲۲	ساختمان رادیکال متیل . هیپریداسیون
۹۵	۲-۲۳	حالت گذرا
۹۸	۲-۲۴	فعالیت و توسعه حالت گذرا
۱۰۰	۲-۲۵	فرمول مولکولی : اهمیت اساسی آن
۱۰۰	۲-۲۶	تجزیه کیفی عناصر
۱۰۱	۲-۲۷	تجزیه کمی عناصر ، کربن ، هیدروژن و هالوژن
۱۰۳	۲-۲۸	فرمول خام
۱۰۳	۲-۲۹	وزن ملکولی ، فرمول ملکولی
۱۰۴		مسائل

۳ - آلکان‌ها - جایگزینی رادیکال آزاد

۱۰۷	۳-۱	طبقه‌بندی بوسیله ساختمان : خانواده
۱۰۸	۳-۲	ساختمان اتان
	۳-۳	چرخش آزاد حول پیوند یگانه کربن - کربن .
۱۰۹		کنفورماسیون‌ها - کشش چرخشی
۱۱۱	۳-۴	پروپان و بوتان‌ها
۱۱۴	۳-۵	کنفورماسیون‌های n - بوتان - رانش واندروالسی
۱۱۶	۳-۶	آلکان‌های بالاتر - سری‌های هم‌رده
۱۱۷	۳-۷	نامگذاری
۱۱۸	۳-۸	گروه‌های آلکیل
۱۲۰	۳-۹	اسامی عمومی آلکان‌ها
۱۲۱	۳-۱۰	نامگذاری آلکان‌ها به روش آیوپاک
۱۲۳	۳-۱۱	طبقه‌بندی اتم‌های کربن و اتم‌های هیدروژن
۱۲۳	۳-۱۲	خواص فیزیکی
۱۲۶	۳-۱۳	منبع صنعتی
۱۲۸	۳-۱۴	مقایسه منبع صنعتی با تهیه آزمایشگاهی
۱۲۹	۳-۱۵	تهیه
۱۳۲	۳-۱۶	واکنشگر گرینیارد : یک ترکیب آلی فلزی
۱۳۴	۳-۱۷	جفت شدن آلکیل هالیدها با ترکیبات آلی فلزی
۱۳۶	۳-۱۸	واکنش‌ها

۱۳۷	هالوژناسیون	۳-۱۹
۱۴۰	مکانیسم هالوژناسیون	۳-۲۰
۱۴۲	جهت‌گیری در هالوژناسیون	۳-۲۱
۱۴۵	فعالیت‌های نسبی آلکان‌ها در مقابل هالوژناسیون	۳-۲۲
۱۴۶	سهولت جدا شدن اتم‌های هیدروژن . انرژی فعالیت	۳-۲۳
۱۴۷	پایداری رادیکال‌های آزاد	۳-۲۴
۱۴۹	سهولت تشکیل رادیکال‌های آزاد	۳-۲۵
۱۵۰	حالت گذرا برای هالوژناسیون	۳-۲۶
۱۵۱	جهت‌گیری و فعالیت	۳-۲۷
۱۵۲	فعالیت و انتخاب	۳-۲۸
۱۵۳	عدم نوآرایی رادیکال‌های آزاد. ردیاب‌های ایزوتوپی	۳-۲۹
۱۵۶	احتراق	۳-۳۰
۱۵۸	پیرولیز : کراکینگ	۳-۳۱
۱۵۹	تعیین ساختمان	۳-۳۲
۱۶۱	آنالیز آلکان‌ها	۳-۳۳
۱۶۲	مسائل	

۴ - استرئوشیمی

۱۶۷	استرئوشیمی و استرئوایزومری	۴-۱
۱۶۸	تعداد ایزومر، کربن چهاروجهی	۴-۲
۱۷۱	فعالیت نوری: نورپلاریزه سطح	۴-۳
۱۷۱	پلاریومتر	۴-۴
۱۷۳	چرخش ویژه	۴-۵
۱۷۴	انانتیومری : کشف	۴-۶
۱۷۵	انانتیومری و کربن چهاروجهی	۴-۷
۱۷۸	انانتیومری و فعالیت نوری	۴-۸
۱۷۸	پیش‌بینی انانتیومری . کایرالیته	۴-۹
۱۸۰	مرکز کایرال	۴-۱۰
۱۸۲	انانتیومرها	۴-۱۱
۱۸۵	مخلوط راسمیک	۴-۱۲

۱۸۶	۴-۱۳	فعالیت نوری : یک نگاه دقیق‌تر
۱۸۸	۴-۱۴	کنفیگوراسیون
۱۸۹	۴-۱۵	مشخص کردن کنفیگوراسیون : S و R
۱۹۰	۴-۱۶	قواعد ترتیب
۱۹۳	۴-۱۷	دی آسترئومرها
۱۹۶	۴-۱۸	ساختمان‌های مزو
۱۹۸	۴-۱۹	مشخص کردن کنفیگوراسیون : بیش از یک مرکز کایرال
۲۰۰	۴-۲۰	ایزومرهای کنفورماسیونی
۲۰۳	۴-۲۱	واکنش‌های شامل استرئوایزومرها
۲۰۴	۴-۲۲	ایجاد یک مرکز کایرال . سنتز و فعالیت نوری
۲۰۶	۴-۲۳	واکنش‌های مولکولهای کایرال . شکستن پیوند
۲۰۸	۴-۲۴	واکنش‌های مولکولهای کایرال . کنفیگوراسیون‌ها
۲۱۱	۴-۲۵	خلوص نوری
۲۱۱	۴-۲۶	واکنش‌های مولکولهای کایرال . ایجاد مرکز کایرال دوم
۲۱۴	۴-۲۷	ایجاد انانتیومرها و دی‌استرئومرها : نگاهی دقیق‌تر
۲۱۶	۴-۲۸	واکنش‌های مولکولهای کایرال با واکنشگرهای فعال نوری . تفکیک
۲۱۹	۴-۲۹	واکنش‌های مولکولهای کایرال . مکانیسم رادیکالی آزاد کلریناسیون
۲۲۲		مسائل

۵ - ترکیبات آلیسیکلیک ، سیکلوآلکان‌ها

۲۲۷	۵-۱	ترکیبات زنجیری باز و حلقوی
۲۲۸	۵-۲	نامگذاری
۲۳۰	۵-۳	منبع صنعتی
۲۳۱	۵-۴	تهیه
۲۳۲	۵-۵	واکنش‌ها
۲۳۳	۵-۶	واکنش‌های ترکیبات حلقوی کوچک سیکلوپروپان و سیکلوبوتان
۲۳۴	۵-۸	تئوری کششی بایر
۲۳۵	۵-۸	گرمای احتراق و پایداری نسبی سیکلوآلکان‌ها
۲۳۸	۵-۹	تصویر اوربیتالی کشش زاویه‌ای
۲۴۰	۵-۱۰	عوامل موثر در پایداری کنفورماسیون‌ها

۲۴۱	۵-۱۱	کنفورماسیون‌های سیکلوآلکان‌ها
۲۴۶	۵-۱۲	پیوندهای استوایی و محوری در سیکلوهگزان
۲۵۰	۵-۱۳	استرئوایزومری ترکیبات حلقوی: ایزومرهای سیس و ترانس
۲۵۳	۵-۱۴	استرئوایزومری ترکیبات حلقوی، آنالیز کنفورماسیونی
۲۶۰	۵-۱۵	آنالیز سیکلوآلکان‌ها
۲۶۱		مسائل

۶ - آلکیل‌هالیدها جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک

۲۶۵	۶-۱	شیمی همولتیک و هترولیتیک
۲۶۷	۶-۲	سرعت نسبی واکنشهای رقابت‌کننده
۲۶۸	۶-۳	ساختمان آلکیل‌هالیدها و الکلها، گروه عاملی
۲۷۰	۶-۴	طبقه‌بندی و نامگذاری آلکیل‌هالیدها
۲۷۱	۶-۵	طبقه‌بندی و نامگذاری الکلها
۲۷۳	۶-۶	خواص فیزیکی آلکیل‌هالیدها
۲۷۴	۶-۷	خواص فیزیکی الکلها
۲۷۶	۶-۸	الکلها به‌عنوان اسیدها و بازها
۲۷۷	۶-۹	تهیه آلکیل‌هالیدها
۲۸۰	۶-۱۰	واکنشهای آلکیل‌هالیدها، جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک
۲۸۵	۶-۱۱	جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک. نوکلئوفیل‌ها و گروه‌های ترک‌کننده
۲۹۰	۶-۱۲	سرعت واکنش. اثر غلظت. سینتیک
۲۹۱	۶-۱۳	سینتیک جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک. واکنشهای درجه‌دوم و درجه اول
۲۹۲	۶-۱۴	جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک. دوگانگی مکانیسم
۲۹۵	۶-۱۵	واکنش S_N2 . مکانیسم و سینتیک
۲۹۶	۶-۱۶	واکنش S_N2 . استرئوشیمی، وارونگی کنفیگوراسیون
۳۰۰	۶-۱۷	واکنشهای استرئوانتخابی و استرئو ویژه
۳۰۴	۶-۱۸	واکنش S_N2 . قدرت واکنش‌دهندگی. ممانعت فضایی
۳۰۷	۶-۱۹	واکنش S_N1 . مکانیسم و سینتیک مرحله تعیین‌کننده سرعت
۳۱۰	۶-۲۰	کربوکاتیون‌ها
۳۱۳	۶-۲۱	ساختمان کربوکاتیون‌ها

۳۱۴	۶-۲۲ واکنش S_N1 : استرغوشیمی
۳۱۸	۶-۲۳ پایداری نسبی کربوکاتیونها
۳۲۱	۶-۲۴ پایداری کردن کربوکاتیونها . اسکان دادن بار . اثرات قطبی
۳۲۳	۶-۲۵ واکنش S_N1 : قدرت واکنش دهنده . سهولت تشکیل کربوکاتیونها
۳۲۷	۶-۲۶ نوآرایی کربوکاتیونها
۳۳۴	۶-۲۷ واکنش S_N1 . نقش حلال . پیوندهای یون دو قطبی
۳۳۸	۶-۲۸ واکنش S_N2 . نقش حلال : حلالهای پروتونی و بی پروتون
۳۴۳	۶-۲۹ واکنش S_N2 : کاتالیز انتقال - فاز
۳۴۶	۶-۳۰ S_N2 در مقابل S_N1
۳۵۰	۶-۳۱ سولولیز . امداد نوکلئوفیلی به وسیله حلال
۳۵۶	۶-۳۲ واکنش الکلها با هیدروژن هالیدها
۳۶۲	۶-۳۳ آنالیز آلکیل هالیدها
۳۶۳	مسائل

۷- آلکنها I . ساختمان و تهیه حذف

۳۶۹	۷-۱ هیدروکربنهای غیراشباعی
۳۶۹	۷-۲ ساختمان اتیلن . پیوند دوگانه کربن - کربن
۳۷۲	۷-۳ پروپیلن
۳۷۳	۷-۴ هیبریداسیون و اندازه اوربیتال
۳۷۴	۷-۵ بوتیلن ها
۳۷۷	۷-۶ ایزومری هندسی
۳۸۲	۷-۷ آلکنهای بالاتر
۳۸۲	۷-۸ نامهای آلکنها
۳۸۴	۷-۹ خواص فیزیکی
۳۸۷	۷-۱۰ منبع صنعتی
۳۸۸	۷-۱۱ طرز تهیه
۳۹۲	۷-۱۲ دهیدروهاالوژناسیون آلکیل هالیدها : حذف ۲،۱
۳۹۷	۷-۱۳ سینتیک دهیدروهاالوژناسیون . دوگانگی مکانیسم
۳۹۸	۷-۱۴ مکانیسم E2
۳۹۹	۷-۱۵ مکانیسم E1

۴۰۱	حذف از طریق کربانیونها	۷-۱۶
۴۰۵	شواهد برای مکانیسم E2 . فقدان نوآرایی	۷-۱۷
۴۰۶	شواهد برای مکانیسم E2 . اثرات ایزوتوپی	۷-۱۸
۴۱۰	شواهد برای مکانیسم E2 . عدم وجود تعویض هیدروژن	۷-۱۹
۴۱۲	شواهد برای مکانیسم E2 . اثر عنصری	۷-۲۰
۴۱۴	واکنش F2 : جهت‌گیری و قدرت واکنش‌دهندگی	۷-۲۱
۴۱۸	واکنش F2 : استرئوشیمی . حذف سین و آنتی	۷-۲۲
۴۲۵	مکانیسم E2 : استرئوشیمی . اثرات کنفورماسیونی	۷-۲۳
۴۲۷	شاهد برای مکانیسم E1	۷-۲۴
۴۲۲	واکنش E1 : جهت‌گیری	۷-۲۵
۴۲۴	حذف E2 در مقابل E1	۷-۲۶
۴۲۵	حذف در مقابل جایگزینی	۷-۲۷
۴۲۹	دهیدراسیون الکلها	۷-۲۸
۴۴۶	مسائل	

۸ - آلکن‌ها II . واکنش‌های پیوند دوگانه کربن - کربن

۴۵۱	افزایش الکتروفیلی و رادیکال آزاد	
۴۵۱	واکنش‌های آلکنها	۸-۱
۴۵۱	واکنش‌های پیوند دوگانه کربن - کربن. افزایش	۸-۲
۴۵۸	هیدروژناسیون - گرمای هیدروژناسیون	۸-۳
۴۶۲	گرمای هیدروژناسیون و پایداری آلکنها	۸-۴
۴۶۲	هیدروژناسیون همگن ، کمپلکسهای فلزات واسطه	۸-۵
	استرئوشیمی هیدروژناسیون همگن : دی‌آسترئوانتخابی - افزایش	۸-۶
۴۶۹	سین و آنتی	
۴۷۳	استرئوشیمی هیدروژناسیون همگن : انانتیو انتخابی بودن	۸-۷
	افزایش هیدروژن هالیدها . قاعده مارکونیکوف . واکنش‌های	۸-۸
۴۷۸	ناحیه انتخابی	
۴۸۱	افزایش هیدروژن برومید - اثر پراکسید	۸-۹
۴۸۲	افزایش سولفوریک اسید	۸-۱۰
۴۸۴	افزایش آب هیدراسیون	۸-۱۱

۴۸۵	افزایش الکتروفیلی : مکانیسم	۸-۱۲
۴۸۸	افزایش نوکلئوفیلی : نوآرایی	۸-۱۳
۴۸۹	افزایش الکتروفیلی : غیاب تعویض هیدروژنی	۸-۱۴
۴۹۱	افزایش الکتروفیلی : جهت‌گیری و فعالیت	۸-۱۵
۴۹۶	افزایش هالوژنها	۸-۱۶
۴۹۷	مکانیسم افزایش هالوژنها	۸-۱۷
۴۹۹	استرئوشیمی افزایش هالوژنها	۸-۱۸
۵۰۷	ایجاد هالوهیدرین : افزایش عناصر همپوهالو اسیدها	۸-۱۹
۵۱۱	افزایش آلکنها . دیمریزاسیون	۸-۲۰
۵۱۳	افزایش آلکانها . آلکیلاسیون	۸-۲۱
۵۱۵	افزایش رادیکال آزاد . مکانیسم افزایش HBr با آغازگر پراکسید	۸-۲۲
۵۱۷	جهت‌گیری افزایش رادیکال آزاد . عوامل قطبی	۸-۲۳
۵۲۱	سایر واکنشهای رادیکال آزاد	۸-۲۴
۵۲۲	افزایش کاربن‌ها . حلقه‌زایی	۸-۲۵
۵۲۶	افزایش کاربن‌های استخلاف شده . حذف -۱،۱	۸-۲۶
۵۲۹	هیدروکسیلاسیون . تشکیل دی‌الهای -۲،۱	۸-۲۷
۵۳۰	گسستگی : تعیین ساختمان بوسیله از هم‌پاشیدگی . ازونولیز	۸-۲۸
۵۳۴	آنالیز آلکنها	۸-۲۹
۵۳۸	مسائل	

۹ - مزدوج شدن و رزونانس دی‌ان‌ها

۵۴۵	پیوند دوگانه کربن - کربن به‌عنوان یک استخلاف	۹-۱
۵۴۶	هالوژناسیون رادیکال آزاد آلکن‌ها . جایگزینی در برابر افزایش	۹-۲
۵۴۹	جایگزینی رادیکال آزاد در آلکنها : جهت‌گیری و فعالیت	۹-۳
۵۵۲	جایگزینی رادیکال آزاد در آلکن‌ها : نوآرایی آلیلی	۹-۴
۵۵۳	تقارن رادیکال آلیل	۹-۵
۵۵۵	نظریه رزونانس	۹-۶
۵۵۶	رادیکال آلیل به‌عنوان یک هیبرید رزونانسی	۹-۷
۵۵۹	پایداری رادیکال آلیل	۹-۸
۵۵۹	تصویر اربیتالی رادیکال آلیل	۹-۹

- ۹-۱۰ کاربرد نظریه رزونانس ۵۶۲
- ۹-۱۱ پایداری رزونانسی رادیکال‌های آلکیل . فوق مزدوج شدن ۵۶۴
- ۹-۱۲ کاتیون آلیل به عنوان یک هیبرید رزونانسی ۵۶۶
- ۹-۱۳ جایگزینی نوکلئوفیلی در سبستریت‌های آلیلی : مکانیسم S_N1 . ۵۶۹
- ۹-۱۴ قدرت واکنش‌دهندگی . نوآرایی آلیلی ۵۷۳
- ۹-۱۵ پایداری کربوکاتیون‌ها : اثر رزونانس ۵۷۴
- ۹-۱۶ پایداری رزونانسی کاتیونهای آلکیل . فوق مزدوج شدن ۵۷۹
- ۹-۱۷ جایگزینی نوکلئوفیلی در سبستریت‌های آلیلی S_N2 : ۵۸۰
- ۹-۱۸ جایگزینی نوکلئوفیلی در سبستریت‌های وینیلی ۵۸۱
- ۹-۱۹ جایگزینی نوکلئوفیلی در سبستریت‌های وینیلی . کاتیونهای وینیلی ۵۸۲
- ۹-۲۰ دی‌ان‌ها - ساختمان و خواص ۵۸۷
- ۹-۲۱ پایداری دی‌ان‌های مزدوج ۵۸۸
- ۹-۲۲ رزونانس ذر دی‌ان‌های مزدوج ۵۹۰
- ۹-۲۳ رزونانس در آلکن‌ها . فوق مزدوج شدن ۵۹۲
- ۹-۲۴ پایداری دی‌ان‌ها و آلکن‌ها : تفسیری دیگر ۵۹۳
- ۹-۲۵ سهولت تشکیل دی‌ان‌های مزدوج . جهت‌گیری حذف ۵۹۵
- ۹-۲۶ افزایش الکتروفیلی به دی‌ان‌های مزدوج . افزایش ۱-۴ ، ۱-۴ ۵۹۵
- ۹-۲۷ مقایسه افزایش ۱-۴ و افزایش ۱-۲ . سرعت در مقایسه با تعادل ۵۹۹
- ۹-۲۸ افزایش رادیکال آزاد به دی‌ان‌های مزدوج : جهت‌گیری ۶۰۲
- ۹-۲۹ افزایش رادیکال آزاد به دی‌ان‌های مزدوج : قدرت واکنش‌دهندگی ۶۰۳
- ۹-۳۰ ماکرومولکول‌ها ۶۰۵
- ۹-۳۱ پلیمریزاسیون آلکن‌ها به روش رادیکال آزاد ۶۰۷
- ۹-۳۲ پلیمریزاسیون رادیکال آزاد دی‌ان‌ها . کاتوچو و مواد جایگزینی شونده آن . ۶۰۹
- ۹-۳۳ ایزوپرن و قانون ایزوپرن ۶۱۱
- ۹-۳۴ کوپلیمریزاسیون ۶۱۲
- ۹-۳۵ پلیمریزاسیون یونی ۶۱۳
- ۹-۳۶ پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی ۶۱۵
- ۹-۳۷ ساختار و خواص ماکرومولکول‌ها ۶۱۹

۶۲۵	آنالیز دیان‌ها	۹-۳۸
۶۲۶	مسائل	

۱۰ - الکل‌ها I . تهیه و خواص فیزیکی

۶۳۳	مقدمه	۱۰-۱
۶۳۴	ساختمان ، طبقه‌بندی و نامگذاری	۱۰-۲
۶۳۵	خواص فیزیکی	۱۰-۳
۶۳۹	منبع صنعتی	۱۰-۴
۶۴۵	اتیل الکل	۱۰-۵
۶۴۶	تهیه الکلها	۱۰-۶
۶۵۰	اکسی مرکوراسیون - دمرکوراسیون	۱۰-۷
۶۵۲	هیدروبوراسیون - اکسیداسیون	۱۰-۸
۶۵۳	جهت‌گیری و استرئوشیمی هیدروبوراسیون	۱۰-۹
۶۵۶	مکانیسم هیدروبوراسیون	۱۰-۱۰
۶۵۸	آلدهیدها و کتونها : معرفی	۱۰-۱۱
۶۵۹	سنتز گرینیارد الکلها	۱۰-۱۲
۶۶۱	محصولات سنتز گرینیارد	۱۰-۱۳
	تشکیل پیوندهای کربن - کربن . نقش بازی شده به‌وسیله	۱۰-۱۴
۶۶۳	ترکیبات آلی فلزی	
۶۶۴	طراحی یک سنتز گرینیارد	۱۰-۱۵
۶۶۵	محدودیت‌های سنتز گرینیارد	۱۰-۱۶
۶۶۶	استروئیدها	۱۰-۱۷
۶۶۹	مسائل	

۱۱ - الکل‌ها II . واکنش‌ها

۶۷۵	شیمی گروه -OH	۱۱-۱
۶۷۶	واکنشها	۱۱-۲
۶۸۰	گسستگی پیوند C---OH	۱۱-۳
۶۸۱	اثرات گروه مجاور : کشف استرئوشیمی	۱۱-۴
۶۸۵	اثرات گروه مجاور : حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی	۱۱-۵

۶۸۸	اثرات گروه مجاور: سرعت واکنش . کمک گروه مجاور	۱۱-۶
۶۹۵	الکلها به عنوان اسیدها و بازها	۱۱-۷
۶۹۸	تشکیل آلکیل سولفوناتها	۱۱-۸
۶۹۹	اکسیداسیون الکلها	۱۱-۹
۷۰۱	اکسیداسیون بیولوژیکی اتانول	۱۱-۱۰
۷۰۹	لیگاندها و سطوح انانتیوتوپیک و دی آسترئوتوپیک	۱۱-۱۱
۷۱۸	سنتز الکلها	۱۱-۱۲
۷۲۱	سنتز با استفاده از الکلها	۱۱-۱۳
۷۲۴	آنالیز الکلها . صفات اختصاصی . تست ید و فرم	۱۱-۱۴
۷۲۷	آنالیز دی‌الهای -۱، ۲ . اکسیداسیون پریدیک اسید	۱۱-۱۵
۷۲۹	مسائل	

۱۲- اترها و اپوکسیدها

۷۳۹	ساختمان و نامگذاری اترها	۱۲-۱
۷۴۰	خواص فیزیکی اترها	۱۲-۲
۷۴۱	منابع صنعتی اترها ، آب‌گیری از الکلها	۱۲-۳
۷۴۳	تهیه اترها	۱۲-۴
۷۴۴	تهیه اترها : سنتز ویلیامسون	۱۲-۵
۷۴۶	تهیه اترها ، آلکوکسی مرکوراسیون - دمرکوراسیون	۱۲-۶
۷۴۸	واکنش‌های اترها ، گسستگی به وسیله اسیدها	۱۲-۷
۷۴۹	اترهای حلقوی	۱۲-۸
۷۵۱	اترهای تاجی شکل . رابطه میزبان - میهمان	۱۲-۹
۷۵۵	تهیه اپوکسیدها	۱۲-۱۰
۷۵۸	واکنش‌های اپوکسیدها	۱۲-۱۱
۷۵۹	گسستگی کاتالیز شده اسیدی اپوکسیدها ، هیدروکسیلاسیون آنتی	۱۲-۱۲
۷۶۱	گسستگی کاتالیز شده بازی اپوکسیدها	۱۲-۱۳
۷۶۳	واکنش اتیلن اکسید با واکنشگرهای گرینیارد	۱۲-۱۴
۷۶۳	جهت‌گیری گسستگی اپوکسیدها	۱۲-۱۵
۷۶۶	آنالیز اترها	۱۲-۱۶
۷۶۷	مسائل	

پیشگفتار مؤلفان

هدف اصلی ما در تهیه چاپ چهارم این کتاب تطبیق مطالب آن با آخرین اطلاعات متداول روز در حد یک کتاب درسی بوده است، بنحوی که بتواند بازگوکننده آن ابعادی باشد که امروزه شیمی آلی حاوی آنست. ما معتقدیم که نوشتار علمی دهه پیش از الگویی درست پیروی نموده و در همین ارتباط نیز شیمی آلی نه تنها به صورت اتفاقی گسترش نیافته بلکه در زمینه‌های متنوعی رشد یافته است. از آنجایی که در اثر آزمایشات گوناگون - که گاهی اوقات با یکدیگر نیز مرتبط نبوده‌اند - زمینه‌های تحقیقاتی جدیدی به دست آمده است که حاوی موارد استفاده متعدد یک مفهوم ساده و ابتدایی می‌باشد، و نیز از آنجایی که کار ما آماده ساختن دانشجویان برای دست‌یابی به مفاهیم شیمی آلی به صورتی که امروزه مطرح می‌گردد است، بر آن شدیم که این مفاهیم را شناسایی کرده و آنها را در چهارچوب جدیدی بگنجانیم - چهارچوبی که در آن بتوان مطالب جدید و قدیمی را کنار یکدیگر قرار داد. برای به‌انجام رساندن این مقصود، نیمه اول و بنیادین این کتاب را به‌طور کلی سازماندهی دوباره نموده و مباحث بسیاری از عناوین کلیدی را کاملاً یا به صورت تقریباً کاملی، بازنویسی کرده‌ایم.

امروزه، شاید قابل توجه‌ترین نظریه‌ای که در شیمی آلی مطرح است بازتابی از این ادراک روبه‌رشد باشد که یکی از مهمترین عوامل تعیین‌کننده مسیر یک واکنش، هم‌کناری اتمهای واکنش‌دهنده است: آنچه که می‌توان آن را اثرات گروه مجاور نامید، و آنهم در مفهومی که بسیار وسیع‌تر از مورد استفاده کلاسیک این واژه است. اغلب اساتید وقت زیادی را صرف بحث در اثرات قطبی می‌کنند که ممکن است مثلاً "یک گروه متصل به حلقه بنزنی حدود ۳۰ برابر سرعت نیتراسیون را افزایش دهد. از این رو نهایت اثری را که قادر به ازدیاد

سرعت واکنش به میزان یک میلیون برابر یا بیشتر است، نادیده گرفت. یک گروه مجاور مزایای بسیار بیشتری از یک واکنشگر خارجی دارد و دلیلش هم آنست که بر روی ملکول قرار دارد. البته بر روی همان ملکول و درست در موقعیت مناسب برای انجام واکنش قرار دارد. واکنشی با یک استرئوشیمی خاص و سرعت بسیار زیاد. واکنشگر و سبستریت ممکن است مانند مثالهای کلاسیک به کربن های مجاور ملحق شوند. امکان دارد به وسیله یک فلز واسطه گرفته شوند تا یکی از کمپلکس هایی را تشکیل دهند که کاتالیزورهایی را با توان و قدرت انتخاب بی سابقه ای به شیمیدانها عرضه می کند. این عوامل ممکن است به وسیله یک آنزیم - گرچه به صورت موقت - نگهداری شوند، ولی تا زمانی که آنها هستند قسمتی از همان ملکول عظیم الجثه اند و در حقیقت گروه های مجاور می باشند.

با نزدیک تر شدن شکاف بین شیمی آلی و بیوشیمی، نیاز به درک برخی از مفاهیم اساسی استرئوشیمی افزایش یافته است. برای این که یک ترکیب شیمیائی از نظر بیولوژیکی فعال باشد، باید آن را با درجه ای از فضاگزینی تهیه نمود تا بتواند با فضا ویژگی واکنش های بیولوژیکی همسان گردد. اگر دانشجویان بخواهند بدانند که چگونه هیدروژناسیون را می توان به وسیله کاتالیزور ویلکینسون انجام داد تا منجر به آمینواسیدهای فعال نوری شود، یا چگونه یک آنزیم اکسیداسیونی می تواند بین دو هیدروژن - α در اتانول که ظاهراً یکسانند تفاوت قائل شود، بایستی با مفاهیم لیگاندها و سطوح انانتیوتوپیک و دی استرئوتوپیک آشنا شوند. توجه به اهمیت پیوندهای ثانوی رفته رفته افزایش می یابد. امروزه اهمیت این که دانشجویان مفهوم نیروهای پیوندی - یون - یون، دو قطبی، دو قطبی - دو قطبی، و اندروالس را که ملکول های مختلف و قسمتهای مختلف یک ملکول را به یکدیگر متصل می سازند، درک نمایند، بسیار مهمتر از گذشته است. آنها را بایستی متوجه این مطلب نمود که همان نیروهای که موجب انحلال یک حل شونده در حلال می شوند، مارپیچ DNA را دوگانه کرده و یک آنزیم را در نگهداری سبستریت توانا می سازند. در این جا مناسبترین نقطه شروع، مبحث حلال پوشی است. مطالعه واکنشهای یونی در غیاب هرگونه حلال - در فاز گازی - معیاری به دست می دهد که به وسیله آن می توان اثرات حلال پوشی را در واکنش های آلی اندازه گیری کرد و بطریقی کاملاً روشن نشان داد که این اثرات بسیار قوی تر از اثراتی هستند که از هرگونه عامل دیگری ناشی می شوند. حضور یک حلال می تواند انرژی فعال سازی هترولیز یک آلکیل هالید را به میزان بیش از ۱۳۰ کیلوکالری کاهش دهد، یا بر واکنش SN^2 ، در جهت عکس اثر گذارد و سرعت آنرا تا حد 10^{20} کاهش دهد. هنگامی که یک نوکلئوفیل آنیونی را از طریق انتقال - فاز به یک حلال غیرقطبی وارد می کنیم، قدمی در جهت به وجود آوردن آن محیط ایده آل برای واکنش SN^2 ، یعنی فاز گازی، برداشته ایم.

اساس این روش جدید، موضوع جایگزینی نوکلئوفیلی است که در فصل ۶ آمده است. پس از معرفی مقدماتی این واکنش، سنتزهای آلی را می‌توان به روشی واقعی با استفاده از الکل‌ها و آلکیل هالیدها به عنوان مواد شروع کننده انجام داد. شیمی کربوکاتیون‌ها را می‌توان به صریح‌ترین وجه مطرح نمود: کربوکاتیون‌ها به وسیله هترولیز تشکیل شده و پس از اتصال با نوکلئوفیل - گاهی اوقات پس از نوآرایی - واکنش می‌کنند، انرژیهای تفکیک ناجور پیوند، موجب پایداری نسبی کربوکاتیون‌ها شده و استانداردی برای اندازه‌گیری اثرات فوق‌العاده حلال به دست می‌دهند. در این جا سه عامل اصلی در فعالیت شیمیایی وجود دارند: پراکندگی بار، تشکیل پیوند، همزمان با گسستگی پیوند و ممانعت فضایی آنها. ابزار مطالعه مکانیسم‌های آلی که در اینجا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از: سینتیک که اولین بار است معرفی می‌شود و بعد استرئوشیمی که پس از مقدمه‌ای اجمالی در فصل ۴ از آن استفاده شده است. جایگزینی نوکلئوفیلی در فصل ۶ راه را برای تغییرات دیگر باز می‌کند. حذف را می‌توان به روش سیستماتیک فصل ۷ با استفاده از سینتیک و استرئوشیمی به صورتی اصولی مورد بحث قرارداد و اثرات ایزوتوپ و تعویض ایزوتوپی را نیز معرفی کرد. اثرات گروه‌های مجاور به وسیله واکنش الکل‌ها در فصل ۱۱ معرفی گشته و در این فصل اهمیت اثر تغییر طبیعت گروه ترک‌کننده بر قدرت واکنش‌دهندگی مثلاً "با تبدیل هیدروکسیل به سولفونات یا با استفاده از پروتونه کردن که آسانترین و رایج‌ترین وسیله کاتالیزوری است، نشان داده شده است. با توجه به جایگزینی نوکلئوفیلی، حذف و افزایش، فصل جدیدی (فصل ۹) به تحریر در آمده تا جفت شدن را با در نظر گرفتن پیوند دوگانه کربن - کربن به عنوان یک استخلاف به روشی هماهنگ مورد بحث قرار دهد. در این جا نظریه رزونانس، همراه شواهد مختلفی برای طبیعت هیبریدی رادیکال‌های آزاد آلیلی و کاتیونها معرفی شده است. این شواهد عبارتند از: پایداری و سهولت تشکیل، نوآرایی آلیلی و افزایش - ۱، ۴، هم‌ارزی مواضع با استفاده از طیف‌سنجی.

بعداً در فصل ترکیبات آروماتیک - آلیفاتیک، گروه آریل را به شیوه یکسانی به عنوان یک استخلاف در نظر می‌گیریم، و اثرات آنرا بر روی انواع مختلف واکنشهایی که تا آن زمان مورد مطالعه قرار می‌گیرند، بررسی می‌کنیم. در آن مقطع، نقش گروه مجاور را هم به اثرات قطبی گروه آریل می‌افزاییم - روش دیگری که طبق آن این گروه به کربن که کمبود الکترون دارد، الکترون می‌دهد.

اینبار بیشتر از گذشته تاکید ما بر اهمیت اساسی سرعت واکنش و بستگی آن به تغییرات انرژی بوده است. در هر ظرف واکنش مجموعه‌ای از ملکولها وجود دارند که کورکورانه در اطراف در حرکتند و بیکدیگر برخورد می‌کنند. در اصل چندین نوع حق انتخاب برای این ملکولها

وجود دارد: یعنی تعدادی واکنش که با یکدیگر در رقابت اند. اینکه این ملکولها از پی کدام واکنش رفته و کدام را انجام می دهند بستگی به سرعت نسبی این واکنش های رقیب دارد، و رویهمرفته این ملکولها حرکتی را که از همه ساده تر است انجام می دهند. برای رساندن مفهوم این مطلب به دانشجویان، مانند گذشته، مفهوم مسیر یک واکنش شیمیایی را با استفاده از ساده ترین مثال ممکن، یعنی هالوژناسیون آلکانها مطرح کرده ایم. در اینجا بدون اینکه حلال دخالت داشته باشد، واکنش دهنده ها، حالت گذرا و محصولات را می توان به روشی معین نشان داد و تغییرات انرژی و اثرات آن را بر روی سرعت واکنش به بحث کشید. حال با طرح این بحث به عنوان یک زمینه، دانشجویان مادگی بیشتری در فصل ۶ در مورد سیستم های پیچیده تر شیمی محلول پیدا خواهد کرد.

مطالب جدید دیگری نیز در این کتاب آمده است، منجمله: روشهای جدید سینتیک، استفاده روزافزون از واکنشگرهای آلی مس و لیتیم در تشکیل پیوند کربن-کربن، وجود پیوند سه گانه کربن-کربن به عنوان یک واحد ساختمانی برای سنتزهای آلی، کاتالیز هیدروژناسیون، پلیمریزاسیون و فرآیند اکسو به وسیله کمپلکس های فلزات واسطه و انتقال فاز، اثرهای تاجی و رابطه میزبان-میهمان، و در نهایت بحثی در زمینه کاتیونهای وینیلی. ولی تنها اضافه نمودن مطالب جدید کافی نیست. بایستی به دانشجویان ارتباط بین حقایق و مفاهیم گوناگونی را که فرا می گیرد نشان داد. دانشجویان بایستی این مطلب را درک کنند که هموازات این که بیش از پیش به آنچه واقعا اتفاق می افتد پی می برند، در ظاهر خواصی که به نظر می رسد که به یکدیگر مربوط نباشند، عوامل متعدد اثبات یک واقعیت زیربنایی هستند.

در جایگزینی نوکلئوفیلی، خواه گروه متوکسیل تشکیل کاتیون را از طریق رزونانس و با اثر گروه مجاور تشدید کند، یک خاصیت وجود دارد و آن تعادل اکسیژن برای به اشتراک گذاری یک جفت الکترون است، یعنی قدرت بازی آن - همان قدرت بازی که متوکسیل را قادر می سازد تا یک حلقه آروماتیک را در مقابل جایگزینی الکتروفیلی فعال سازد. هنگامی که یک گروه مجاور آریل در واکنش شرکت می کند، به عنوان یک نوکلئوفیل داخلی عمل نموده و خودش جایگزینی الکتروفیلی آروماتیک را متحمل می شود. واضحا "نقشی که به وسیله حلال در سولولیز بازی می شود، ممکن است از یک ساهستریت به ساهستریت دیگر و از حلالی به حلال دیگر فرق کند، ولی تابع دو عامل اصلی است - همان عواملی که بر واکنشهای کلاسیک SN^1 و SN^2 اثر می گذارند - پراکندگی بار و حمله نوکلئوفیلی؛ در اینجا تنها موازنه بین دو عامل تغییر می یابد.

امروزه شیمی‌دانهای آلی بیشتر از گذشته در زمینه‌های بیولوژیکی کار می‌کنند و بیولوژیست‌ها نیز به همان نسبت از شیمی آلی سود می‌برند. هدف اصلی دانشجویان هرچه باشد، بیش از پیش به بررسی مطالب زیربنایی شیمی آلی نیازمنداند، و ما وظیفه اصلی خود را در به وجود آوردن امکان چنین بررسی می‌دانیم. به هر حال، دانشجویان بایستی به این واقعیت آگاه گردند که فرآیند حیات بستگی مستقیم به رفتار شیمیایی ملکول‌های آلی دارد. به عنوان مثال اثر فوق العاده کاتالیزوری یک آنزیم هم در برگیرنده انتقال فاز - سبستریت به محیطی دیگر یعنی محیط داخلی آنزیم، منتقل می‌گردد - و هم اثر گروه مجاور است‌هنگامی که آنتی‌بیوتیک نوناکتیک یک یون را از میان غشاء سلولی منتقل می‌کند تا موازنه محیط آن سلول را برهم زند، درست شبیه به یک پروتئین منتقل‌کننده است که عمل عادی خود را انجام می‌دهد؛ هر دو مورد شامل همان رابطه میزبان - میهمان است که بین یک اتر تاجی و یک کاتیون وجود دارد: پیوندی از همان نوع بین میزبان و میهمان وجود دارد و عمل آن نیز یکسان است - یعنی حمل یک کاتیون به درون یک محیط غیرقطبی است. اثر سرطان‌زایی برخی از هیدروکربن‌ها ناشی از واکنشی شبیه به واکنش ترکیبات آشنا می‌باشد، مثلاً حمله نوکلئوفیلی به وسیله یک نیتروژن‌بازی بر روی یک اپوکسید. بیولوژی، در سطح ملکولی، شیمی آلی است و سعی ما در اینست که دانشجو متوجه این مطلب شود. لذا نه تنها در فصل‌های مربوط به بیوملکولها، بلکه در هر جا که امکان مطرح کردن مثالهایی در این زمینه بوده است، از آن غافل نبوده‌ایم.

مهمترین موضوعی که یک دانشجو بایستی از این دوره مقدماتی کسب کند، الگوئیی است که اساس شیمی آلی را تشکیل می‌دهد. امروزه این‌الگو از همیشه روشن‌تر بوده و هدف این کتاب مکشوف ساختن آن است.

ربرت تورنتون موریسون

ربرت نیلسن بوید

مقدمه مترجمین

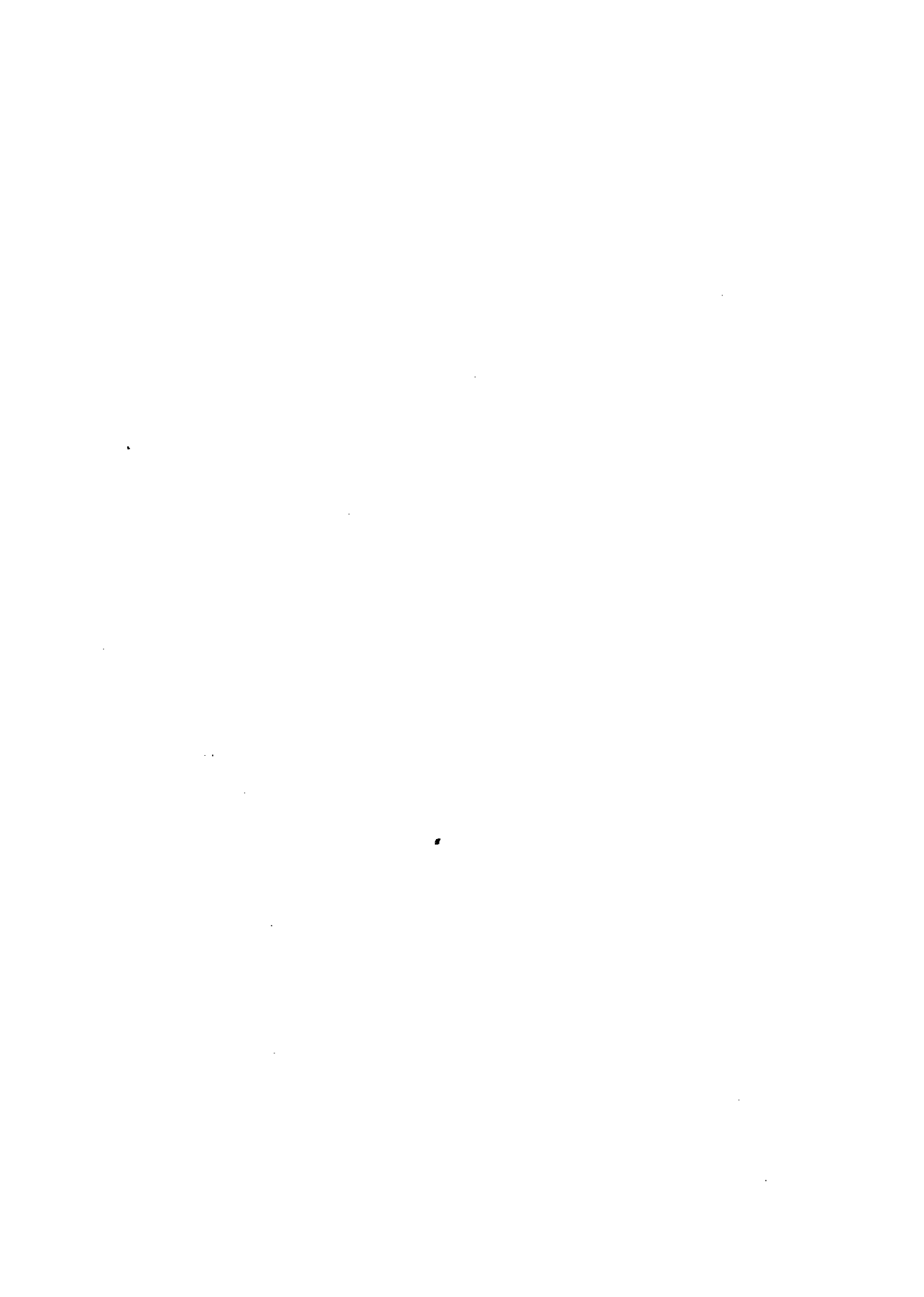
بطور یقین اهمیت و ویژگی‌های کتاب شیمی آلی تألیف موریسون و بوید بر هیچ‌یک از اساتید محترم و دانشجویان عزیز پوشیده نیست. از این رو، برای ما باوریم که ارائه ترجمه متن چنین کتاب همه‌گیر و مهمی نیاز به یادداشت مترجمین ندارد.

در ضمن چنین مقدمه کوتاهی مایلیم مراتب تشکر و امتنان خود را از خانم‌ها، پروین بیدوئی، مرضیه رجائی، ناهید محراب‌پور، عزت شادمه‌ری، فاطمه طلاچی لنگرودی و آقایان محمد شریعتیان، سعید ظریف برگی، عباس محمدزکی و محسن مؤمنی که به‌طریقه‌های مختلفی ما را در تهیه این کتاب یاری داده‌اند، ابراز داریم. از شورای محترم انتشارات و مسئولین محترم مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، مسئولین محترم کمیته فرهنگی جهاد دانشگاهی و مسئولین محترم دانشکده علوم مشهد نیز صمیمانه تشکر می‌کنیم، زیرا که بدون مساعدت و همکاری آنها انتشار این کتاب آسان نمی‌نمود.

مجید هروی

مهدی بکاولی

محمد رحیمی‌زاده



بخش اول

اصول

1. $\frac{1}{2}$
2. $\frac{1}{3}$

3. $\frac{1}{4}$

4. $\frac{1}{5}$

5. $\frac{1}{6}$

6. $\frac{1}{7}$

ساختمان و خواص

Organic chemistry

۱-۱ شیمی آلی

شیمی آلی شیمی ترکیبات کربن است .

واژه گمراه کننده " آلی " یادگار روزهایی است که ترکیبات شیمیایی را بسته به این که از چه منبعی بدست می‌آمدند ، به دو دسته معدنی و آلی تقسیم می‌کردند . ترکیبات معدنی آنهایی بودند که از معادن استخراج می‌شدند و ترکیبات آلی آنهایی بودند که از منابع گیاهی یا حیوانی ، یعنی ، از موادی که از اعضا زنده تولید می‌شدند ، بدست می‌آمدند . در واقع ، تا حدود سال ۱۸۵۰ بسیاری از شیمیدانان معتقد بودند ، که منشاء مواد آلی باید اعضا زنده باشند و در نتیجه آنها را هرگز نمی‌توان از مواد معدنی سنتز نمود .

ترکیباتی که از منابع آلی بدست می‌آیند ، در یک خصوصیت مشترکند . همه آنها دارای عنصر کربن هستند . حتی پس از آن که مشخص شد منشاء این ترکیبات لزوماً " نبایستی اعضا زنده باشند و می‌توان آنها را در آزمایشگاه سنتز کرد ، باز هم مناسب بود تا نام آلی برای توصیف آنها و ترکیبات مشابه آنها حفظ شود . تقسیم‌بندی ترکیبات به مواد آلی و غیرآلی تا به امروز حفظ شده است .

امروزه گرچه هنوز بسیاری از ترکیبات آلی را به سهولت از منابع گیاهی و حیوانی بدست می‌آورند ، ولیکن بسیاری از آنها سنتز می‌شوند . آنها را گاهی از مواد معدنی مانند کربناتها و سیانیدها سنتز می‌کنند ولیکن غالباً مواد آلی از مواد آلی دیگر سنتز می‌شوند . دو منبع بزرگ مواد آلی که از آنها ترکیبات ساده آلی فراهم می‌شوند ، نفت و زغال سنگ است . (هر دو آنها در مفهوم قدیمی " آلی " بوده ، از تجزیه گیاهان و جانوران حاصل می‌شوند) . این ترکیبات ساده به عنوان مصالح ساختمانی ، در ساختن ترکیبات پیچیده تر مصرف می‌شوند .

نفت و زغال سنگ به عنوان سوختهای فسیلی شناخته می‌شوند که در طی هزاران سال بر روی هم انباشته شده و دست نخورده باقی مانده‌اند. آنها - بخصوص نفت - با سرعت خطرناکی جهت رفع نیازهای انرژی که بطور دائم در حال افزایش است، مصرف می‌گردند. امروزه کمتر از ۱۰٪ نفت برای ساختن مواد شیمیائی مصرف می‌شود و قسمت اعظم آن برای تولید انرژی سوزانده می‌شود. خوشبختانه منابع دیگر ایجاد نیرو - خورشیدی، حرارت زمینی و هسته‌ای - وجود دارند، اما چگونه می‌توان منبع دیگری از مواد خام آلی پیدا نمود؟ البته در نهایت باید به جایکه سوختهای فسیلی از آنجا ناشی می‌شوند - توده زیستی مراجعه نمود ولیکن این بار بطور مستقیم و بدون دخالت هزاران سال. توده زیستی قابل تجدید بوده و بطور مناسب مصرف می‌شود و تا زمانی که ما بر روی این سیاره بتوانیم وجود داشته باشیم آن هم باقی می‌ماند. در ضمن گفته می‌شود که نفت با ارزش‌تر از آن است که سوزانده شود.

چه خصوصیتی در ترکیبات کربن وجود دارد که آنها را از ترکیبات مربوط به صد و چند عنصر دیگر جدول تناوبی متمایز می‌سازد؟ لاقلاً قسمتی از این جواب به نظر می‌رسد که چنین باشد: تعداد بسیار زیادی از ترکیبات کربن وجود دارند که مولکولهای آنها می‌توانند بسیار بزرگ و پیچیده باشند.

تعداد ترکیباتی که دارای کربن هستند چندین برابر بیشتر از تعداد ترکیبات بدون کربن می‌باشد. این ترکیبات در خانواده‌های مختلف قرار می‌گیرند، و معمولاً در بین ترکیبات معدنی، هم‌تایی ندارند.

مولکولهای آلی شناخته شده‌ای شامل هزاران اتم وجود دارند، و ترتیب قرار گرفتن اتم‌ها حتی در مولکولهای نسبتاً کوچک بسیار پیچیده است. یکی از مسائل اصلی در شیمی آلی، شناخت طرز قرار گرفتن اتمها در مولکولها و یا تعیین ساختمان ترکیبات است.

طرق زیادی برای شکستن مولکولهای بزرگ و پیچیده یا نوآرایی آنها برای ایجاد مولکولهای جدید وجود دارد؛ راههای مختلفی برای اضافه نمودن اتمهای جدید به این مولکولها و یا جایگزین نمودن اتم‌های جدید بجای اتم‌های قدیم وجود دارد. قسمت اعظم شیمی آلی به درک این واکنشها اختصاص دارد، یعنی تشخیص اینکه این واکنشها کدامند و چگونه انجام می‌شوند و چگونه می‌توان از این واکنشها برای سنتز یک ترکیب دلخواه استفاده نمود.

چه ویژگی در اتم کربن وجود دارد که می‌توان این همه ترکیب را از آن ساخت؟ جواب آن را آگوست ککوله^۱ در سال ۱۸۵۴ در حالی که سوار اتوبوسی در لندن بود، یافت.

در یک عصر تابستان زیبا، به وسیله آخرین اتوبوس برمی گشتم؛ خیابانهای شهر برخلاف بقیه ساعات که شلوغ و پراز جنب جوش است، خلوت و آرام بود. در این حال من در خود فرو رفتم! اتمها در برابر چشمانم به جست و خیز مشغول بودند. من دیدم که چگونه بطور دائم دو اتم کوچکتر بایکدیگر متحد شده، تشکیل زوج می دهند، چگونه دو اتم بزرگتر دو اتم کوچکتر را در آغوش می گیرند و چگونه اتمهای بزرگتر سه یا چهار اتم کوچکتر را نگاه می دارند، در عین حال همه آنها در حال حرکت و رقص بودند. من دیدم که چگونه بزرگترها ایجاد زنجیر نمودند... قسمتی از شب را صرف نمودم تا چیزهایی را که در رؤیا دیده بودم بر روی کاغذ بیاورم
"کوست گکوله، ۱۸۹۰."

اتمهای کربن می توانند به میزانی که برای اتم هیچ عنصر دیگری مقدور نیست، به یکدیگر متصل شوند. اتمهای کربن می توانند زنجیرهایی شامل هزاران اتم و یا حلقه‌هایی با اندازه‌های متفاوت ایجاد نمایند؛ زنجیرها و حلقه‌ها می توانند دارای شاخه و پیوندهای عرضی باشند. به اتم کربن این زنجیرها و حلقه‌ها، اتمهای دیگری که عمدتاً هیدروژن و همچنین فلوئور، کلر، برم، ید، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، فسفر و سایر اتمهای مختلف است متصل می شود. (به عنوان مثال به سلولز در فصل ۲۹ کلوروفیل در فصل ۳۵، و اکسی توسین در فصل ۳۵ توجه نمائید.

هر آرایش مختلف از اتمها مربوط به ترکیب متفاوتی است، و هر ترکیب یک سری خواص شیمیایی و فیزیکی خاص خود را دارد. از این رو غیر منتظره نیست که امروزه بیشتر از یک میلیون ترکیب شناخته شده کربن وجود داشته باشد و هر سال هزاران ترکیب جدید به آن اضافه گردد. تعجب آور نیست که مطالعه این ترکیبات، رشته بخصوصی را در شیمی بخود اختصاص دهد.

شیمی آلی اهمیت ویژه‌ای در تکنولوژی دارد که شامل، شیمی رنگها و داروها، کاغذ و جوهر، رنگ‌نقاشی و پلاستیکها، بنزین و تاپرها، لاستیکی است؛ شیمی آلی، شیمی غذایی است که می خوریم و لباسی است که می پوشیم.

شیمی آلی اساس، بیولوژی و پزشکی است. بجز آب، ساختمان موجودات زنده عمدتاً از مواد آلی ساخته شده‌اند؛ مولکولهای "بیولوژی مولکولی"، مولکولهای آلی هستند. بیولوژی در سطح مولکولی، شیمی آلی است.

۱ - ۲ تئوری ساختمانی

The structural theory

۳ این روزها شیمی آلی مرا دیوانه می‌کند. به نظر من، شیمی آلی، به جنگلی استوایی شبیه است که پر از چیزهای بسیار جالبی است، یک جنگل وحشتناک بی انتها که کسی جرأت ورود به آن را ندارد، زیرا می‌داند راه خروجی بر آن نیست". - فردریچ و هلر^۱ ۱۸۳۵.

چگونه می‌توانیم چنین موضوع فوق‌العاده پیچیده‌ای را مطالعه نماییم؟ آیا امروزه شیمی آلی همان است که یک قرن و نیم، پیش و هلر با آن برخورد نمود؟ جنگل هنوز آن‌جاست - قسمت عمده آن ناشناخته است - و چیزهایی قابل توجه‌تر از آنچه که و هلر خواب آن را دیده بود در آن وجود دارد. تا حدودی می‌توان بدون ابهام و ترس و بدون گم کردن راهمان در این جنگل پیش برویم، زیرا دارای یک راهنما بنام، تئوری ساختمانی، هستیم.

تئوری ساختمانی پایه‌ای است که بر اساس آن میلیونها حقیقت در رابطه با صدها هزار مولکول مختلف گرد هم آمده و به طریقی سیستماتیک منظم شده‌اند. این تئوری پایه‌ای است که بر اساس آن این حقایق به بهترین وجهی تفسیر و درک می‌شوند.

تئوری ساختمانی چهارچوب ایده‌هایی درباره پیوندهاتما و تشکیل مولکولهاست که، بوسیله آن ترتیب پیونداتما به یکدیگر و ارتباط آنها به وسیله الکترونها و همچنین شکل و اندازه مولکولهای تشکیل شده از این اتم‌ها و طریقه توزیع الکترونها در مولکولها معین می‌شود. یک مولکول اغلب بوسیله، یک تصویر یا یک مدل، و گاهی با چندین تصویر یا مدل نشان داده می‌شود. هسته‌های اتمی بوسیله یک تصویر یا یک مدل، و گاهی با چندین تصویر یا مدل نشان داده می‌شود. هسته‌های اتمی بوسیله حروف یا گلوله‌های چوبی و الکترونها بی که آنها را بهم متصل می‌سازند بوسیله خطوط، نقطه یا میله‌های چوبی نشان داده می‌شوند. این تصاویر و مدل‌های خاص فقط هنگامی مفیدند که بدانیم به چه منظور استفاده می‌شوند. با تفسیر آنها به کمک تئوری ساختمانی، اطلاعات زیادی درباره مولکولهایی که نمایش‌دهنده آنها هستند، بدست می‌آید. چگونه می‌توان آن مولکولها را ساخت؛ چه خواص فیزیکی برای آنها قابل انتظار است - نقطه ذوب، نقطه جوش، وزن مخصوص، نوع حلالهایی که ترکیب در آنها حل می‌شود، حتی این که ترکیب رنگی است یا خیر، چه خواص شیمیایی برای ترکیب قابل انتظار است - نوع واکنشگرایی که با ماده وارد واکنش می‌شود، نوع محصولی که ایجاد خواهد شد، آیا واکنش به تندی و یا به کندی پیش خواهد رفت؟ بوسیله تئوری ساختمانی

می توان تمام این اطلاعات را درباره ترکیبی که قبلاً برای ما ناشناخته بوده کسب کرد. این عمل با توجه به فرمول ساختمانی و درک معنای فرمول ساختمانی سهولت قابل انجام است.

The chemical bond before 1926

۳-۱ پیوند شیمیایی قبل از سال ۱۹۲۶

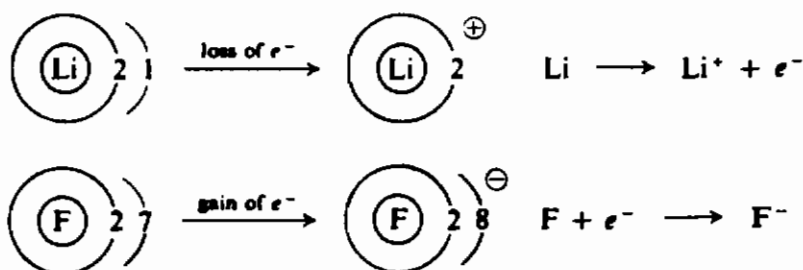
بررسی ساختمان مولکولها را باید با بحث در باره پیوندهای شیمیایی یعنی نیروهایی که اتمها را در یک مولکول نگاه می دارند، شروع نمود.

ابتدا در باره پیوندهای شیمیایی با توجه به تئوریهایی که قبل از سال ۱۹۲۶ وجود داشته اند، بحث خواهیم کرد و سپس تئوری را که امروزه وجود دارد، مورد بحث قرار خواهیم داد. معرفی مکانیک کوانتومی در سال ۱۹۲۶ تغییر زیادی در عقاید، راجع به تشکیل مولکولها، ایجاد نمود. جهت سهولت هنوز همان بیان و نمایشهای تصویری ساده مورد استفاده قرار می گیرند، گرچه کلمات و تصاویر تفسیر مدرن تری پیدا نموده اند.

در سال ۱۹۱۶ دو نوع پیوند شیمیایی توصیف شده بود: پیوند یونی، بوسیله والترکوسل^۱ (در آلمان) و پیوند کووالانسی بوسیله ج.ان. لوئیس^۲ (از دانشگاه کالیفرنیا). والترکوسل و لوئیس نظرات خود را بر اساس مفهوم زیر اتم پیشنهاد نمودند.

یک هسته با بار مثبت توسط الکترونهايي که در لایه های دایره ای شکل یا سطوح انرژی قرار دارند احاطه شده است. حداکثر تعداد الکترونی که می توانند در هر لایه قرار گیرند عبارتست از: دو الکترون در لایه اول، هشت الکترون در لایه دوم، هشت یا هجده الکترون در لایه سوم و غیره. بیشترین پایداری هنگامی بدست می آید که قشر خارجی همچون در گازهای نادر پر باشد. پیوندهای یونی و کووالانسی بخاطر تمایل اتمها برای رسیدن به آرایش پایدار الکترونها تشکیل می شوند.

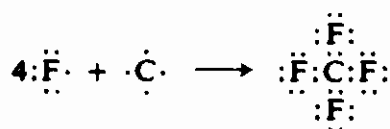
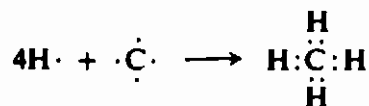
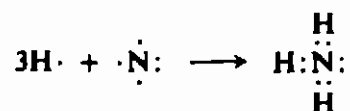
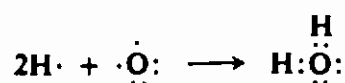
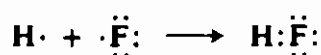
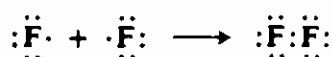
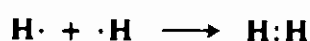
پیوند یونی بر اثر انتقال الکترونها از یک اتم، به اتم دیگر حاصل می شود. به عنوان مثال در تشکیل لیتیم فلورید، یک اتم لیتیم دارای دو الکترون در لایه داخلی و یک الکترون



۱ - Walther Kossel

۲ - G. N. Lewis

در لایه خارجی یا لایه ظرفیت است، با از دست رفتن الکترون، اتم لیتیم با یک لایه خارجی دو الکترونی کامل بجای می ماند. اتم فلئور، دارای دو الکترون در لایه داخلی و هفت الکترون در لایه ظرفیت است؛ لایه ظرفیت اتم فلئور با گرفتن یک الکترون از اتم لیتیم دارای هشت الکترون می شود. بدین ترتیب لیتیم فلورید، در اثر انتقال یک الکترون از لیتیم به فلئور حاصل می شود؛ در این حالت لیتیم دارای بار مثبت و فلئور دارای بار منفی است. جاذبه الکترواستاتیکی بین یون های با بار مخالف، پیوندیونی خوانده می شود. چنین پیوندهای یونی، در تشکیل نمکها، از ترکیب عناصر فلزی (عناصر الکتروپوزیتیو) سمت چپ جدول تناوبی با عناصر غیرفلزی (عناصر الکترونگاتیو) سمت راست جدول تناوبی، معمول است. پیوندهای کووالانسی بر اثر اشتراک الکترونها حاصل می شوند. به عنوان مثال در تشکیل مولکول هیدروژن، هر اتم هیدروژن دارای یک الکترون منفرد بوده و با به اشتراک گذاردن این الکترونها، هر دو اتم هیدروژن دارای لایه کامل دوتایی می شوند. به همین ترتیب دو اتم فلئور که هر یک در لایه خارجی خود هفت الکترون دارند، می توانند هر کدام یک الکترون به اشتراک گذاشته و دارای لایه هشت تایی کامل گردند. به همین ترتیب می توان تشکیل مولکولهای CF_4 ، CH_4 ، NH_3 ، H_2O ، HF را ملاحظه کرد. در این جا نیز نیروی پیوندی همان جاذبه الکترواستاتیکی است، که این بار بین هر الکترون و هر دو هسته وجود دارد.



پیوند کووالانسی، پیوند متداول در ترکیبات گرین و مهم ترین پیوند در مطالعه شیمی آلی است.

مساله ۱-۱ کدامیک از ترکیبات زیر یونی و کدام غیر یونی هستند؟ برای هر یک از آنها یک ساختمان ساده الکترونی که نشان دهنده فقط لایه ظرفیت الکترونها است، رسم نمایید.

- | | | | |
|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| (a) KBr | (c) NF ₃ | (e) CaSO ₄ | (g) PH ₃ |
| (b) H ₂ S | (d) CHCl ₃ | (f) NH ₄ Cl | (h) CH ₃ OH |

مساله ۲-۱ ساختمان ساده الکترونی محتمل هر یک از ترکیبات زیر را با فرض این که کاملاً کووالانسی باشند، رسم نمایید. فرض کنید که هر اتم (البته بجز هیدروژن) دارای لایه هشت تایی کامل بوده و ممکن است دو اتم بیش از یک زوج الکترون به اشتراک بگذارند.

- | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| (a) H ₂ O ₂ | (c) HONO ₂ | (e) HCN | (g) H ₂ CO ₃ |
| (b) N ₂ | (d) NO ₃ ⁻ | (f) CO ₂ | (h) C ₂ H ₆ |

Quantum mechanics

۴-۱ مکانیک کوانتومی

در سال ۱۹۲۶ تئوری موسوم به مکانیک کوانتومی پای به عرصه نهاد و بوسیله اروین شرودینگر^۱ (از دانشگاه زوریخ) به مفیدترین شکلش برای شیمی دانان، توسعه یافت. شرودینگر، معادلات ریاضی را برای بیان حرکت یک الکترون بر اساس انرژی آن حل کرد. این روابط ریاضی به معادلات موجی، موسوم است زیرا این روابط بر اساس این نظریه که الکترونها علاوه بر خواص ذره ای خواص موجی نیز دارند، پیشنهاد شده است.

حل های یک معادله موجی به توابع موجی، موسومند، و هر یک مربوط به یک سطح انرژی مختلف برای الکترون است. بجز سیستم های ساده، اعمال ریاضی برای سایر سیستم ها آن قدر وقت گیر است که در حال حاضر فقط حل های تقریبی قابل حصولند. یکروز کامپیوترهای فوق سریع این وضع را عوض خواهند کرد. با وجود این، جواب های حاصل از حل معادلات مکانیک کوانتومی آن قدر به واقعیتها نزدیکند که امروزه به عنوان پرشمرترین روش در درک ساختمان اتمی و مولکولی مورد قبول می باشند.

۱ - Erwin Schrödinger

مکانیک کوانتومی در عمیق ترین سطح ممکن به ما نشان می دهد که چه می گذرد... مکانیک کوانتومی از نظریات شیمیدانان تجربی بهره گرفته است - از صورتی که در ضمن کار از مخیله کسانی که عمرشان را در آزمایشگاه گذرانده اند، می گذرد و از نتایج کسانی که در راه کشف حقایق خلاقیت داشته اند و همچنین نشان می دهد که چگونه بین آنها ارتباط وجود دارد. چگونه آنها دارای منطقی منفرد هستند و چگونه ارتباط نهان بین آنها آشکار می گردد سی. ۲. کلسون^۱، لندن، ۱۹۵۱.

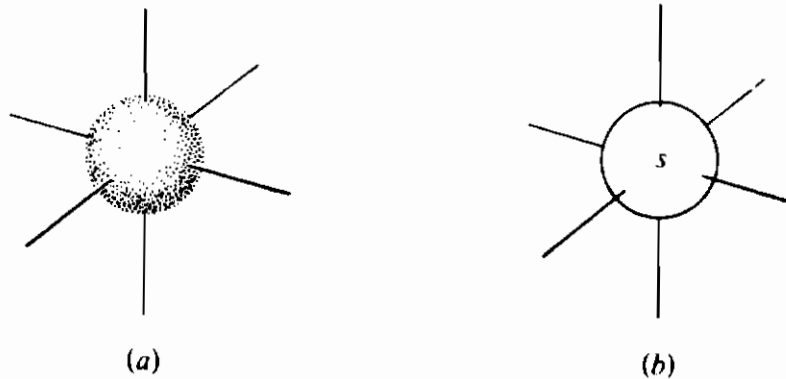
Atomic orbitals

۵-۱ اوربیتالهای اتمی

یک معادله موجی دقیقاً نمی تواند، محل و سرعت یک الکترون را در یک لحظه خاص تعیین نماید؛ همچنین اجازه ترسیم یک مدار دقیق دور هسته را به ما نمی دهد. در عوض احتمال وجود یک الکترون را در یک محل خاص، روشن می سازد.

ناحیه های از فضا را که احتمال وجود الکترون در آن می رود، اوربیتال می نامند. اوربیتالهای متفاوتی بسته به اندازه و شکل و ترتیب قرار گرفتن در اطراف هسته، وجود دارند. نوع اوربیتالی که یک الکترون می تواند در آن قرار داشته باشد، بستگی به انرژی آن الکترون دارد. شکل و چگونگی قرار گرفتن این اوربیتالها نسبت به یکدیگر است که مورد توجه ما می باشد زیرا بوسیله آنها می توان آرایش فضایی اتمهای یک ملکول و حتی خواص شیمیایی ملکولها را تعیین نمود.

روش مناسب برای نشان دادن الکترونها، تصویری است که در آن، پراکندگی الکترونها بدور هسته به صورت ابر در نظر گرفته شود. ممکن است تصور نمائیم که این ابر، تصاویرات یک الکترون در حال حرکت سریع باشد. شکلی این ابر همان شکل اوربیتال است. این ابر از نظر پراکندگی یکنواخت نبوده و در نواحی که احتمال وجود الکترون بیشتر است، غلیظ تر می باشد، به عبارت دیگر مقدار متوسط بار منفی، یا دانسیته الکترونی، در آن نواحی حداکثر می باشد. حال شکل چند اوربیتال را مورد بررسی قرار می دهیم. اوربیتال دریاثین ترین سطح انرژی اوربیتال 1s خوانده می شود. شکل این اوربیتال همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است کروی بوده و مرکز آن هسته اتم می باشد. یک اوربیتال، محدوده و مرزی مشخص ندارد زیرا احتمال، گرچه خیلی کوچک، یافتن الکترونی که از اتم - یا حتی از برخی اتمهای دیگر جدا شده است - وجود دارد. بهر حال احتمال وجود الکترون با افزایش فاصله از یک حد معین از

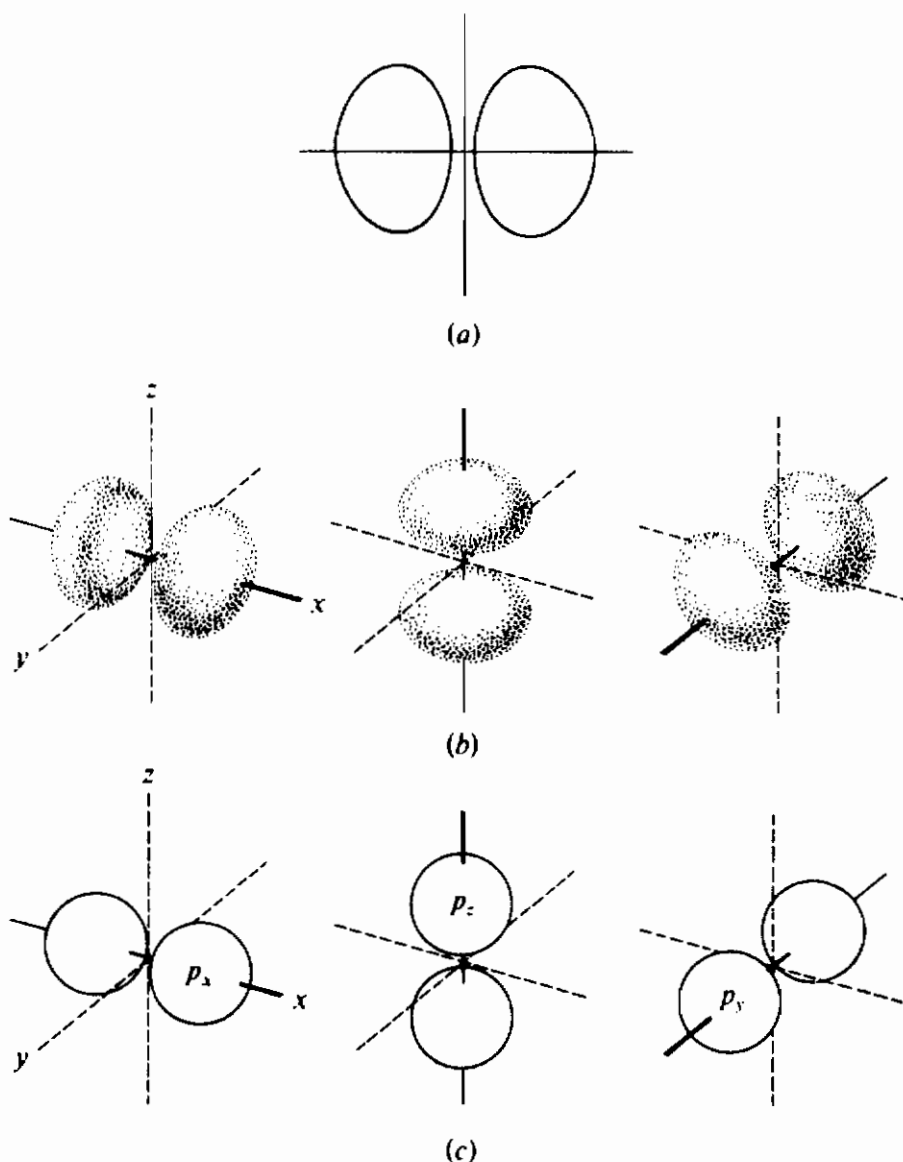


شکل ۱-۱. اوربیتالهای اتمی: اوربیتال s . هسته در مرکز.

هسته، سرعت کاهش می‌یابد. پخش بار در یک اوربیتال، بوسیله ابر الکترونی بخوبی در شکل $1a$ - ۱ نشان داده شده است. برای سهولت می‌توان یک اوربیتال را به صورت شکل $1b$ - ۱ نشان داد. در این شکل خط ضخیم، ناحیه‌ای را مشخص می‌کند که الکترون بیشتر وقت خود را (حدود ۹۵٪) در آنجا می‌گذراند.

در سطح انرژی بالاتر بعدی، اوربیتال $2s$ قرار دارد. این اوربیتال هم کروی بوده و مرکز آن در هسته اتم قرار دارد. این اوربیتال - بطور طبیعی - از اوربیتال $1s$ بزرگتر است؛ علت انرژی بالاتر (پایداری کمتر) فاصله متوسط بیشتر بین الکترون و هسته است که موجب کاهش در جذب الکترواستاتیکی می‌شود. (به کاری که باید انجام شود توجه نمایید - انرژی به سیستم داده می‌شود تا یک الکترون از هسته با بار مخالف دور شود).

اوربیتالهای بعدی، سه اوربیتال $2p$ با انرژیهای یکسان هستند و در شکل ۲ - ۱ نشان داده شده‌اند. اوربیتالهای p ، دمبلی شکل هستند. هر اوربیتال p شامل دو لوب است و هسته اتم بین این دو لوب قرار می‌گیرد. محور هر اوربیتال $2p$ بر محور دو اوربیتال دیگر عمود می‌باشد. اوربیتالهای $2p$ با نامهای $2p_x$ ، $2p_y$ ، و $2p_z$ از یکدیگر متمایز می‌شوند که x ، y و z اشاره به محورهای مربوطه دارد.



شکل ۱-۲. اوربیتالهای اتمی: اوربیتالهای p . محورها برهم عمودند. (a) دولوب یک اوربیتال منفرد را نشان می‌دهد (b) شکل‌های تقریبی به شکل زوج‌های بیضی تغییر شکل یافته (c) نمایش به صورت زوج‌های گروی که کاملاً "به هم متصل نیستند".

۱-۶ کنفیگوراسیون الکترونی، اصل طرد پاولی

Electronic configuration. Pauli exclusion principle

چند "قاعده" برای معین نمودن، چگونگی توزیع الکترونها، یعنی کنفیگوراسیون الکترونی یک اتم وجود دارند.

اساسی‌ترین قاعده، اصل طرد پاولی است. براساس این قاعده هر اوربیتال اتمی فقط

به وسیله دو الکترون اشغال می‌شود و این دو الکترون بایستی دارای اسپین‌های مخالف باشند. این دو الکترون با اسپین مخالف به زوج شده موسومند. دو الکترون با اسپین یکسان تمایل دارند که تا حد ممکن از یکدیگر دور شوند. این تمایل مهمترین عامل در تعیین شکل و خواص ملکول‌ها می‌باشد.

اصل طرد پاولی در سال ۱۹۲۵ بوسیله ولفگانگ پاولی (از انستیتو فیزیک تئوری، هامبورگ، آلمان) ارائه شده و امروزه به زیربنای شیمی موسوم است.

ده عنصر اول جدول تناوبی دارای کنفیگوراسیون الکترونی نشان داده شده در جدول ۱-۱ هستند. هنگامی اوربیتال‌های اشغال می‌شود که اوربیتال‌های با انرژی کمتر پر شده باشند. (به عنوان مثال اوربیتال‌های $2s$ بعد از $1s$ و اوربیتال‌های $2p$ بعد از $2s$). ملاحظه می‌شود که یک اوربیتال توسط یک زوج الکترون اشغال نمی‌شود مگر اینکه دیگر اوربیتال‌های هم انرژی آن اوربیتال هریک دارای یک الکترون باشند (به عنوان مثال اوربیتال‌های $2p$). الکترون‌های $1s$ اولین لایه را با دو الکترون و الکترون‌های $2s$ و $2p$ دومین لایه را با هشت الکترون می‌سازند. در مورد عناصر بعد از این ده عنصر، لایه سوم شامل اوربیتال‌های $3s$ و $3p$ وجود دارد و بقیه عناصر نیز به همین ترتیب دارای لایه‌های مختلف هستند.

جدول ۱-۱ کنفیگوراسیون‌های الکترونی

	$1s$		$2s$	$2p$		
H	⊙					
He	⊙⊙					
Li	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
Be	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
B	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
C	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
N	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
O	⊙⊙		⊙⊙	⊙⊙	⊙	⊙
F	⊙⊙		⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙
Ne	⊙⊙		⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙

مساله ۳-۱ (a) کنفیگوراسیون الکترونی را در مورد هشت عنصر بعدی جدول تناوبی (از سدیم تا آرگون) مشخص نمایید. (b) چه رابطه‌ای بین کنفیگوراسیون الکترونی و خانواده‌های تناوبی وجود دارد؟ (c) چه رابطه‌ای بین کنفیگوراسیون الکترونی و خواص شیمیایی عناصر وجود دارد؟

Molecular orbitals

۷-۱ اوربیتالهای ملکولی

در ملکولها مانند اتمهای منفرد، اوربیتالها به وسیله الکترونها برطبق همان قواعد اشغال می‌شوند. این اوربیتالهای ملکولی در اطراف چندین هسته متمرکز می‌شوند و شاید همه ملکول را می‌پوشانند؛ نحوه توزیع هسته‌ها و الکترونها به گونه‌ای است که منجر به پایدارترین ملکول می‌شود.

برای ساده کردن معادلات ریاضی بسیار پیچیده بطور معمول از دو فرض استفاده می‌شود: (a) هر زوج الکترون لزوماً در نزدیکی فقط دو هسته قرار می‌گیرند، و (b) اشکال این اوربیتالهای ملکولی مستقر و نحوه قرار گرفتن آنها نسبت به یکدیگر، به شکل و موقعیت اوربیتالهای اتمی در مجموعه اتمها بستگی دارد.

ایده اوربیتالهای ملکولی مستقرباً آنچه که ما اوربیتال‌های پیوندی می‌نامیم ظاهراً فکری مناسب است، زیرا از نظر ریاضی این روش تقریبی برای بیشتر ملکولها (گرچه نه همه آنها) موفقیت‌آمیز است. به علاوه این ایده با مفهوم کلاسیک یک شیمی‌دان از پیوند که آن را به عنوان نیروی عمل‌کننده بین دو اتم و مستقل از بقیه ملکول می‌داند، مطابقت دارد. این روش صد سال است که کاربرد موفقیت‌آمیزی داشته و بعید به نظر می‌رسد که تصادفی باشد. قابل توجه است که ملکولهای استثنايي وجود دارند که فرمولهای کلاسیک و همچنین ایده اوربیتال ملکولی مستقر در باره آنها صدق نمی‌کند. (حتی در این موارد هم می‌توان با قبول فرم ساده فرمولهای کلاسیک به همان صورتی که روش تقریب ریاضی را قبول کردیم، بر این مشکل فایق شد).

فرض دوم از رابطه بین اوربیتالهای اتمی و ملکولی همان طوری که در قسمت بعد بحث خواهد شد بسیار منطقی به نظر می‌رسد. ثابت شده که این فرض آن قدر مفید است که می‌توان آن را در مورد انواع خاص اوربیتالهای اتمی ابداع شده نیز بکار برد.

۸-۱ پیوند کووالانسی

The covalent bond

حال ، تشکیل یک ملکول را مورد بررسی قرار می دهیم . برای سهولت بهتر است تصور نماییم که تشکیل ملکول در اثر نزدیک شدن اتمهای منفرد روی می دهد ، اگرچه بیشتر ملکولها در واقع بدین طریق ساخته نمی شوند . می توان مدل های فیزیکی ملکولها را از گلوله های کوچک چوبی یا پلاستیکی که نشان دهنده اتمهای مختلفند ، ساخت ؛ محل سوراخها یا میله های رابط چگونگی اتصال را نشان می دهند ، به همین ترتیب از اتم های ذهنی ملکولها را می سازیم . محل اوربیتالهای اتمی - بعضی از آنها ذهنی نیز هستند - چگونگی ارتباط آنها به یکدیگر را نشان می دهد .

برای ایجاد یک پیوند کووالانسی ، دو اتم بایستی به نحوی قرار گیرند که اوربیتال یکی از آنها قادر به همپوشانی با اوربیتال اتم دیگر باشد ؛ هر اوربیتال باید دارای یک الکترون منفرد باشد . وقتی چنین شرائطی ایجاد شد ، دو اوربیتال اتمی یک اوربیتال پیوندی منفرد تشکیل می دهند که با هر دو الکترون اشغال می شود . دو الکترونی که یک اوربیتال پیوندی را اشغال می نمایند بایستی دارای اسپین مخالف بوده ، یعنی ، بایستی زوج شده باشند . هر الکترون کل اوربیتال پیوندی را در اختیار دارد و بنابراین می توان فرض نمود که به هر دو هسته متعلق است .

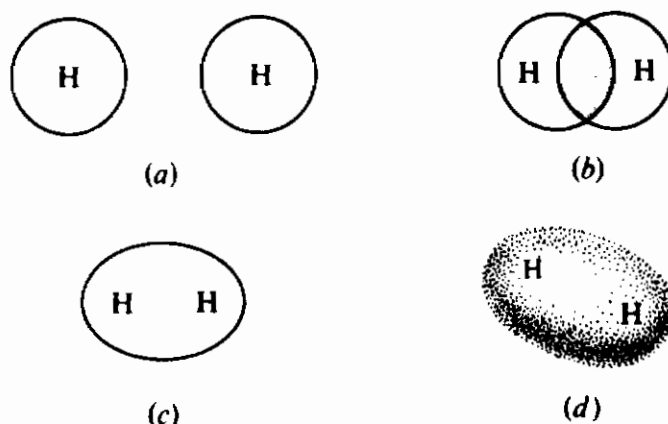
این آرایش الکترونها و هسته ها حاوی انرژی کمتری - یعنی ، پایدارتر - از آرایش اتمهای مجزا است ؛ در نتیجه تشکیل پیوند با آزاد شدن انرژی همراه است . هنگامی که پیوندی تشکیل می شود مقدار انرژی آزاد شده (به ازاء هر مول) ، (یا مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند) انرژی تفکیک پیوند نامیده می شود . برای یک زوج اتم هر چه میزان همپوشانی اوربیتالهای اتمی بیشتر باشد ، پیوند قوی تر است .

قدرت پیوند کووالانسی از چمناشی می شود ؟ در جواب باید گفت که بر اثر افزایش جاذبه الکترواستاتیکی بوجود می آید . در اتمهای مجزا هر الکترون به وسیله هسته مثبت جذب شده یا آن را جذب می نماید ؛ در ملکول هر الکترون به وسیله دو هسته مثبت جذب می گردد .

مفهوم " همپوشانی " است که یک پل ذهنی ، بین اوربیتالهای اتمی ، و اوربیتالهای پیوندی ایجاد می نماید . همپوشانی اوربیتالهای اتمی بدین معنی است که اوربیتالهای پیوندی ، بیشتر همان فضائی را اشغال می نماید که بوسیله دو اوربیتال اتمی اشغال شده بودند . در نتیجه یک الکترون ، از یک اتم می تواند به میزان زیادی در محل اولیه خود که محلی مناسبی نسبت به هسته اش بوده است ، باقی بماند و در همان زمان الکترون موضع مناسبی را نسبت به هسته دوم اشغال می نماید . البته برای الکترون دوم این مورد نیز صادق است .

اصل حداکثر همپوشانی اولین بار در سال ۱۹۳۱ بوسیله لینوس پائولینگ^۱ (در انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا) ابراز شد. این اصل از نظر اهمیت درک ساختمان مولکولی در مرتبه‌ای پایین‌تر نسبت به اصل طرد پاولی قرار گرفته است.

بعنوان اولین مثال، تشکیل ملکول هیدروژن H_2 را مورد بررسی قرار می‌دهیم. هراتم هیدروژن دارای یک الکترون در اوربیتال $1s$ است. همانطور که دیده‌ایم اوربیتال $1s$ کروی بوده و مرکز آن هسته‌اتم است. برای تشکیل یک پیوند باید دو هسته به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند تا همپوشانی اوربیتال‌های اتمی رخ دهد (شکل ۳ - ۱). برای هیدروژن پایدارترین حالت هنگامی است که فاصله دو هسته از هم تقریباً 0.74 \AA آنگستروم شود. این فاصله طول پیوند نامیده می‌شود. در این فاصله اثر پایدارکننده همپوشانی و نیروهای دافعه بین هسته‌های با بار مشابه دقیقاً در حال تعادلند. ملکول هیدروژن حاصل دارای 104 کیلوکالری بر مول انرژی کمتر، از اتم‌های هیدروژنی که از آن ایجاد شده است، می‌باشد. از این رو می‌توان گفت که طول پیوند هیدروژن - هیدروژن 0.74 \AA آنگستروم و قدرت آن 104 کیلوکالری بر مول است.



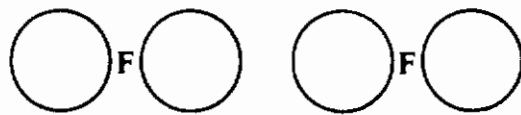
شکل ۳-۱ تشکیل پیوند: مولکول H_2 (a) اوربیتال‌های s مجزا (b) همپوشانی اوربیتال‌های s ، (c) و (d) اوربیتال پیوندی σ .

این اوربیتال پیوندی تقریباً دارای همان شکلی است که از درهم رفتن اوربیتال‌های s انتظار داریم. همانطور که در شکل ۳ - ۱ نشان داده شده است این اوربیتال پیوندی بشکل یک سوسیس است، که قطر بلند آن در امتداد خطی که دو هسته را به یکدیگر وصل می‌نماید، قرار دارد. این شکل در حول این محور طویل، تقارنی استوانه‌ای دارد، یعنی مقطعی از

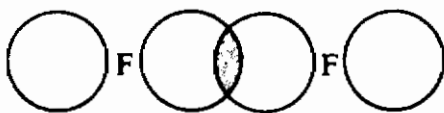
سوسیس دایره‌ای شکل است. اوربیتال‌های پیوندی که دارای چنین شکلی هستند به اوربیتال‌های σ (اوربیتال‌های سیگما) و پیوندهای حاصل به پیوندهای σ موسومند. مشاهده می‌شود که ملکول هیدروژن از دو هسته هیدروژن که در ابر الکترونی منفرد سوسیس شکل فرو رفته‌اند، تشکیل شده است. این ابر در ناحیه بین دو هسته که بار منفی بوسیله دو بار مثبت بشدت جذب می‌شود، غلیظ‌تر است.

اندازه ملکول هیدروژن - اندازه‌گیری حجم درون سطحی به احتمال ۹۵٪ - بطور قابل ملاحظه‌ای کوچکتر از یک اتم هیدروژن منفرد است. گرچه ممکن است این مطلب در ابتدا تعجب‌آور به نظر برسد ولیکن این فشردگی ابر الکترونی در واقع قابل انتظار خواهد بود. به علت کشش قوی الکترون‌ها به وسیله دو هسته، ملکول پایداری بیشتری نسبت به یک اتم هیدروژن منفرد پیدا می‌کند؛ یعنی در ملکولها الکترون‌ها بطور محکمتر و نزدیکتر نسبت به اتم‌ها نگهداری می‌شوند.

حال به بررسی تشکیل ملکول فلوئور، F_2 ، می‌پردازیم. همان‌طور که می‌توان از جدول مربوط به کنفیگوراسیون‌های الکترونی (جدول ۱-۱) دریافت، یک اتم فلوئور دارای دو الکترون در اوربیتال $1s$ ، دو الکترون در اوربیتال $2s$ و دو الکترون در هر کدام از دو اوربیتال $2p$ می‌باشد. در اوربیتال $2p$ سومی، یک الکترون منفرد وجود دارد که غیر جفت شده است و آماده تشکیل پیوند می‌باشد. از همپوشانی این اوربیتال p با اوربیتال p مشابه اتم فلوئور دیگر، الکترون‌ها زوج شده و پیوند ایجاد می‌گردد (شکل ۴-۱). بار الکترونی بین دو هسته متمرکز شده و در نتیجه اندازه لوب عقبی هریک از اوربیتال‌های همپوشانی کننده بطور قابل ملاحظه‌ای کوچک می‌شود. اگرچه این پیوند از همپوشانی اوربیتال‌های اتمی از نوع دیگر ایجاد می‌شود ولیکن دارای همان شکل کلی پیوند هیدروژن - هیدروژن است و در حول خطی که هسته‌ها را بهم متصل کرده است دارای تقارن استوانه‌ای است. این پیوند نیز پیوند σ نامیده



(a)



(b)



(c)

شکل ۴-۱ تشکیل پیوند: ملکول F_2 (a) اوربیتال‌های p مجزا (b) همپوشانی اوربیتال‌های p (c) اوربیتال پیوندی σ .

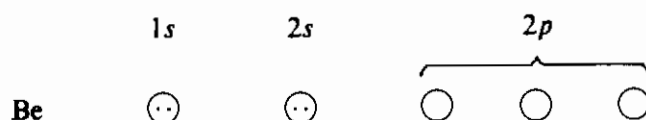
می شود. طول پیوند فلوئور-فلوئور $1/42$ آنگستروم و قدرت آن در حدود 38 کیلوکالری است.

بطوری که مثالهای بالا نشان می دهند یک پیوند کووالانسی از همپوشانی دو اوربیتال اتمی نتیجه می شود. بالطبع یک اوربیتال پیوندی حاصل می گردد که بوسیله یک زوج الکترون اشغال می شود. هر نوع پیوند کووالانسی دارای طول و قدرت خاصی است.

Hybrid orbitals: sp

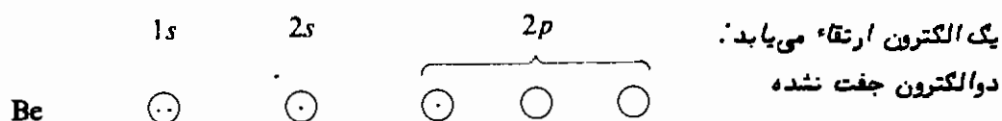
۹-۱ اوربیتالهای هیبریدی sp

حال برلیوم کلرید $BeCl_2$ را مورد بررسی قرار می دهیم. برلیوم (جدول ۱-۱) دارای الکترون جفت نشده نیست. پس چگونه می توانیم ترکیب آن را با دو اتم کلر توجیه نمائیم؟ تشکیل پیوند یک فرآیند انرژی زا (پایدارکننده) است، و



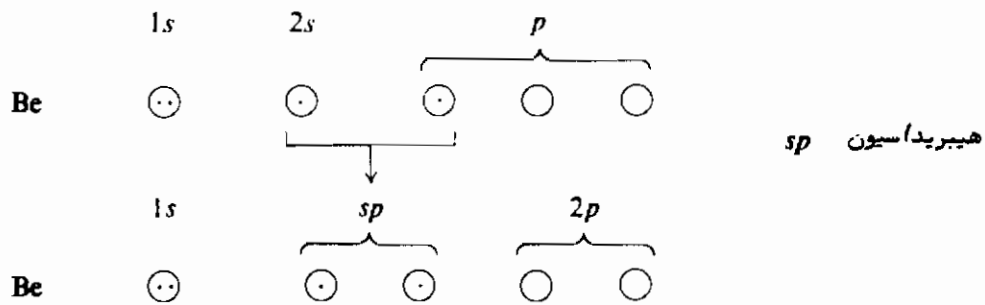
تمایل به تشکیل پیوند تا آن تعدادی که ممکن باشد وجود دارد حتی اگر منجر به تشکیل اوربیتالهای پیوندی شود که، شباهت کمی به اوربیتالهای اتمی داشته باشند، که قبلاً در مورد آنها صحبت شد. چنانچه مدل ذهنی خود را برای ایجاد مولکول در اینجا به کار ببریم باید تغییرات مختصری در آن ایجاد نمود. باید برای برلیوم نوعی مدل را تصور نماییم که در آن عنصر مذکور قادر به ایجاد دو پیوند با دو اتم کلر باشد.

برای دستیابی به برلیوم دو ظرفیتی، توجه خود را به تغییرات الکترونی آن معطوف می داریم. ابتدا یکی از الکترونهای $2s$ را به اوربیتال خالی $2p$ انتقال می دهیم.

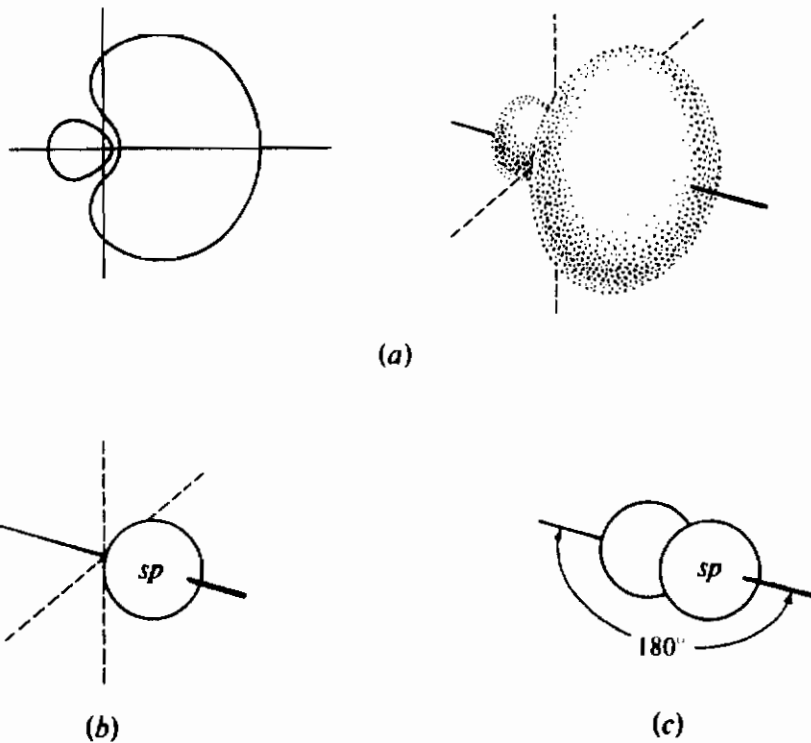


در اثر این عمل دو الکترون جفت نشده مورد نیاز برای ایجاد پیوند با دو اتم کلر، مهیا می شود. حال ممکن است انتظار داشته باشیم که برلیوم برای ایجاد پیوند یکبار از اوربیتال s و یکبار از اوربیتال p استفاده نماید. این انتظار با حقیقت منطبق نیست؛ زیرا هر دو پیوند در برلیوم کلرید یکسان هستند.

در مرحله بعد می توان اوربیتالها را هیبرید نمود. ترکیبهای مختلفی از یک اوربیتال s و یک اوربیتال p بطور ریاضی انتخاب شده و اوربیتالهای مخلوط (هیبرید) با بالاترین



درجه جهت داری بدست می آیند (شکل ۵ - ۱). هرچه اوربیتال اتمی درجهت پیوند متراکم تر باشد، همپوشانی بیشتر بوده و در نتیجه پیوند قوی تری ایجاد می شود. سه نتیجه بسیار مهم از محاسبات بدست می آید: (a) "بهترین" اوربیتال هیبریدی از اوربیتالهای s و p جهت دارتر است؛ (b) بهترین دو اوربیتال از هر نظر کاملاً باهم یکسانند؛ (c) این اوربیتالها

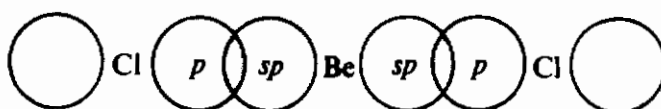


شکل ۵-۱. اوربیتالهای اتمی: اوربیتالهای هیبریدی sp . (a) مقطع عرضی و شکل تقریبی یک اوربیتال منفرد. قویاً در امتداد یک محور جهت دار است. (b) نمایش بصورت یک کره با حذف لوب کوچک عقبی. (c) دو اوربیتال، با محورهایی که در امتداد یک خط مستقیم قرار گرفته اند.

کاملاً" در جهت‌های مخالف یکدیگر قرار می‌گیرند - این ترتیب قرار گرفتن اجازه می‌دهد که اوربیتالها حداکثر فاصله را از هم داشته باشند (اصل طرد پاولی را بخاطر بیاورید). بنابراین زاویه بین اوربیتالها ۱۸۰ درجه است.

این اوربیتالهای هیبریدی خاص را اوربیتالهای sp می‌نامند، زیرا آنها از اختلاط یک اوربیتال s و یک اوربیتال p حاصل شده‌اند. شکل این اوربیتال در شکل ۵a - ۱ نشان داده شده است؛ برای سهولت از لوب کوچک عقبی صرف‌نظر شده و لوب جلویی به شکل کره نشان داده شده است.

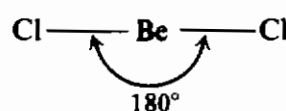
با استفاده از هیبرید sp - بریلیوم، بریلیوم کلرید را می‌سازیم. یک مورد مهم در اینجا مطرح است و آن زاویه پیوند می‌باشد. برای حداکثر همپوشانی بین اوربیتالهای sp بریلیوم و اوربیتالهای p اتمهای کلر، دو هسته کلر باید در راستای محور اوربیتالهای sp قرار گیرند، یعنی دقیقاً در دو جهت مخالف اتم بریلیوم واقع شوند (شکل ۶ - ۱). از این روزه بین پیوندهای بریلیوم - کلر باید ۱۸۰ درجه باشد.



(a)



(b)

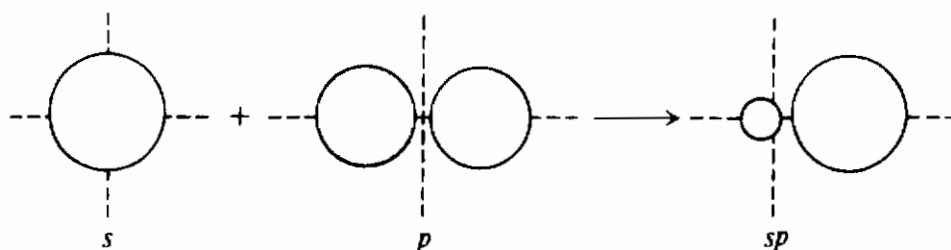


(c)

شکل ۶-۱ تشکیل پیوند: ملکول $BeCl_2$ (a) همپوشانی اوربیتالهای sp و p (b) اوربیتالهای پیوندی σ . (c) شکل مولکول.

تجربه نیز مانند محاسبات نشان داده است که بریلیوم کلرید ملکولی است خطی و سه اتم در این ملکول در یک راستا قرار می‌گیرند.

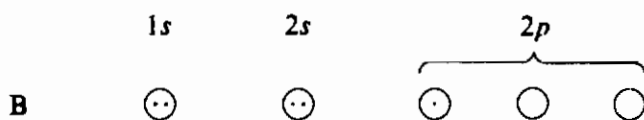
هیچ چیز تعجب‌آوری در مورد افزایش خصلت جهت داری همراه با هیبرید شدن وجود ندارد. دلوب اوربیتال p دارای فاز مخالف هستند (قسمت ۲-۳۲)؛ ترکیب با یک اوربیتال s باعث افزایش در یک طرف هسته و کاهش در طرف دیگر آن می‌گردد.



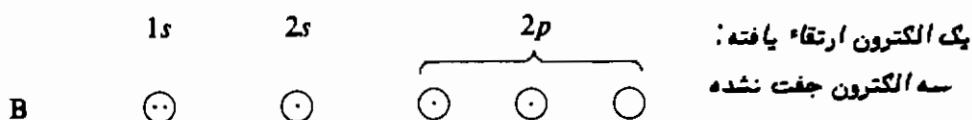
Hybrid orbitals: sp^2

۱۰-۱ اوربیتالهای هیبریدی sp^2

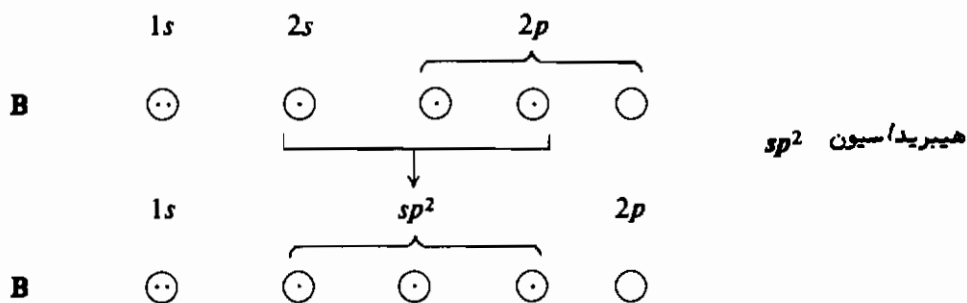
حال نگاهی به بورتری فلورید می‌اندازیم (BF_3). بود (جدول ۱-۱) فقط دارای یک الکترون فرد است که در اوربیتال $2p$ قرار دارد. برای سه پیوند به سه الکترون فرد نیاز مندیم



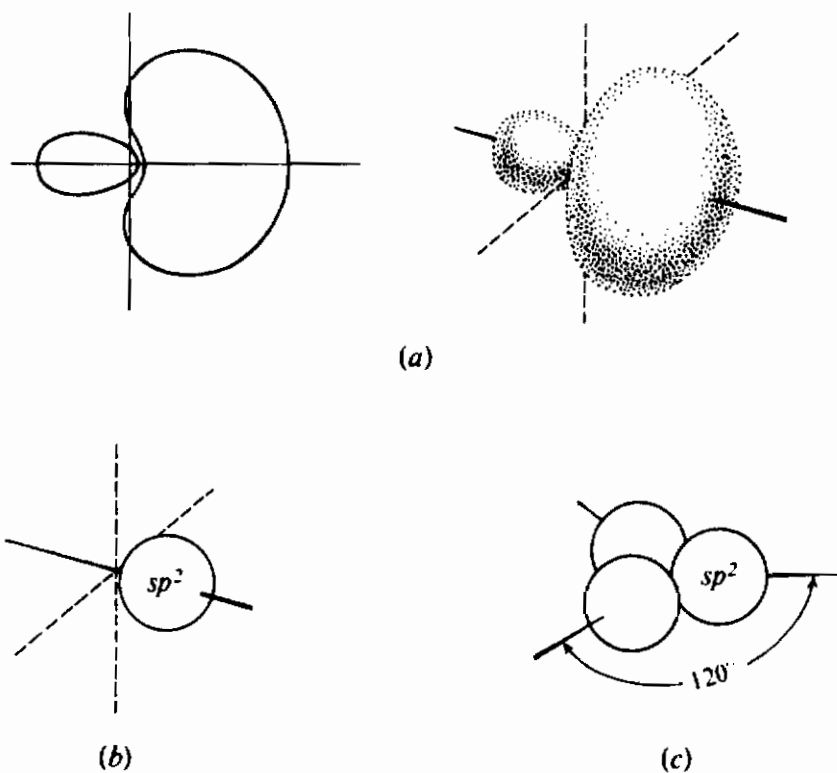
و از این رو باید یکی از الکترونها موجود در اوربیتال $2s$ به اوربیتال $2p$ ارتقاء یابد.



برای ایجاد پایدارترین ملکول ممکن باید قویترین پیوندهای ممکن را ساخت و برای این منظور باید جهت دارترین اوربیتال‌اتی موجود را در اختیار داشت. در این حالت نیز، هیبریداسیون، چنین اوربیتال‌هایی را فراهم می‌آورد. سه اوربیتال هیبریدی از هر نظر با یکدیگر معادلند.

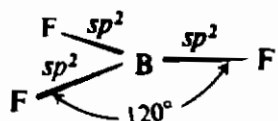


هر کدام از آنها دارای شکلی مطابق با شکل ۷-۱ هستند. مانند قبل، از لوب کوچک عقبی صرف‌نظر نموده و لوب جلویی را به صورت کره نشان می‌دهیم.



شکل ۷-۱ اوربیتالهای اتمی: اوربیتالهای هیبریدی sp^2 (a) مقطع عرضی و شکل تقریبی یک اوربیتال منفرد. قویاً در امتداد یک محور جهت دار است. (b) نمایش بصورت بگنره با حذف لوب کوچک عقبی (c) سه اوربیتال، با محورهایی که به سمت گوشه‌های یک مثلث متساوی الاضلاع متماثل شده‌اند.

این اوربیتالهای هیبریدی، به اوربیتالهای sp^2 موسومند، زیرا از اختلاط یک اوربیتال s و دو اوربیتال p تشکیل شده‌اند. این اوربیتالها و هسته‌های اتمی در یک صفحه قرار دارند و به سمت گوشه‌های یک مثلث متساوی الاضلاع متماثل شده‌اند؛ بنابراین زاویه بین اوربیتالها 120° درجه است. دوباره مشاهده می‌شود که این شکل هندسی است که اجازه می‌دهد اوربیتالها تا حد ممکن از یکدیگر دور باشند؛ در این مورد، یک آرایش مثلثی (سه گوش) است. هنگامی که اتمها را برای حداکثر همپوشانی هر یک از اوربیتالهای sp^2 بور، با اوربیتال p فلورور مرتب نماییم، ساختمان نشان داده شده در شکل ۸-۱ حاصل می‌شود. این شکل نشان دهنده یک ملکول مسطح است که اتم بور در مرکز یک مثلث و سه اتم فلورور در سه گوشه آن قرار دارند. هر زاویه پیوندی 120° است.



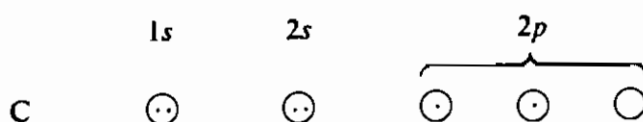
شکل ۸-۱ مولکول

تجربه نشان می‌دهد که بور تری فلورید دقیقاً دارای همین ساختمان مسطح متقارن است که به وسیله مکانیک کوانتومی محاسبه گردیده است.

Hybrid orbitals: sp^3

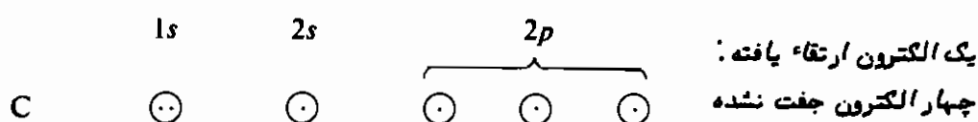
۱-۱۱ اوربیتالهای هیبریدی sp^3

حال نظرمان را به ساده‌ترین ملکول آلی یعنی متان، CH_4 معطوف می‌نماییم. کربن (جدول ۱-۱) دارای یک الکترون جفت نشده در هر یک از دو اوربیتال p می‌باشد و از این نظر ممکن است تصور شود که ایجاد ترکیب CH_2 را بنماید. (این عمل صورت می‌گیرد، اما CH_2 ملکولی بسیار فعال است و خواص آن ایجاب می‌کند که دو پیوند دیگر نیز به کربن اضافه

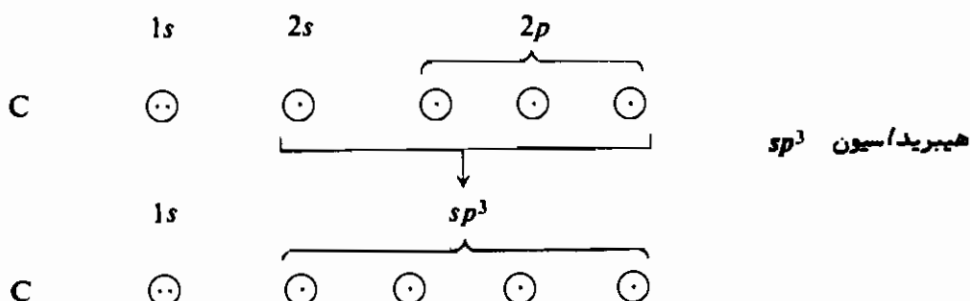


شوند). مجدداً تمایل به ایجاد حداکثر پیوند مشاهده می‌شود؛ در این حالت کربن با چهار اتم هیدروژن ایجاد پیوند می‌کند.

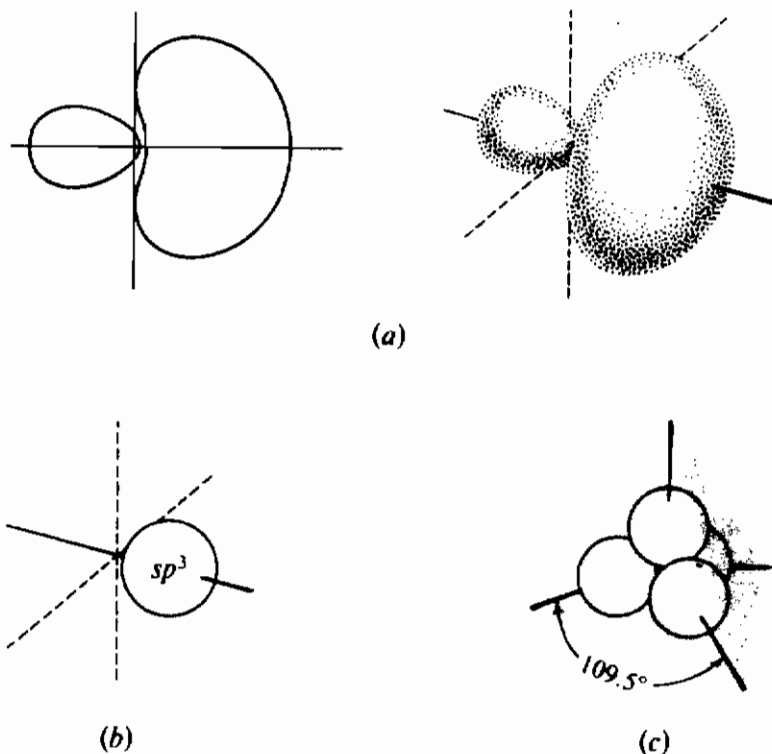
برای ایجاد چهار الکترون جفت نشده، یکی از الکترونهاى اوربیتال $2s$ به اوربیتال خالی p منتقل می‌شود:



بار دیگر جهت دارترین اوربیتالها، اوربیتالهای هیبریدی هستند. این بار اوربیتالهای sp^3 از اختلاط یک اوربیتال s و سه اوربیتال p بوجود می‌آیند. هر کدام از آنها دارای شکل



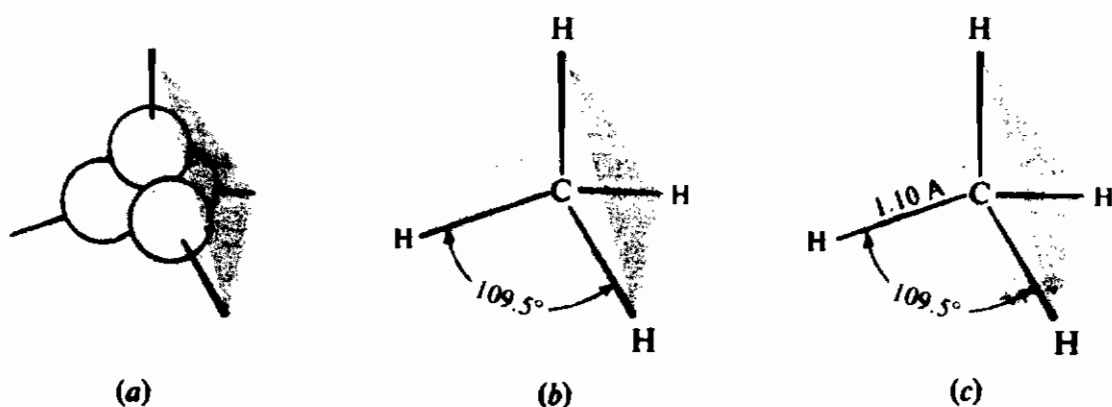
نشان داده شده در شکل ۹-۱ می‌باشند؛ در این تصویر نیز مانند اوربیتالهای sp و sp^2 از لوب کوچک عقبی صرف‌نظر شده و لوب جلویی به شکل کره نشان داده می‌شود.



شکل ۹-۱ اوربیتالهای اتمی: اوربیتالهای هیبریدی sp^3 . (a) مقطع عرضی و شکل تقریبی یک اوربیتال منفرد. قویاً در امتداد یک محور جهت دار است. (b) نمایش بصورت یک کره با حذف لوب کوچک عقبی (c) چهار اوربیتال با محورهای تیکه بطرف گوشه‌های یک چهاروجهی هدایت شده‌اند.

حال باید دید که اوربیتالهای sp^3 چگونه در فضا قرار می‌گیرند؟ جواب به این سؤال برای ما تعجب‌آور نیست: اوربیتالها بایستی تا حد ممکن از یکدیگر فاصله بگیرند. آنها به چهار گوشه یک چهاروجهی منظم هدایت می‌شوند. زاویه بین اوربیتالها، همان زاویه چهاروجهی منظم یعنی 109.5° درجه (شکل ۹-۱) می‌باشد. همان‌طور که دافعه متقابل بین اوربیتالها دو پیوند خطی و سه پیوند مثلثی ایجاد می‌کند، در این حالت چهار پیوند یک چهاروجهی را می‌سازند.

همپوشانی هریک از اوربیتالهای sp^3 کربن با یک اوربیتال s هیدروژن منجر به تشکیل متان می‌گردد: کربن در مرکز چهاروجهی منظم و چهار اتم هیدروژن در چهار گوشه این چهاروجهی قرار می‌گیرند. (شکل ۱۰-۱)



شکل ۱-۱۰ تشکیل پیوند: مولکول CH_4 (a) اوربیتالهای sp^3 چهاروجهی، (b) شکل پیش‌بینی شده: هسته‌های H برای حداکثر همپوشانی جا گرفته است. (c) شکل و اندازه.

بطور تجربی نیز ثابت شده است که متان دارای ساختمان چهار وجهی بسیار متقارنی است که قبلاً نشان داده شد. طول پیوندهای کربن - هیدروژن کاملاً یکسان و برابر با $1/10$ آنگستروم است؛ زاویه بین هر زوج پیوند همان زاویه چهار وجهی منظم یعنی $109/5$ درجه می‌باشد. برای شکستن یکی از پیوندهای متان 104 کیلوکالری بر مول انرژی لازم است. همانطور که در سه بخش آخر مشاهده شد، نه تنها طول پیوند و انرژی تفکیک پیوند از اختصاصات یک پیوند کووالانسی است، بلکه زاویه پیوند نیز یک خصیصه برای پیوند کووالانسی به شمار می‌آید. این زاویه‌های پیوندی را براحتی می‌توان به آرایش اوربیتالهای اتمی - منجمله اوربیتالهای هیبریدی - شرکت کننده در تشکیل پیوند مربوط کرد؛ در نهایت آنها به اصل طرد پاولی و این که الکترونهای فرد تمایل دارند حداکثر فاصله ممکن را از یکدیگر داشته باشند، بر می‌گردند.

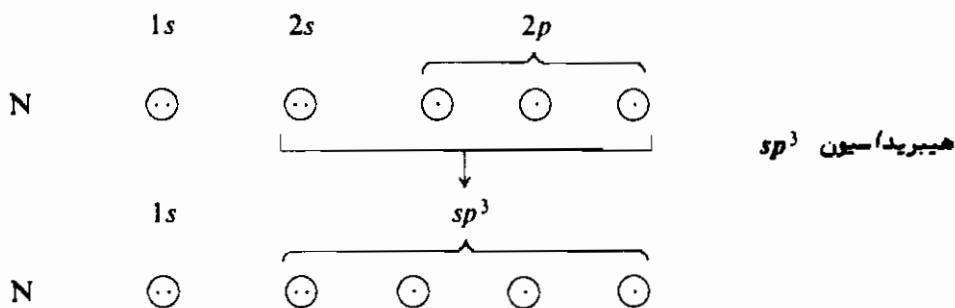
برخلاف پیوندیونی که دارای قدرت یکسان در همه جهات است، پیوند کووالانسی یک پیوند جهت‌دار می‌باشد. حال تدریجاً می‌فهمیم که چرا شیمی پیوند کووالانسی به میزان زیادی به اندازه و شکل مولکولی، بستگی دارد.

Unshared pairs of electrons

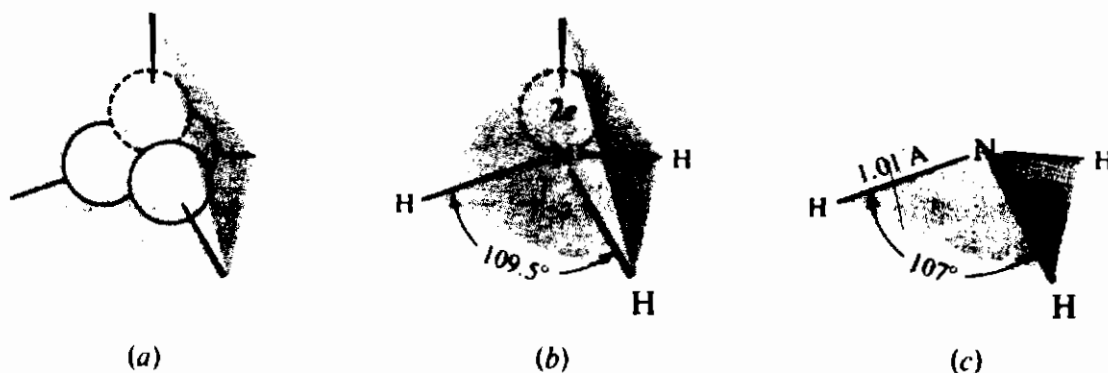
۱-۱۲ زوج الکترونهای غیر مشترک

دو ترکیب آشنا، آمونیاک (NH_3) و آب (H_2O)، نشان می‌دهند که چگونه زوج الکترونهای غیرمشترک می‌توانند بر روی ساختمان مولکولی اثر گذارند.

در آمونیاک، نیتروژن شبیه کربن در متان است. نیتروژن دارای هیبرید sp^3 است ولیکن فقط سه الکترون جفت نشده دارد (جدول ۱-۱)؛ الکترونهای فرد سه اوربیتال sp^3



را اشغال می نمایند. همپوشانی هرکدام از این اوربیتالها با اوربیتالهای s اتم هیدروژن باعث ایجاد ملکول آمونیاک (شکل ۱۱ - ۱) می شود. چهارمین اوربیتال sp^3 نیتروژن حاوی یک زوج الکترون است.



شکل ۱۱-۱ تشکیل پیوند: مولکول NH_3 (a) اوربیتالهای چهاروجهی sp^3 (b) شکل پیش‌بینی شده، زوج غیرمشترک را نشان می دهد: هسته H برای حداکثر همپوشانی جا گرفته است. (c) شکل و اندازه.

برای ماکسیم همپوشانی و از این رو ماکسیم قدرت پیوند، هسته‌های هیدروژن باید در سه گوش یک چهار وجهی قرار گیرند، چهارمین گوشه بوسیله یک زوج الکترون غیرمشترک اشغال می شود. چنانچه فقط هسته‌های اتمی در نظر گرفته شوند، انتظار می رود که ملکول آمونیاک هرمی شکل باشد و در آن اتم نیتروژن در راس هرم و هیدروژن‌ها در قاعده مثلث قرار گیرند. هر زاویه پیوند باید زاویه چهار وجهی یعنی $109/5$ درجه باشد.

از نظر تجربی نیز ثابت شده است که ملکول آمونیاک دارای همان شکلی هرمی محاسبه شده بوسیله مکانیک کوانتومی است. زاویه پیوندها 107 درجه، قدری کمتر از میزان پیش بینی شده می باشد. گفته می شود که زوج الکترون‌های غیرمشترک فضای بیشتری را از اتمهای هیدروژن اشغال می کنند، و بنابراین تمایل دارند تا به پیوندها فشار بیشتری وارد نموده در نتیجه زوایای پیوند قدری کوچکتر می شوند. طول پیوند نیتروژن - هیدروژن $1/01$ آنگستروم و انرژی لازم برای شکستن یکی از پیوندهای آمونیاک 103 کیلوکالری بر مول است.

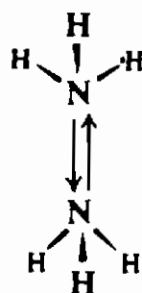
اوربیتال sp^3 که بوسیله الکترونهاى غیرمشارک اشغال می‌شود ناحیه‌ای با دانسیته الکترونی بالاست. این ناحیه یک منبع الکترونی برای آنها و ملکولهاى است که در جستجوی الکترون هستند و در نتیجه به آمونیاک خاصیت بازی می‌دهد (بخش ۲۳ - ۱)

دو آرایش الکترونی دیگر نیز برای آمونیاک متصور است ولیکن هیچ‌کدام آنها با واقعیتها منطبق نیستند.

(a) از آنجا که نیتروژن به سه اتم دیگر متصل است می‌توان تصور نمود که آمونیاک مثل بورتری فلورید از اوربیتالهای sp^2 استفاده کند. البته آمونیاک مولکولی سطح نیست و از این رو باید این امکان را رد نمود. اختلاف NH_3 و BF_3 در زوج الکترون غیرمشارک نیتروژن می‌باشد؛ این الکترونها باید از الکترونهاى پیوندهای نیتروژن - هیدروژن فاصله بگیرند و فقط شکل چهاروجهی این امکان را فراهم می‌سازد.

(b) همچنین می‌توان تصور نمود که نیتروژن از اوربیتالهای p برای همپوشانی استفاده کرده باشد زیرا سه الکترون غیرمشارک لازم را می‌توان در اوربیتالهای p تصور نمود. در این حالت زوایای بین پیوندها باید ۹۰ درجه باشند. بخاطر دارید که اوربیتالهای p برهم عمودند - که این بار زوایای مشاهده شده ۱۰۷ درجه تناقض دارد. مهمتر آنکه، باید زوج الکترون غیرمشارک در اوربیتال s مدفون باشد، در حالیکه معان دوقطبی (بخش ۱۶ - ۱) خلاف این موضوع را نشان می‌دهد. ظاهراً "پایداری که بواسطه استفاده از اوربیتالهای بسیار جهت دار sp^3 در تشکیل پیوند حاصل می‌شود، بیشتر از آن چیزی است که برای جبران انتقال زوج الکترون غیرمشارک از اوربیتال s به اوربیتال sp^3 با انرژی بیشتر لازم است.

یک حقیقت دیگر راجع به آمونیاک: طیف‌سنجی نشان می‌دهد که ملکول دچار یک نوع وارونگی می‌شود، یعنی قسمت داخلی ملکول بسمت خارج متمایل می‌شود. (شکل ۱۲ - ۱).



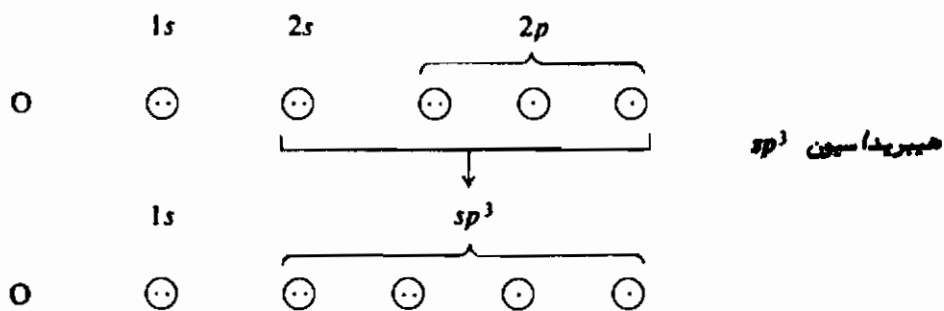
شکل ۱۲-۱ وارونگی آمونیاک

بین دو آرایش هرمی فقط ۶ کیلوکالری بر مول، سد انرژی وجود دارد. این میزان انرژی از برخورد ملکولها حاصل می‌شود و حتی در دمای اطاق جزئی از برخوردها آن قدر انرژی تولید می‌کنند تا تبدیل سریع این آرایشهای هرمی را به یکدیگر ممکن سازند.

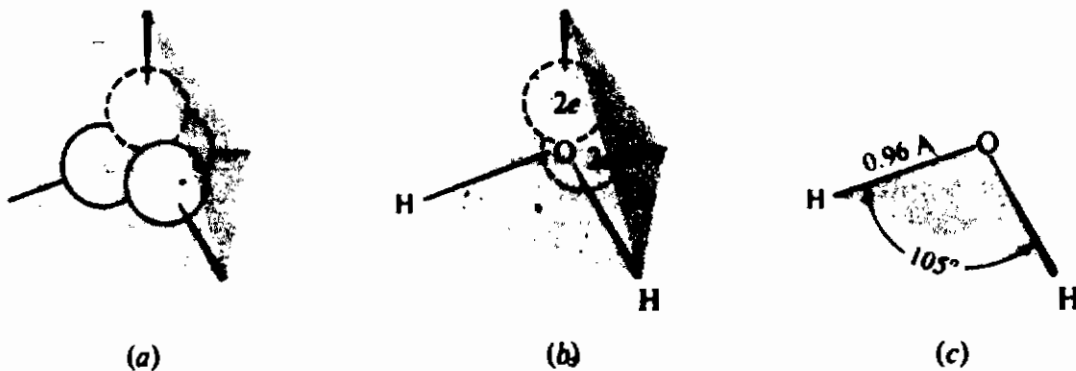
آمونیاک را با متان که وارونگی را انجام نمی‌دهد مقایسه‌نمایید. در آمونیاک زوج الکترون غیرمشارک، نقش پیوند کربن - هیدروژن، را در تعیین پایدارترین شکل مولکولی، چهار

وجهی، ایفاء می‌کند. اما برخلاف پیوند کربن - هیدروژن زوج الکترون غیرمشترک نمی‌تواند آرایش چهار وجهی خاصی داشته باشد؛ زوج الکترون در یک لحظه در یک جهت و در لحظه دیگر در جهت مقابل است.

بالاخره آب، H_2O را مورد بررسی قرار دهیم. آب وضعی مشابه آمونیاک دارد با این تفاوت که اکسیژن دارای دو الکترون جفت نشده است و از این رو فقط با دو اتم هیدروژنی که در



دو گوشه چهار وجهی قرار دارند پیوند تشکیل می‌دهد دو گوشه دیگر چهار وجهی به وسیله زوج الکترونیهای غیرمشترک اشغال می‌شوند (شکل ۱۳ - ۱).



شکل ۱۳-۱ تشکیل پیوند مولکول آب (a) اوربیتالهای هیبریدی sp^3 (b) شکل پیش‌بینی شده، زوجهای غیرپیوندی را نشان می‌دهد. هسته H برای حداکثر همپوشانی جا گرفته است (c) شکل و اندازه.

اندازه‌گیری واقعی نشان می‌دهد که زاویه $H-O-H$ ، 105° درجه یعنی کمتر از زاویه محاسبه شده برای یک چهار وجهی و حتی کوچکتر از زاویه آمونیاک است. در اینجا دو زوج الکترون غیرمشترک حجم به زوایای پیوندها فشار وارد می‌آورند. طول پیوند اکسیژن - هیدروژن، 0.96 آنگستروم و برای شکستن آن 118 کیلوکالری بر مول انرژی مورد لزوم است. به واسطه وجود الکترونیهای غیرمشترک روی اکسیژن، آب خصالت بازی دارد، اگر

قدرت بازی آن کمتر از آمونیاک می باشد (بخش ۲۳ - ۱)

مساله ۴ - ۱ شکل هر کدام از ملکولهای زیر را پیشبینی نمائید و توضیح دهید که چگونه به این پیشبینی رسیده‌اید: (a) یون آمونیوم، NH_4^+ ؛ (b) یون هیدرونیوم، H_3O^+ ؛ (c) متیل الکل، CH_3OH ؛ متیل آمین، CH_3NH_2 .

Intramolecular forces

۱ - ۱۲ نیروهای درون مولکولی

باید بخاطر داشته باشیم که روش ویژه ذهنی را که برای ساختن ملکولها فرا می‌گیریم، یک روش تصنعی است؛ این روشی کاملاً "ذهنی" است و شامل همپوشانی تصویری اوربیتالهای خالی می‌باشد. روشهای تصنعی دیگری نیز وجود دارند که از مدل‌های ذهنی و متفاوتی بهره می‌گیرند. به‌نظر می‌رسد روش ما برای یک شیمیدان آلی، بهترین باشد. کیت مدل‌های اتمی ذهنی ما شامل سه‌نوع کربن: چهاروجهی (هیبرید sp^3)، مثلثی (هیبرید sp^2) و خطی (هیبرید sp) می‌باشد. با استفاده از این کیت می‌توان به‌طور اعجاب‌آوری صدها هزار مولکول آلی ساخت.

بهرحال به‌این نتیجه‌گیری می‌رسیم که ساختمان واقعی یک مولکول، نتیجه خالص ترکیب نیروهای دافعه و جاذبه است و این نیروها بستگی به بار و اسپین الکترون دارند.

(a) نیروهای دافعه الکترونها تمایل دارند که تا حد امکان از یکدیگر دور باشند زیرا دارای بار یکسان هستند، اگر جفت نشده باشند، و همچنین اسپین یکسان دارند (اصل طرد پاولی). هسته‌های اتمی با بار یکسان نیز یکدیگر را دفع می‌نمایند.

(b) نیروهای جاذبه الکترونها بدلیل داشتن بار مخالف به وسیله هسته‌های اتمی به همین ترتیب هسته‌ها بوسیله الکترونها جذب می‌شوند و از این رو تمایل دارند تا ناحیه‌ای بین دو هسته را اشغال نمایند. اسپین مخالف اجازه اشغال یک ناحیه به وسیله دو الکترون را می‌دهد (گرچه به‌خودی خود احتمالاً تمایل بدین عمل ندارد).

به‌عنوان مثال، د، متان، ح، است، هسته هیدروژن تا حد امکان از یکدیگر دور هستند. توزیع

۱۴ - انرژی تفکیک پیوند ، هومولیز و هترولیز

Bond dissociation energy. Homolysis and heterolysis

دیدیم که از ترکیب اتمها برای تشکیل مولکولها ، انرژی آزاد می شود . برای شکستن یک مولکول به اتمها ، همان مقدار انرژی باید مصرف شود . مقدار انرژی مصرف شده و یا آزاد شده هنگامی که یک پیوند شکسته شده و یا تشکیل می گردد به عنوان انرژی تفکیک پیوند ، D نامیده می شود . این انرژی از خصوصیات هر پیوند است . در جدول ۱ - ۲ انرژی تفکیک پیوندها که برای تعدادی از پیوندها اندازه گیری شده آمده است . همانطور که مشاهده می شود آنها کاملاً متفاوتند و از پیوند ضعیف $I-I$ (۳۶ کیلوکالری برمول) تا پیوندهای قوی مثل $H-F$ (۱۳۶ کیلوکالری برمول) ذکر شده اند . گرچه این مقادیر ممکن است با پیشرفت روشهای آزمایشگاهی تغییر یابند ولیکن برخی از نظام های آن روشن است .

جدول ۱ - ۲ انرژی تفکیک جور پیوندها $KCAL/MOL$

$A : B \longrightarrow A \cdot + \cdot B$		$\Delta H = \text{Homolytic Bond Dissociation Energy or } D(A-B)$	
H-H	104		
H-F	136	F-F	38
H-Cl	103	Cl-Cl	58
H-Br	88	Br-Br	46
H-I	71	I-I	36
CH ₃ -H	104	CH ₃ -Cl	84
C ₂ H ₅ -H	98	C ₂ H ₅ -Cl	81
<i>n</i> -C ₃ H ₇ -H	98	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -Cl	82
<i>i</i> -C ₃ H ₇ -H	95	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -Cl	81
<i>t</i> -C ₄ H ₉ -H	92	<i>t</i> -C ₄ H ₉ -Cl	79
H ₂ C=CH-H	108	H ₂ C=CH-Cl	84
H ₂ C=CHCH ₂ -H	88	H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	60
C ₆ H ₅ -H	110	C ₆ H ₅ -Cl	86
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	85	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	68
CH ₃ -CH ₃	88	CH ₃ -Br	70
C ₂ H ₅ -CH ₃	85	C ₂ H ₅ -Br	69
<i>n</i> -C ₃ H ₇ -CH ₃	85	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -Br	69
<i>i</i> -C ₃ H ₇ -CH ₃	84	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -Br	68
<i>t</i> -C ₄ H ₉ -CH ₃	80	<i>t</i> -C ₄ H ₉ -Br	63
H ₂ C=CH-CH ₃	92	H ₂ C=CH-Br	47
H ₂ C=CHCH ₂ -CH ₃	72	C ₆ H ₅ -Br	72
C ₆ H ₅ -CH ₃	93	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	51
C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	70		

انرژی تفکیک پیوند (D) را نباید با معیار دیگر قدرت پیوند که به انرژی پیوند (E)

موسوم است اشتباه گرفت . به عنوان مثال چنانچه از متان شروع کنیم و به ترتیب چهار پیوند

کربن - هیدروژن را بشکنیم چهار انرژی تفکیک مختلف بدست می آید :



از طرف دیگر، انرژی پیوند کربن-هیدروژن در متان، $E(C-H)$ ، یک مقدار میانگین است.



به طور کلی انرژی تفکیک پیوند برای مقاصد ما مفیدتر است.

تا کنون از شکستن یک مولکول به دو اتم و یا یک اتم و گروهی از اتمها صحبت کرده ایم. بنابراین هر جزء شکسته شده یکی از دو الکترون سازنده پیوند کووالانسی را به خود اختصاص می دهد. چنین شکستنی را هومولیز می نامند. ممکن است به واکنشهایی که شامل شکستن پیوند به نحو دیگری باشد برخورد نمائیم در چنین شکستنی که به هترولیز موسوم است هر دو الکترون پیوند به یک جزء اختصاص داده می شود.



(کلمات هومو و هترو در بالا از زبان یونانی گرفته شده است. که به معنای مشابه و مختلف است. از نظریک شیمیست "لیز" به معنای گسستگی است، مثل هیدرو-لیز یعنی گسستگی بوسیله آب).

انرژیهای تفکیک پیوند که در جدول ۱-۲ داده شده مربوط به هومولیز یا انرژی تفکیک جور پیوند است. همچنین انرژیهای تفکیک مربوط به هترولیز نیز اندازه گیری شده اند؛ بعضی از انرژیهای تفکیک ناجور پیوندها در جدول ۱-۳ داده شده اند.

جدول ۱-۳ انرژی تفکیک ناجور پیوندها، $KCAL/MOL$

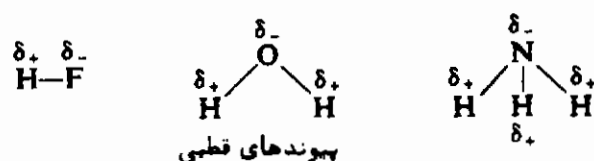
$A:B \longrightarrow A^+ + :B^- \quad \Delta H = \text{Heterolytic Bond Dissociation Energy or } D(A^+ - B^-)$			
H-H	401	CH ₃ -H	313
H-F	370	CH ₃ -F	256
H-Cl	334	CH ₃ -Cl	227
H-Br	324	CH ₃ -Br	219
H-I	315	CH ₃ -I	212
H-OH	390	CH ₃ -OH	274
CH ₃ -Cl	227	CH ₃ -Br	219
C ₂ H ₅ -Cl	191	C ₂ H ₅ -I	176
<i>n</i> -C ₃ H ₇ -Cl	185	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -I	171
<i>i</i> -C ₃ H ₇ -Cl	170	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -I	156
<i>t</i> -C ₄ H ₉ -Cl	157	<i>t</i> -C ₄ H ₉ -I	140
H ₂ C=CH-Cl	207	H ₂ C=CH-Br	200
H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	173	H ₂ C=CHCH ₂ -Br	165
C ₆ H ₅ -Cl	219	C ₆ H ₅ -Br	210
C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	166	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	157
		CH ₃ -I	212
		C ₂ H ₅ -I	176
		<i>n</i> -C ₃ H ₇ -I	171
		<i>i</i> -C ₃ H ₇ -I	156
		<i>t</i> -C ₄ H ₉ -I	140
		H ₂ C=CH-I	194
		H ₂ C=CHCH ₂ -I	159
		C ₆ H ₅ -I	202
		C ₆ H ₅ CH ₂ -I	149
		CH ₃ -OH	274
		C ₂ H ₅ -OH	242
		<i>n</i> -C ₃ H ₇ -OH	235
		<i>i</i> -C ₃ H ₇ -OH	222
		<i>t</i> -C ₄ H ₉ -OH	208
		H ₂ C=CH-OH	223
		C ₆ H ₅ -OH	275
		C ₆ H ₅ CH ₂ -OH	215

چنانچه این مقادیر را بررسی نمائیم ملاحظه می شود که از مقادیر داده شده در جدول ۱-۲ بزرگتر هستند. البته هترولیز ساده یک مولکول خنثی باعث ایجاد یک یون مثبت و یک یون منفی می شود. برای جدانگه داشتن این ذرات باردار با بارهای مخالف، انرژی زیادی لازم است. حدود ۱۰۰ کیلوکالری برمول که بیشتر از انرژی لازم برای جداشدن ذرات خنثی است؛ بنابراین در فاز گازی تفکیک پیوند به طور کلی از راه ساده تر یعنی هومولیز صورت می پذیرد. از طرف دیگر در یک حلال یونیزه کننده (بخش ۲۷-۶) هترولیز ارجحیت دارد.

Polarity of bonds

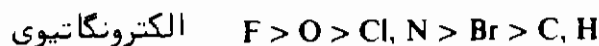
۱-۱۵ قطبیت پیوندها

علاوه بر خواصی که تاکنون ذکر گردیده است، برخی از پیوندهای کووالانسی دارای خصوصیتی موسوم به قطبیت هستند. دو اتمی که بوسیله یک پیوند کووالانسی به یکدیگر متصلند الکترونها را به اشتراک می گیرند و هسته آنها بوسیله ابر الکترونی یکسانی نگاهداری می شود. بهر حال در بیشتر موارد، دوهسته الکترونها را بطور یکسان در اختیار ندارند دانسیته و ابر الکترونی در اطراف یکی از اتمها کمتر از دیگری است. از این رو یک سر پیوند بطور نسبی منفی و سر دیگر پیوند بطور نسبی مثبت است، یعنی یک قطب منفی و یک قطب مثبت وجود دارد. چنین پیوندی، گفته می شود یک پیوند قطبی است و یا دارای قطبیت می باشد. می توان با استفاده از علامات δ_+ و δ_- قطبیت را نمایش داد که این علامات نشان دهنده بار جزئی + و جزئی - (می گوئیم "دلتا مثبت" و "دلتا منفی") است. به عنوان مثال:



چنانچه تمایل به جذب الکترون در اتمها متفاوت باشد، یعنی، اتمها دارای الکترونگاتیوی متفاوت باشند، می توان انتظار داشت که پیوند کووالانسی حاصل از اتصال این اتمها قطبی باشد. علاوه بر این هر چه اختلاف در الکترونگاتیوی بیشتر باشد، پیوند قطبی تر است.

الکترونگاتیویترین عناصر آنهايي هستند که در قسمت بالای سمت راست جدول تناوبی قرار دارند. از میان عناصری که در شیمی آلی بیشتر مورد بررسی قرار می گیرد فلئوژن دارای الکترونگاتیوی بیشتری است. پس از آن به ترتیب اکسیژن، نیتروژن، کلر، برم و بالاخره کربن، الکترونگاتیو هستند. هیدروژن از نظر الکترونگاتیوی اختلاف چندانی با کربن ندارد و دقیقاً معلوم نیست کدام الکترونگاتیوترند.



قطبیت پیوند در خواص فیزیکی و شیمیایی مؤثر است. قطبیت پیوند ممکن است باعث قطبیت مولکول شده و در نتیجه بر روی، نقطه ذوب، نقطه جوش و حلالیت اثر بگذارد. قطبیت پیوند تعیین کننده نوع واکنش آن پیوند است و حتی ممکن است فعالیت پیوند های مجاور را نیز تحت تأثیر قرار دهد.

Polarity of molecules

۱-۱۶ قطبیت مولکولها

یک مولکول وقتی قطبی است که مرکزهای بار منفی و مثبت آن بر هم منطبق نباشند. چنین مولکولی دارای یک دوقطبی است: دو بار برابر و مخالف که در فضا از یکدیگر جدا هستند. یک دوقطبی را اغلب بوسیله \rightarrow نشان می دهند که جهت فلش از مثبت به منفی است. چنین مولکولی دارای یک ممان دوقطبی، μ ، است که برابر با اندازه بار، e ، ضربدر فاصله، d ، بین مرکز دو بار است:

$$\mu = e \times d$$

بر حسب بر حسب
واحد دبیای D

به طریقی که ما آنها را در اینجا مورد بحث قرار نمی دهیم می توان ممان دوقطبی مولکولها را اندازه گیری نمود؛ بعضی از مقادیر بدست آمده در جدول ۴ - ۱ ملاحظه می شود. مقادیر ممان دوقطبی از این لحاظ مورد توجه ما هستند که قطبیت نسبی مولکولهای مختلف را نشان می دهند.

جدول ۴ - ۱ ممانهای دوقطبی D

H ₂	0	HF	1.75	CH ₄	0
O ₂	0	H ₂ O	1.84	CH ₃ Cl	1.86
N ₂	0	NH ₃	1.46	CCl ₄	0
Cl ₂	0	NF ₃	0.24	CO ₂	0
Br ₂	0	BF ₃	0		

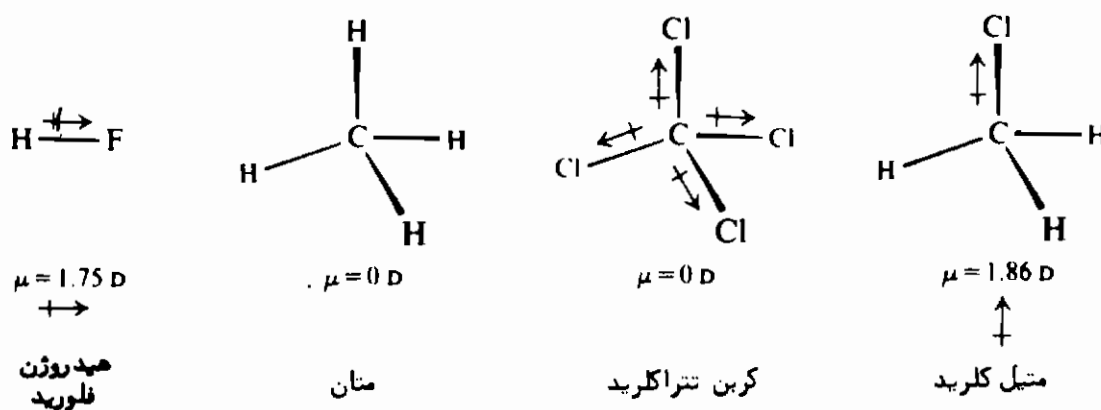
این یک واقعیت است که قطبیت بعضی از مولکولها به علت وجود پیوندهای قطبی در آنهاست. دلیل اینکه ابتدا قطبیت پیوند را مورد بررسی قرار داده ایم آن است که بدانیم قطبیت یک مولکول ترکیبی از قطبیت پیوندهای منفرد است.

مولکولهایی نظیر H₂، O₂، N₂، Cl₂ و Br₂ دارای ممان دوقطبی صفر هستند یعنی

غیرقطبی می‌باشند. البته دواتم یکسان ازهریک از این مولکولها دارای الکترونگاتیوی یکسان بوده، الکترونها را بطور مساوی به اشتراک می‌گذارند؛ e برابر صفره در نتیجه μ برابر صفر خواهد بود.

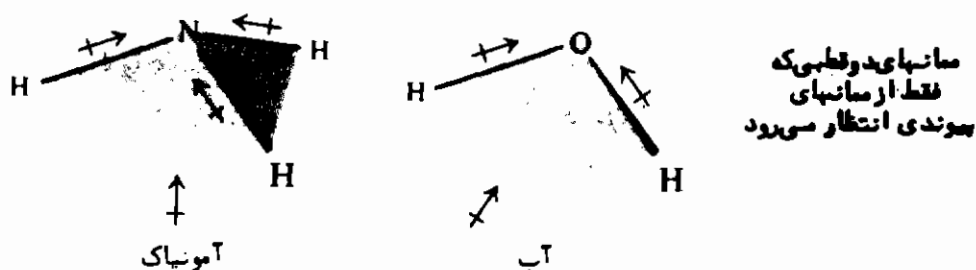
مولکولی مانند هیدروژن فلورید دارای معان دو قطبی بزرگی در حدود $1/75$ D است. گرچه هیدروژن فلورید مولکولی کوچک است، اما فلئوثر با الکترونگاتیوی بالا الکترونها را به شدت بطرف خود می‌کشد. از این رو گرچه d کوچک است ولیکن e بزرگ بوده، در نتیجه μ دارای مقدار بزرگی است.

متان و کربن تتراکلرید CCl_4 دارای معان دو قطبی صفر هستند. به طور قطع انتظار می‌رود که پیوندهای منفرد لا اقل در کربن تتراکلرید قطبی باشند. مع ذلک به علت آرایش چهاروجهی بسیار متقارن این قطبیت در پیوندها خنثی می‌شود (شکل ۱۴ - ۱). در متیل کلرید CH_3Cl ، قطبیت پیوند کربن - کلر، خنثی نمی‌گردد، و از این رو مقدار معان دو قطبی در این ترکیب $1/86$ D است، از این رو قطبیت مولکول نه فقط به قطبیت پیوندهای منفرد، بلکه به جهتی که پیوندها هدایت می‌شوند یعنی به شکل مولکول نیز بستگی دارد.

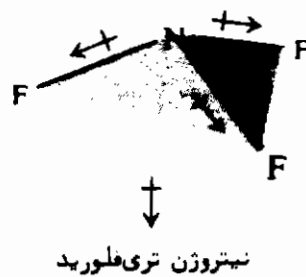


شکل ۱۴-۱) معانهای دو قطبی چند مولکول. قطبیت پیوندها و مولکولها

آمونیاک دارای معان دو قطبی $1/46$ D است که حاصل معانهای دو قطبی سه پیوند منفرد (جمع برداری) می‌باشد. جهت آن‌ها در شکل نشان داده شده است. به همین روش می‌توان معان دو قطبی $1/84$ D را برای آب توجیه نمود.



اکنون، چه نوع ممان دوقطبی برای نیتروژن تری فلورید، NF_3 که مانند آمونیاک هر می است، قابل انتظار می باشد؟ فلوئور الکترونگاتیوترین عنصر است و از این رو باید الکترونها را به شدت از نیتروژن به طرف خود بکشد؛ پیوندهای N-F باید خیلی قطبی باشند و جمع برداری آنها بایستی بزرگ باشد - بسیار بزرگتر از ممان دوقطبی آمونیاک که دارای پیوندهای N-H با قطبیت متوسط است.

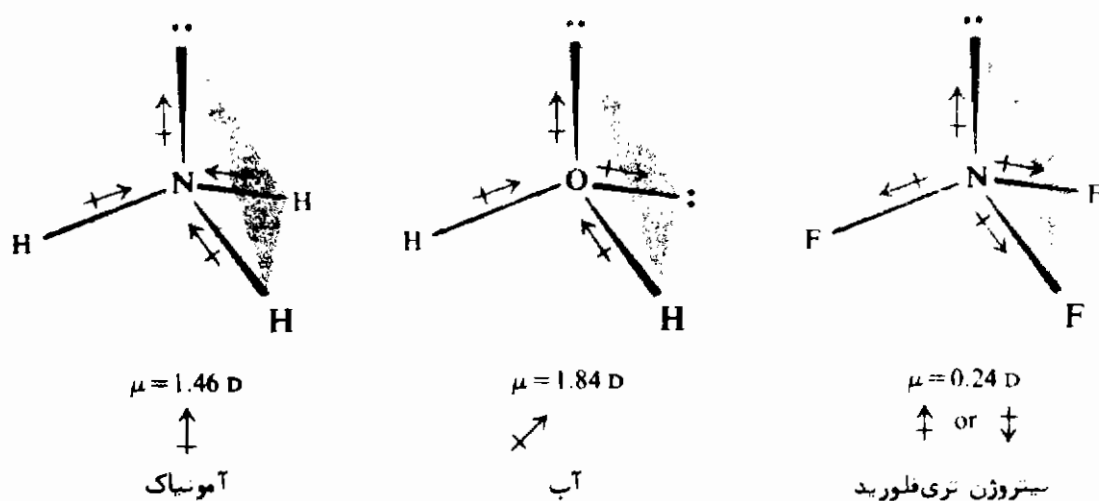


ممان دوقطبی بزرگی که فقط از
مانهای پیوندی قابل انتظار
است

حقایق کدامند؟ نیتروژن تری فلورید دارای یک ممان دوقطبی برابر 0.24 D است که نه تنها بیشتر از ممان دوقطبی آمونیاک نیست، بلکه خیلی کمتر است.

چگونه می توان این موضوع را توجیه کرد؟ ما زوج الکترونها را غیرپیوندی را فراموش کرده ایم. در NF_3 (مانند NH_3) این زوج الکترون اوربیتال sp^3 را اشغال می کنند ولیکن ممان دوقطبی آن در جهت مخالف ممان محض پیوندهای N-F قرار می گیرد (شکل ۱۵ - ۱)؛ این مانهای مخالف بطور تقریب هم اندازه بوده، در نتیجه ممان دوقطبی کوچکی که جهت آن نیز مشخص نیست حاصل می گردد. در آمونیاک ممان مشاهده شده احتمالاً "به زوج الکترونها غیرپیوندی بستگی دارد که بواسطه مجموع مانهای پیوندی افزایش یافته است. به همین ترتیب زوج الکترونها غیرپیوندی بایستی در ممان دوقطبی آب و هر مولکولی که دارای چنین زوج الکترونی است، شرکت نمایند.

مانهای دوقطبی می توانند اطلاعات با ارزشی راجع به ساختمان مولکولها بدهند. به عنوان مثال تنها براساس ممان دوقطبی، هر ساختمانی که باعث قطبی شدن کربن تتراکلرید شود، باید غیر واقعی تلقی گردد. از این رو شواهد ممان دوقطبی ساختمان چهاروجهی را برای کربن تتراکلرید تأیید می کند (گرچه کاملاً "ساختمان چهاروجهی را ثابت نمی کند زیرا ساختمانهای تصویری دیگری که در آنها نیز مولکول غیرقطبی است وجود دارند).



شکل ۱-۱۵ ممانهای دو قطبی چند مولکول. شرکت کردن زوجهای غیر پیوندی. در NF_3 ممان حاصل از زوج غیر پیوندی مخالف مجموع برداری ممانهای پیوندی است.

مسئله ۵-۱ کدامیک از ساختمانهای تصویری زیر برای CCl_4 دارای ممان دو قطبی صفر است؟ (a) کربن در مرکز مربع و کلر در چهار گوشه آن قرار گرفته باشد (b) کربن در رأس هرم و در چهار گوشه قاعده مربع، اتمهای کلر وجود داشته باشند.

مسئله ۶-۱ شکلی برای مولکول CO_2 پیشنهاد کنید که ممان دو قطبی صفر آن را توجیه نماید.

مسئله ۷-۱ در بخش ۱۲-۱ دو آرایش الکترونی تصویری را برای آمونیاک رد کردیم (a) چنانچه نیتروژن دارای هیبرید sp^2 باشد، چه ممان دو قطبی برای آمونیاک قابل انتظار است؟ ممان دو قطبی آمونیاک چقدر است؟ (b) چنانچه نیتروژن از اوربیتالهای p برای تشکیل پیوند استفاده کرده باشد، بنظر شما چگونه می توان ممانهای دو قطبی آمونیاک و نیتروژن تری فلورید را مقایسه نمود؟

ممانهای دو قطبی بسیاری از ترکیبات هرگز اندازه گیری نشده اند. در مورد چنین ترکیباتی باید قطبیت را از روی ساختمان حدس زد؛ از دانسته هایمان در رابطه با الکترونگاتیویته می توانیم قطبیت پیوندها را پیش بینی نمائیم و از اطلاعاتمان در مورد زاویه پیوند می توان قطبیت مولکولها را تخمین زد، همچنین باید زوج الکترونها را نیز در نظر گرفت.

۱۷-۱ ساختمان و خواص فیزیکی

Structure and physical properties

در قسمت قبل درباره یکی از خواص فیزیکی ترکیبات، ممان دوقطبی، بحث شد. خواص فیزیکی دیگر از قبیل، نقطه ذوب، نقطه جوش یا حلالیت در یک حلال ویژه نیز مورد نظر هستند. خواص فیزیکی یک ترکیب جدید، اطلاعات باارزشی در مورد ساختمان آن ترکیب در دسترس قرار می‌دهد. بعکس ساختمان یک ترکیب اغلب نشان می‌دهد که چه خواصی باید از آن انتظار داشت.

برای مثال در سنتز یک ترکیب جدید، باید یک سری واکنشها را طراحی کنیم تا ترکیبی را که در دسترس است به ترکیب مورد نظر تبدیل کند. به علاوه باید روشی را برای جدا کردن محصول از سایر ترکیباتی که مخلوط واکنش را تشکیل می‌دهند؛ واکنش‌دهنده‌های مصرف نشده، حلال، کاتالیزور و محصولات جانبی و فرعی، پیدا کنیم. معمولاً "جدا سازی و خالص کردن محصول بیشتر از سنتز آن، زمان و کوشش لازم دارد. امکان جدا کردن محصول به وسیله تقطیر بستگی به حلالیت محصول در حلالهای مختلف و حلالیت موادزاید دارد. جدا سازی به وسیله تبلور مجدد بستگی به حلالیت محصول در حلالهای مختلف و حلالیت موادزاید دارد. موفقیت در آزمایشگاه اغلب به پیش‌بینی دقیق خواص فیزیکی از روی ساختمان، بستگی دارد. ترکیبات آلی موادی حقیقی هستند - نه مجموعه‌ای از حروف که بر روی کاغذ نوشته شده - از این رو باید آموخت که چگونه با آنها کار کرد.

دیدیم که دونه پیوند شیمیایی اصلی وجود دارند؛ پیوندهای یونی که از طریق انتقال الکترون‌ها تشکیل می‌شوند و پیوندهای کووالانسی که از راه به اشتراک گذارده الکترون‌ها شکل می‌گیرند. خواص فیزیکی یک ترکیب به میزان زیاد بستگی به نوع پیوندهایی دارد که آنها را در مولکول نگاه می‌دارند.

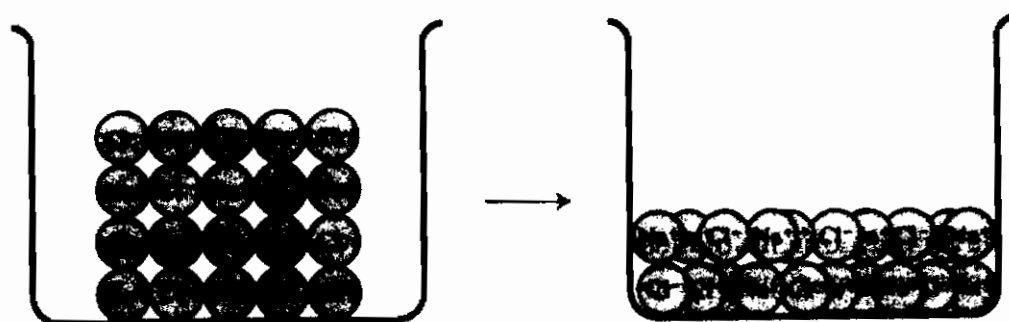
۱۸-۱ نقطه ذوب

Melting point

در یک جامد بلوری، ذراتی که به عنوان واحدهای ساختمانی عمل می‌کنند - یونها یا مولکول‌ها - دارای آرایش بسیار منظم و متقارن هستند؛ در یک بلور یک‌الگوی هندسی وجود دارد که بطور مرتب تکرار می‌شود.

ذوب شدن، تبدیل آرایش بسیار منظم ذرات در یک شبکه بلوری به آرایش نامنظم‌تر حالت مایع است. (به شکل‌های ۱۶-۱ و ۱۷-۱ توجه نمائید). ذوب شدن وقتی اتفاق می‌افتد که درجه حرارت به آن اندازه باشد تا انرژی گرمایی ذرات بر نیروهای درون بلوری

که آنها را در شبکه در محل‌های مناسب نگاه می‌دارد، فائق آید. یک ترکیب یونی، تشکیل بلورهای می‌دهد که واحدهای ساختمانی آنها یونها هستند. به‌عنوان مثال سدیم کلرید جامد از یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلرید تشکیل شده که به‌شکل متناوب و منظمی قرار دارند. در اطراف هر یون مثبت و در فواصل مساوی شش یون منفی قرار دارند؛ در هر طرف یکی، یکی در بالا و یکی در پایین، یکی در جلو و یکی در عقب. هر یون منفی به‌طور مشابهی به‌وسیله شش یون مثبت احاطه می‌شود. چیزی که ما آن را

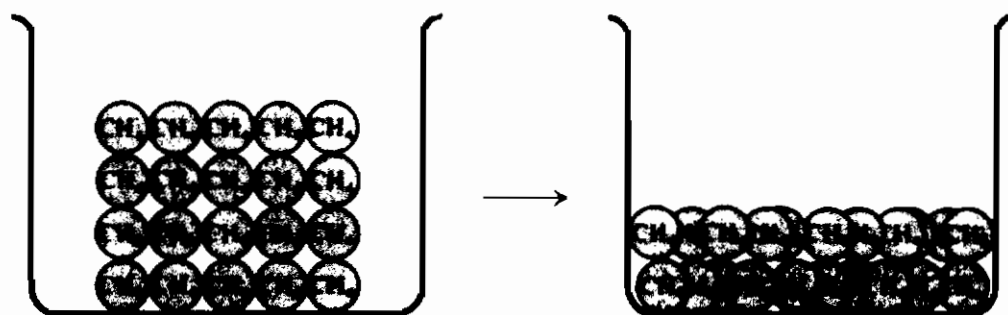


شکل ۱-۱۶ ذوب‌شدن یک گریستال یونی. واحدها یونها هستند.

مولکول کامل سدیم کلرید بنامیم وجود ندارد. یک یون سدیم خاص "متعلق" به هیچ یون کلرید خاصی نیست، بلکه به‌طور مساوی به‌وسیله شش یون کلرید، جذب می‌شود. بلور حاصل ساختمان فوق‌العاده محکم و سختی دارد، زیرا نیروهای الکترواستاتیکی مسئول نگاهداری هریون، قوی هستند. برای نیروهای قوی بین یونی فقط در درجه‌حرارت‌های خیلی بالایی توان فائق آمد؛ سدیم کلرید دارای نقطه ذوب ۸۰۱ درجه سانتیگراد است.

بلورهای سایر ترکیبات یونی از نظر دارا بودن یک شبکه یونی شبیه سدیم کلرید هستند، اگر چه ممکن است آرایش هندسی دقیق آنها، متفاوت باشد. در نتیجه این ترکیبات یونی نیز دارای نقطه ذوب بالایی هستند. به‌عنوان مثال پتاسیم نیترات، KNO_3 ، از یونهای K^+ و NO_3^- ساخته شده است؛ اتمهای اکسیژن و نیتروژن در NO_3^- به‌وسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر مربوطند. خواص فیزیکی این نوع ترکیبات عمدتاً "به‌وسیله پیوندهای یونی تعیین می‌شوند؛ خواص فیزیکی پتاسیم نیترات شبیه سدیم کلرید است.

یک ترکیب غیر یونی که اتمهایش به‌وسیله پیوندهای کاملاً کووالانسی به یکدیگر متصلند تشکیل بلورهایی می‌دهند که واحدهای ساختمانی آنها، مولکولها، هستند. برای ذوب کردن آنها باید بر نیروهای بین مولکولی فائق آمد. به‌طور کلی این نیروهای بین مولکولی در مقایسه با نیروهای بین یونها فوق‌العاده ضعیف هستند. برای ذوب کردن سدیم کلرید، باید انرژی



شکل ۱۷-۱ ذوب شدن کریستالهای غیر یونی. واحدها مولکولها هستند.

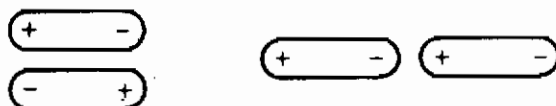
کافی برای شکستن پیوندهای یونی بین Na^+ و Cl^- فراهم آورد. برای ذوب کردن متان، CH_4 به انرژی کافی برای شکستن پیوندهای کووالانسی بین کربن و هیدروژن، نیازی نیست؛ فقط انرژی در حد دور کردن مولکولهای متان از یکدیگر لازم است. به عکس سدیم کلرید، متان در 180°C - ذوب می شود.

Intermolecular forces

۱۹-۱ نیروهای بین مولکولی

چه نیروهایی مولکولهای خنثی را بهم پیوند می زنند؟ این نیروها مانند نیروهای بین یونی طبیعت الکترواستاتیکی دارند و از جذب بار مثبت به وسیله بار منفی ناشی می شوند. دو نوع نیروی بین مولکولی وجود دارند. برهم کنشهای دوقطبی - دوقطبی و نیروهای وان در والس.

برهم کنش دوقطبی - دوقطبی، جاذبه انتهای مثبت یک مولکول قطبی با انتهای منفی یک مولکول قطبی دیگر می باشد. به عنوان مثال در هیدروژن کلرید، هیدروژن نسبتاً مثبت یک مولکول جذب کلر نسبتاً منفی مولکول دیگر می شود:

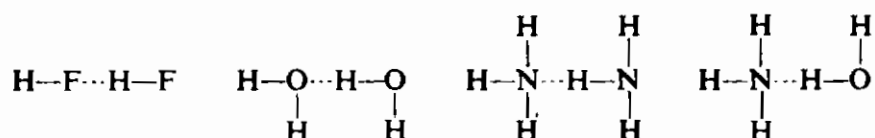


در نتیجه برهم کنش دوقطبی - دوقطبی، مولکولهای قطبی عموماً در مقایسه با مولکولهای غیرقطبی هموز نشان، محکمتر یکدیگر متصلند؛ این اختلاف در قدرت نیروهای بین مولکولی، در خواص فیزیکی آنها اثر می گذارد.

یک نوع جاذبه دوقطبی - دوقطبی قوی، پیوند هیدروژنی است که در آن هیدروژن به عنوان پلی بین دو اتم الکترونگاتیو عمل می کند که یکی از آنها را با پیوند کووالانسی و دیگری

را با نیروی کاملاً "الکترواستاتیکی نگاه می‌دارد. هنگامی که هیدروژن به یک اتم با الکترونگاتیوی بالا متصل شود، ابرالکترونی به شدت به طرف اتم الکترونگاتیو کشیده شده و از هسته اتم هیدروژن دور می‌شود.

بار مثبت قوی هسته هیدروژن که به میزان کمی حفاظت شده، بوسیله بار منفی اتم الکترونگاتیو مولکول دیگر به شدت جذب می‌شود. قدرت این جاذبه در حدود ۵ کیلوکالری بر مول است و ضعیف‌تر از پیوند کووالانسی در حدود ۱۰۰ - ۵۰ کیلوکالری بر مول است که آن را به اولین اتم الکترونگاتیو مرتبط می‌کند. بهر حال این پیوند از سایر جاذبه‌های دوقطبی - دوقطبی خیلی قوی‌تر است. معمولاً در فرمولها پیوندهیدروژنی به صورت خط چین نشان داده می‌شود:

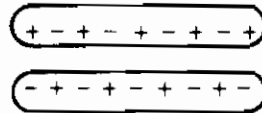


وقتی پیوند هیدروژنی اهمیت دارد که هر دو اتم الکترونگاتیو حتماً "از گروه: O, F, N باشند. فقط هیدروژنی که به یکی از این سه عنصر متصل است به اندازه کافی مثبت است و فقط این سه عنصر برای جذب به اندازه کافی منفی می‌باشند. این سه عنصر تأثیر خاص خود را مدیون تراکم بار منفی بر روی اتمهای کوچکشان هستند.

خواهیم دید که پیوند هیدروژنی نه تنها بر روی نقطه جوش و حلالیت اثر عمیقی می‌گذارد، بلکه همچنین در تعیین شکل مولکولهای بزرگی مانند پروتئینها و نوکلئیک اسیدها نقش مهمی را ایفاء می‌نماید. اشکال این مولکولها مستقیماً خواص بیولوژیکی آنها را تعیین می‌کند. اندازه "حفره‌ها" در مولکول هموگلوبین به اندازه‌ای است که گروههای "هم" به انضمام اتمهای آهن حامل اکسیژنشان را نگاه دارد. (فصل ۳۰)؛ شکل مارپیچی α - کراتین و مولکولهای کولازن باعث قدرت بخشیدن به پشم و مو سختی و پپی‌ها و پوست می‌گردد. (فصل ۳۱). این پیوند هیدروژنی است که باعث دوگانه شدن مارپیچ دوگانه DNA می‌گردد و در نتیجه اجازه می‌دهد تا مولکولها نظیر خود را بسازند؛ این عمل اساس وراثت است.

از آنجا که بعضی از ترکیبات غیرقطبی می‌توانند جامد شوند، باید نیروهای بین مولکولهای آنها وجود داشته باشند. چنین جاذبه‌هایی را، نیروهای وان دروالس می‌نامند. مکانیک کوانتومی وجود چنین نیروهای را توجیه می‌نماید. به طریق زیر می‌توان وجود آنها را تصور نمود. میانگین پخش بار، مثلاً، در مولکول متان، متقارن است و از این رو معان دوقطبی آن صفر است. بهر حال، چون الکترونها در حال حرکت هستند، لذا در هر لحظه از زمان احتمال تغییر این پخش وجود داشته و در نتیجه دوقطبی کوچکی حاصل می‌شود. این

دوقطبی آنی، پخش الکترونی را در دومین مولکول متان مجاور تحت تأثیر قرار می دهد. انتهای منفی دوقطبی تمایل به دفع الکترونها و انتهای مثبت آن تمایل به جذب الکترونها دارد؛ از این رو این دوقطبی سبب القاء یک دوقطبی باجهت مخالف در مولکول مجاور می شود.



گرچه دوقطبی های آنی و دوقطبی های القایی به طور پیوسته تغییر می نمایند، نتیجه خالص آن جاذبه بین دو مولکول است.

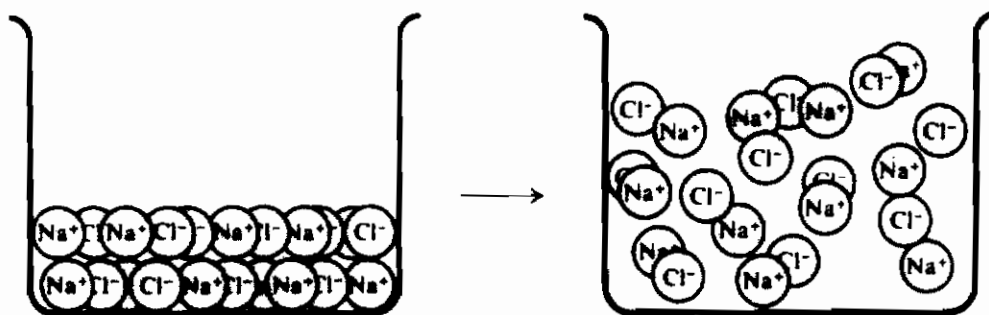
این نیروهای واندروالسی دامنه فعالیت کوتاهی دارند؛ فقط بین دو قسمت از مولکول های مختلفی که در تماس نزدیکند یعنی بین سطح تماس مولکولها عمل می نمایند. همانطور که بعداً خواهیم دید، رابطه بین قدرت نیروهای واندروالسی و اندازه سطح مولکولها (بخش ۱۲ - ۳) به ما کمک می کند تا تأثیر اندازه مولکول و شکل آن را بر روی خواص فیزیکی درک نمائیم. نباید قدرت این نیروهای ضعیف بین مولکولی نادیده گرفته شود؛ به عنوان مثال، بین زنجیرهای غیرقطبی فسفولیپیدها که جدار سلولهای زنده را می پوشانند، بصورت ملاط عمل می کنند.

با توجه به سایر امثالی که با آن تشکیل پیوند نداده اند، خواه با ملکول دیگر یا قسمت دیگری از همان مولکول - هراتم دارای "اندازه" موثری است که به شعاع وان دروالس موسوم است. با نزدیک شدن امثالی که بهم وصل نیستند. جاذبه بین آنها مرتباً افزایش می یابد و هنگامی که با یکدیگر تماس حاصل نمایند به حداکثر می رسد. یعنی، فاصله هسته ها برابر مجموع شعاع وان دروالس می گردد. حال اگر آنها به اجبار، با هم بیگدیگر نزدیکتر شوند. به سرعت دافعه واندروالسی جایگزین جاذبه واندروالسی خواهد شد. از این رو امثالی که بهم وصل نیستند مایل به تماس با یکدیگر بوده ولی در مقابل از دحام مقاومت نشان می دهند. نیروهای جاذبه و دافعه واندروالسی در فهم ساختمان مولکولی اهمیت دارند.

Boiling point

۱-۲۰ نقطه جوش

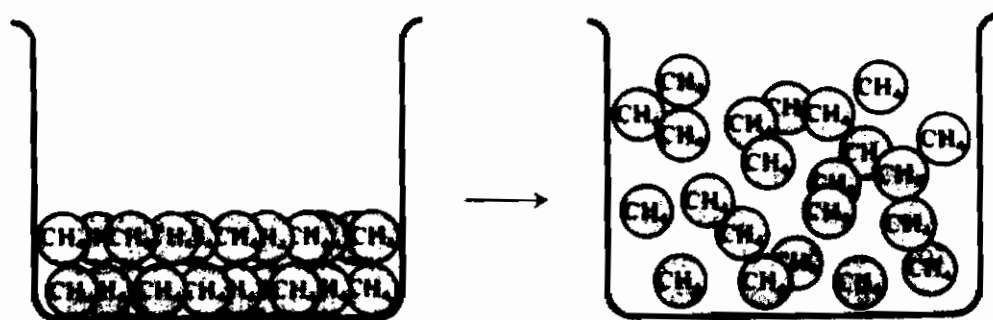
گرچه در یک مایع ذرات با نظم کمتری آرایش یافته و آزادانه تر از حالت بلوری می توانند حرکت نمایند، با این حال هر ذره به وسیله تعدادی از ذرات دیگر جذب می شود. جوشیدن عبارت از دور شدن مولکولهای منفرد یا یون های با بار مخالف از مایع است. (شکل های ۱۸ - ۱ و ۱۹ - ۱ را ببینید). جوشیدن هنگامی صورت می پذیرد که انرژی گرمایی ذرات به اندازه کافی باشد تا بر نیروهای چسبنده که آنها را در حالت مایع نگاه می دارد، غلبه کند.



شکل ۱۸-۱ جوشیدن یک مایع یونی. واحدها یونها و زوج یونها هستند.

در حالت مایع واحد ساختمانی یک ترکیب یونی، باز هم یون است. هر یون هنوز هم به وسیله تعدادی از یونهای با بار مخالف قویاً نگهداری می شود. در اینجا هم، چیزی که بتوان آن را مولکول نامید، وجود ندارد. مقدار انرژی زیادی برای شکستن و جدا کردن زوج یونهای با بار مخالف از مایع لازم است و جوشیدن فقط در درجه حرارت های بالا صورت می پذیرد. به عنوان مثال نقطه جوش سدیم کلرید 1413 درجه است. در حالت گازی یک زوج یون داریم که آن را می توان مولکول سدیم کلرید در نظر گرفت.

در حالت مایع، واحد ساختمانی یک ترکیب غیر یونی، مولکول است. نیروهای ضعیف بین مولکولی-برهم کنشهای دوقطبی - دوقطبی و نیروهای واندروالس - آسانتر از نیروهای بین یونی ترکیبات یونی شکسته می شوند و در نتیجه، جوشیدن در درجه حرارت های بسیار پایین تری صورت می گیرد. به عنوان مثال متان غیرقطبی در $161/5$ - درجه و هیدروژن کلرید قطبی در 85 - درجه می جوشد.

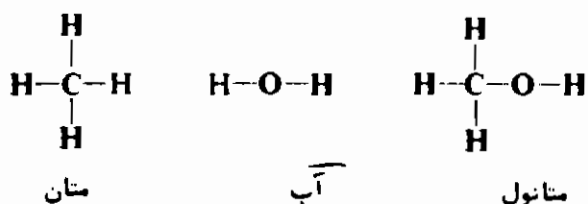


شکل ۱۹-۱ جوشیدن یک مایع غیر یونی واحدها مولکولها هستند

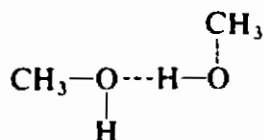
مایعاتی که در آنها مولکولها به وسیله پیوندهای هیدروژنی نگهداری می شوند به مایعات مجتمع موسومند. برای شکستن این پیوندهای هیدروژنی به انرژی قابل توجهی نیازمندیم،

از این رو یک مایع مجتمع دارای نقطه جوشی است که برای مولکولی با این وزن و ممان دوقطبی بطور غیرعادی بالا است. به عنوان مثال نقطه جوش هیدروژن فلورید ۱۰۰ درجه بیشتر از نقطه جوش هیدروژن کلرید غیرمجتمع و سنگین تر است و آب ۱۶۰ درجه بالاتر از هیدروژن سولفید می جوشد.

ترکیبات آلی نیز وجود دارند که در آنها هیدروژن به نیتروژن و اکسیژن متصل است، و در این جا نیز پیوند هیدروژنی ایجاد می گردد. به عنوان مثال، متان را مورد نظر قراردادیم و یکی از هیدروژنهای آن را با گروه هیدروکسی OH تعویض می نماییم. ترکیب بدست آمده متانول، CH_3OH ، است که کوچکترین عضو خانواده الکلها می باشد. از نظر ساختمانی این ترکیب نه تنها شبیه متان بلکه شبیه آب نیز هست:

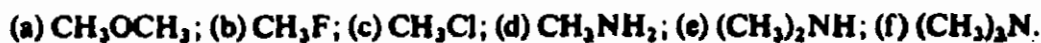


این ترکیب، مانند آب، یک مایع مجتمع بوده و ("بطور غیرعادی" دارای نقطه جوش بالایی نسبت به اندازه و قطبیتش می باشد).



هرچه مولکول بزرگتر باشد، نیروهای وان دروالس قوی ترند. بایکسان بودن سایر چیزها - قطبیت، پیوند هیدروژنی - نقطه جوش با اندازه مولکول افزایش می یابد. حدود نقاط جوش ترکیبات آلی از متان غیرقطبی کوچک شروع شده و افزایش می یابد ولیکن بندرت ما با نقاط جوش بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتیگراد برخورد می نماییم. در درجه حرارت های بالاتر پیوندهای کووالانسی در داخل مولکولها شروع به شکسته شدن نموده و تجزیه با جوشیدن رقابت می نماید. هر چه نقطه جوش را پایین تر نگاه داریم امکان تجزیه شدن کاهش می یابد و بدین دلیل تقطیر ترکیبات آلی را معمولاً در فشارهای پایین انجام می دهند.

مسأله ۸ - ۱ بنظر شما کدامیک از ترکیبات آلی زیر مایعات مجتمع هستند. ساختمانهای آنها را که نشان دهنده پیوند هیدروژنی است، رسم نمائید.



Solubility: non-ionic solutes

۱-۲۱ حلالیت حل شونده‌های غیر یونی

هنگامی که یک جامد یا مایع حل می‌شود، واحدهای ساختمانی - یونها یا مولکولها - از یکدیگر جدا شده و فضای بین آنها به وسیله مولکولهای حلال اشغال می‌شود. در انحلال، مانند ذوب و جوش، انرژی باید به اندازه‌ای باشد تا بر نیروهای بین یونی یا بین مولکولی فائق آید. این انرژی از کجا تأمین می‌شود؟ انرژی لازم برای شکستن پیوندهای بین ذرات حل شونده از تشکیل پیوند بین ذرات حل شونده و مولکولهای حلال تأمین می‌گردد؛ نیروهای جاذبه قدیمی به وسیله جاذبه جدید جایگزین می‌شوند.

حال، چه نوع پیوندهایی بین حل شونده و حلال ایجاد می‌شود؟ اجازه بدهید اول حل شونده‌های غیر یونی را مورد بررسی قرار دهیم.

خصوصیات انحلال پذیری ترکیبات غیر یونی به طور عمده به وسیله قطبیت آنها تعیین می‌شود. ترکیبات غیر قطبی یا قطبی ضعیف در حلال‌های غیر قطبی یا قطبی ضعیف حل می‌شوند؛ ترکیبات با قطبیت زیاد در حلال‌های با قطبیت زیاد محلولند. "همجنس، همجنس را حل می‌کند" یک قاعده بسیار مفید است. متان در کربن تتراکلرید حل می‌شود زیرا نیروهایی که مولکولهای متان و یا مولکولهای کربن تتراکلرید را بهم متصل می‌کند - برهم کنشهای وان در والس - با نیروهای بسیار مشابهی که مولکولهای متان را به کربن تتراکلرید می‌چسباند، تعویض می‌شود.

متان و کربن تتراکلرید، هیچکدام براحتی در آب حل نمی‌شوند. مولکولهای بسیار قطبی آب به وسیله برهم کنشهای دو قطبی - دو قطبی قوی یعنی پیوند هیدروژنی، به یکدیگر متصلند؛ فقط نیروهای جاذبه بسیار ضعیفی بین مولکولهای آب و مولکولهای غیر قطبی متان با کربن تتراکلرید می‌تواند وجود داشته باشد.

به عکس، ترکیب آلی بسیار قطبی متانول، CH_3OH ، کاملاً در آب محلول است. پیوندهای هیدروژنی بین مولکولهای آب و متانول براحتی با پیوندهای هیدروژنی بسیار مشابه بین مولکولهای مختلف آب با مولکولهای مختلف متانول تعویض می‌شود.

ولیکن تقریباً همه مولکولهای آلی بزرگتر از متان یا متانول هستند. اغلب آنها دارای قسمت‌های قطبی و غیر قطبی می‌باشند که بر روی حلالیتشان مؤثر است. به عنوان مثال یک سری از الکلها یعنی ترکیباتی از خانواده متانول را در نظر بگیرید. هر کدام از آنها دارای یک گروه OH - بوده، از این رو تا حدودی مشابه آب هستند؛ همچنین هر کدام از آنها حاوی زنجیر هیدروکربن (هیدروژن و کربن) نیز بوده، تا حدودی شبیه متان می‌باشند. جدول ۵-۱ میزان حلالیت یک سری از الکلها را نشان می‌دهد. در اعضا کوچکتر این سری، گروه

OH- قسمت اعظم مولکول را تشکیل می‌دهد و از این رو این ترکیبات با آب مخلوط می‌شوند. ولیکن چنانچه مشاهده می‌شود هرچه تعداد کربن افزایش می‌یابد، حلالیت بتدریج کم می‌شود؛ یک زنجیر بلند که در انتهای آن یک گروه OH- قرار دارد، بیشتر شبیه، یک هیدروکربن است و میزان حلالیت آن در آب این شباهت را تأیید می‌کند.

به علت موقعیت بسیار خاص آب به عنوان حلال - به خصوص در سیستمهای بیولوژیکی - از اصطلاحات هیدروفیلی (آبدوست) و هیدروفوبی (آبگریز) به عنوان مرجع برای حلالیت یا عدم حلالیت در آب استفاده می‌شود. بجای هیدروفوبی، اصطلاح لیپوفیلی (چربی دوست) بکار می‌رود که بیشتر تأکید بر حلالیت در حلالهای غیرقطبی دارد تا عدم حلالیت در آب.

جدول ۵ - ۱ حلالیت الکها در آب

الکل	حلالیت g/100 g H ₂ O
CH ₃ OH	∞
CH ₃ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	7.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2.3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.05

از آن جا که کارکردن با اصطلاح مربوط به کیفیت مثبت ساده تر از کیفیت منفی است، در این کتاب معمولاً از اصطلاح لیپوفیلی استفاده می‌شود. این اصطلاح نشان دهنده حلالیت در حلالهای غیرقطبی است. بطوری که در بسیاری از موارد در نظر است، این حلالیت عمدتاً حاصل رد کردن بوسیله آب است تا پذیرش آن بوسیله یک حلال غیرقطبی.

حال چنانچه مولکول به اندازه کافی بزرگ باشد - مانند یک الکل با ۱۶ تا ۲۰ اتم کربن یا بیشتر قسمت های هیدروفیلی و لیپوفیلی، خصوصیات انحلالی انفرادی خود را نشان می‌دهند. قسمت هیدروفیلی در آب حل می‌شود و قسمت لیپوفیلی در حلالهای غیرقطبی محلول است. چنانچه هیچ کدام موجود نباشد بصورت خوشه‌ای در می‌آیند، یعنی در خود حل می‌شوند. چنین رفتار انحلالی دوگانه‌ای خاصیت پاک‌کنندگی به صابون‌ها و پاک‌کننده‌ها می‌دهد و همچنین پیوستن مولکولها را به غشاء سلولی کنترل می‌نماید؛ یک مولکول پروتئین کروی - به عنوان مثال، یک آنزیم به این دلیل به یکدیگر حلقه می‌شود که قسمت‌های هیدروفیلی خود

را در معرض تماس با آب اطراف قرار داده و قسمت‌های لیپوفیلی خود را مخفی می‌نماید ، بدین وسیله شکل خاص مورد لزوم برای ایجاد خواص بیولوژیکی ویژه‌اش فراهم می‌گردد .

۲۲- ۱ حلالیت حل شونده‌های یونی . حلال‌های پروتون‌ی و بی‌پروتون . زوج یونها

Solubility: ionic solutes. Protic and aprotic solvents. Ion pairs

حال به انحلال ترکیبات یونی برمی‌گردیم .

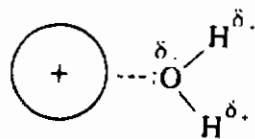
برای غلبه کردن به نیروهای الکترواستاتیک پر قدرتی که یونها را در شبکه یونی نگاه می‌دارند مقدار زیادی انرژی لازم است . فقط آب یا سایر حلال‌های بسیار قطبی قادر به حل کردن ترکیبات یونی به میزان قابل ملاحظه‌ای هستند . چه نوع پیوندی بین یونها و حلال قطبی ایجاد می‌شود؟ طبق تعریف ، یک مولکول قطبی دارای یک انتهای مثبت و یک انتهای منفی است . در نتیجه یک جاذبه الکترواستاتیکی بین یک یون مثبت و انتهای منفی مولکول حلال ، و بین یک یون منفی و انتهای مثبت مولکول حلال ایجاد می‌گردد . این جاذبه‌ها به پیوندهای یون - دو قطبی موسومند . هر پیوند یون - دو قطبی نسبتاً ضعیف است ولیکن در مجموع آنها انرژی کافی برای غلبه بر نیروهای بین یونی در بلور را فراهم می‌آورند . در محلول هر یون بوسیله دسته‌ای از مولکولهای حلال احاطه شده و گفته می‌شود که حلال پوشیده است . چنانچه حلال آب باشد گفته می‌شود که یون آب پوشیده است . در محلول مانند حالت‌های جامد و مایع واحد ساختمانی ترکیبی نظیر سدیم کلرید ، یون است ، گرچه در این حالت یک یون حلال پوشیده است (شکل ۲۰ - ۱ را ببینید)



شکل ۲۰-۱ برهم‌کنشهای یون - دو قطبی : کاتیونها و آنیونهای حلال پوشیده

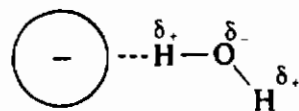
برای حل کردن ترکیبات یونی ، یک حلال همچنین باید دارای ثابت دی‌الکتریک بالا باشد ، یعنی برای کم کردن جاذبه بین یونها با بار مخالفی که حلال پوشیده‌اند ، خاصیت عایق کسبگی زیاد داشته باشد . آب ، امتیاز خود را به عنوان حلال ترکیبات یونی ، تا اندازه‌ای مدیون قطبیت و ثابت دی‌الکتریک بالایش می‌باشد . ولیکن مایعات دیگری نیز با ممانهای دو قطبی

و ثابت دی‌الکتریک بالا وجود دارند که حلالهای خوبی برای ترکیبات یونی نیستند. چیزی که مورد احتیاج است، قدرت حلال پوشی است؛ برای اینکه ببینیم چه چیزی آن را تعیین می‌کند باید با دقت زیادتری به ساختمان حلال توجه نمائیم. بحث خود را از آب شروع می‌کنیم. گفتیم که کاتیون‌ها بوسیله قطب منفی، حلال قطبی جذب می‌شوند. در آب قطب منفی به وضوح بر روی اکسیژن قرار داد. اکسیژن به شدت الکترونگاتیو بوده و مهم‌تر آنکه دارای زوج الکترون‌های غیرمشارک است.



به علاوه با دو هیدروژن کوچک چسبیده به اکسیژن، این اتم کاملاً در معرض جذب قرار می‌گیرد. اتمهای اکسیژن موجود در مولکولهای آب می‌توانند به راحتی و بدون هیچ‌گونه ممانعتی در اطراف کاتیون قرار بگیرند.

گفتیم که آنیون‌ها بوسیله قطب مثبت یک مولکول قطبی جذب می‌شوند. در آب به طور وضوح، قطب مثبت بر روی هیدروژن است. قبلاً (بخش ۱۹ - ۱) دربارهٔ خصوصیت بسیار مثبت هیدروژن متصل به اتمی مثل اکسیژن بحث شد. پیوندهای یون - دو قطبی نگاه‌دلرنده آنیون‌ها به آب، پیوندهای هیدروژنی هستند.

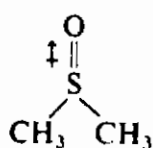


پیوند هیدروژنی مخصوصاً اجازه حلال پوشیدگی آنیون‌ها را می‌دهد. نه تنها یک بار قوی مثبت بر روی اتم بسیار کوچک هیدروژن متمرکز است، بلکه هیدروژن از مولکول خارج بوده و در معرض تماس با آنیون قرار دارد؛ آنیون بوسیله تعدادی پیوند هیدروژنی بدون تجمع و ممانعت به تعدادی مولکول آب می‌چسبد.

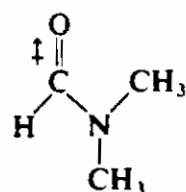
از این رو آب قسمت اعظم قدرت حلال پوشی خود را مدیون گروه OH - است: این گروه کاتیون‌ها را بخوبی از طریق زوج‌های غیرمشارک بر روی اکسیژن و همچنین آنیون‌ها را از طریق پیوند هیدروژنی حلال پوشی می‌نماید.

دیدیم که متانول (CH_3OH) نیز از نظر داشتن گروه OH - مشابه آب است. از این رو تعجب‌آور نیست که این ترکیب قادر به حل کردن ترکیبات یونی باشد (بهرحال از نظر حل‌کنندگی در درجه پایین‌تری نسبت به آب قرار دارد. این ترکیب کمتر قطبی بوده، گروه

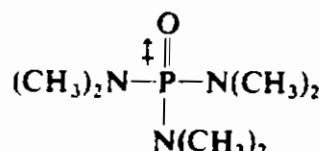
CH_3- بزرگتر باعث ازدحام بیشتری نسبت به دومین $\text{H}-$ آب می‌گردد).
 حلال‌هایی نظیر آب و متانول، به حلال‌های پروتونی موسومند: حلال‌هایی که دارای هیدروژن متصل به اکسیژن و نیتروژن بوده، و از این رو بطور قابل توجهی اسیدی هستند (بخش ۱۹-۱). سایر حلال‌های پروتونی، یونها را به همان طریق آب حلال‌پوشی می‌نمایند: کاتیون‌ها را از طریق زوجهای غیرپیوندی و آنیون‌ها را از طریق پیوند هیدروژنی.
 سالهای اخیر شاهد توسعه و استفاده از حلال‌های بی‌پروتون بوده است: حلال‌های قطبی با ثابت دی‌الکتریک تقریباً "بالا که حاوی هیدروژن اسیدی نیستند. به عنوان مثال:



دی‌متیل سولفوکسید
DMSO



دی‌متیل فرامید
DMF



هگزامتیل فسفورتری‌امید
HMPT

آنها ترکیبات یونی را حل می‌نمایند ولیکن عمل آنها به‌طریقی مهم با عمل حلال‌های پروتونی اختلاف دارد. آنها قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی با آنیون‌ها نیستند.

این حلال‌های بی‌پروتون با همان دو قطبی چند برابر بزرگتر از همان دو قطبی آب، بسیار قطبی می‌باشند. همانطور که در بالا نشان داده شده است، قطب منفی در هر یک از این مثال‌ها بر روی اتم اکسیژن است و در سطحی خارج از بقیه مولکول قرار دارد. از طریق زوج الکترون‌های غیر مشترک بر روی این بارهای منفی، اتم‌هایی که کاملاً در معرض هستند، کاتیون‌ها به خوبی حلال پوشیده می‌شوند.

از طرف دیگر قطب مثبت در داخل مولکول مدفون است. در نتیجه آنیون‌ها به میزان بسیار کمی حلال پوشیده می‌شوند. از این رو حلال‌های بی‌پروتون، ترکیبات یونی را عمدتاً از طریق حلال پوشی کاتیون‌ها، حل می‌نمایند.

چنانکه خواهیم دید قسمت زیادی از شیمی آلی به واکنش‌های بین ترکیبات غیر یونی (عموماً آلی) و ترکیبات یونی (معدنی و آلی) مربوط است و از این رو لازم است حلالی انتخاب شود تا هر دو نوع واکنشگر را حل کند. آب ترکیبات یونی را به خوبی حل می‌نماید در حالی که برای اکثر ترکیبات آلی حلال ضعیفی است. بر این مشکل می‌توان با اضافه کردن حلال دومی مانند متانول فائق آمد: گروه $\text{OH}-$ هیدروفیلی متانول باعث اختلاط آن با آب می‌شود. گروه CH_3- لیپوفیلی باعث انحلال ترکیبات آلی می‌شود. در واقع متانول (یا اتانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) اغلب به تنهایی برای حل کردن ترکیبات یونی و غیر یونی مورد استفاده

قرار می‌گیرد .

بهر حال آب و الکلیها ، حلال‌های پروتونی هستند . دیدیم که آنها از طریق پیوند هیدروژنی می‌توانند آنیون‌ها را بخوبی حلال‌پوشی نمایند ؛ و آنیون‌ها معمولا قسمت مهم یک واکنش‌گر یونی هستند . گرچه حلال‌های پروتونی واکنش‌گر را حل نموده و آن را در تماس با مولکول آلی قرار می‌دهند ولیکن بطور همزمان نیز آنیون‌ها را پایدار نموده و فعالیت آنها را بطرز چشمگیری پائین می‌آورند ؛ قدرت بازی آنها کم شده و در نتیجه خاصیت نوکلئوفیلی آنها کاهش می‌یابد (بخش ۱۰ - ۶) .

این جایی است که حلال‌های بی‌پروتون بکار می‌آیند . آنها از طریق قسمت لیپوفیلی شان ، ترکیبات آلی را حل می‌نمایند . آنها همچنین ترکیبات غیرآلی را حل می‌کنند و همانطور که دیدیم این عمل را بطور عمده از طریق حلال‌پوشی کاتیون‌ها انجام می‌دهند . آنیون‌ها نسبتاً دست‌نخورده و بسیار فعال باقی می‌مانند ؛ قدرت بازی و نوکلئوفیلی آنها بیشتر است .

با استفاده از حلال‌های بی‌پروتون ، اثرات و نتایج درخشانی از بسیاری از واکنش‌های مختلف بدست آمده است . واکنش‌هایی که در حلال‌های پروتونی در درجه حرارت‌های بالا به آهستگی انجام شده و بهره‌ناچیزی می‌دهند . ممکن است با استفاده از حلال‌های بی‌پروتون سرعت انجام شده - اغلب در دمای اتاق - و بهره بالایی بدست می‌دهند . تعویض حلال ممکن است چندین میلیون برابر سرعت یک واکنش را تغییر دهد . یک حلال را نمی‌توان بسادگی نوعی زمین ورزش در نظر گرفت که مولکول‌های حل‌شونده در آن به جست و خیز مشغولند و گاهی باهم برخورد می‌نمایند ؛ حلال نهایتاً "درهر واکنشی که در آن صورت می‌گیرد ، دخالت دارد و ما تازه داریم می‌فهمیم که به چه میزان و به چه طریقی حلال دخالت دارد . همانطور که توانائی حلال‌ها در حلال‌پوشی یون‌ها متفاوت است ، میزان تمایل یون‌ها نیز برای حلال پوشیدگی تفاوت دارد . بار متمرکز بر روی یک یون کوچک "سخت" منجر به ایجاد پیوند قوی‌تر یون - دو قطبی نسبت به بار غیرمتمرکز بر روی یک یون بزرگتر "نرم" می‌گردد . از این رو در یک حلال معین ، F^- بهتر از Cl^- و Li^+ بیشتر از Na^+ حلال پوشیده می‌شود .

طریقه دیگری برای بررسی پایداری یک یون بوسیله حلال وجود دارد . بر طبق قوانین الکترواستاتیکی ، پایداری یک سیستم باردار با پراکندگی بار افزایش می‌یابد . به عنوان مثال یک آنیون حلال پوشیده را در نظر بگیرید . انتهای مثبت مولکول‌های حلال در جهت آنیون چرخیده و قسمتی از بار آن را خنثی می‌نمایند ؛ بدین وسیله خود نیز بطور جزئی خنثی می‌شوند . در نتیجه مولکول‌های یک حلال با بار منفی خالص باقی می‌ماند ؛ یعنی قسمت خارجی ، انتهای منفی دیگر کاملاً با انتهای مثبت ، داخلی ، موازنه نیست . بار منفی که در ابتدا بر

روی آنیون متمرکز بوده اکنون در سطح خارجی بسیار وسیع توده حلال، پراکنده می‌گردد. از این رو پراکندگی بار بطور وسیعی ایجاد شده و در نتیجه آنیون فوق‌العاده پایدار می‌گردد. البته بطور مشابهی، کاتیون‌ها در اثر پراکندگی بار مثبت‌شان بر روی توده حلال پایدار می‌گردند.

چنین پراکندگی در پایداری یون‌های کوچکی مانند F^- و Iz^+ اهمیت بیشتری نسبت به اتمهای بزرگتری مانند I^- و Rb^+ دارد که در آنها بار قبلاً بر روی سطح قابل ملاحظه‌ای پراکنده شده است.

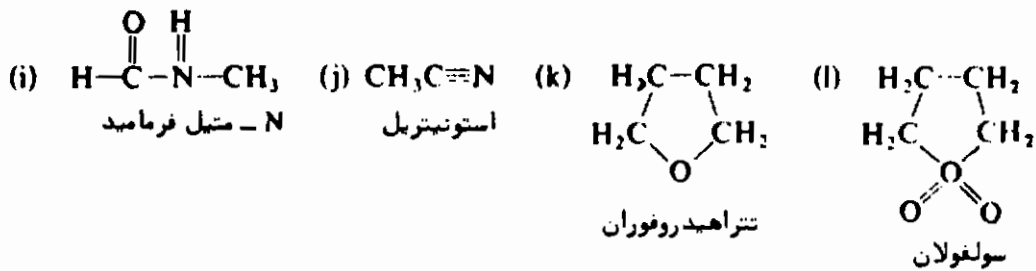
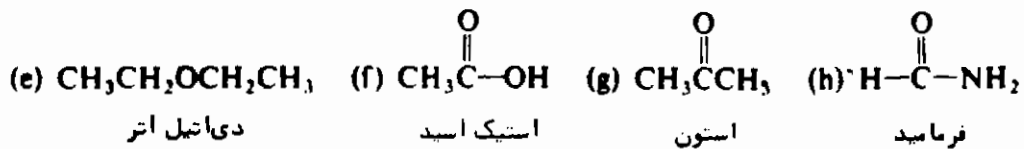
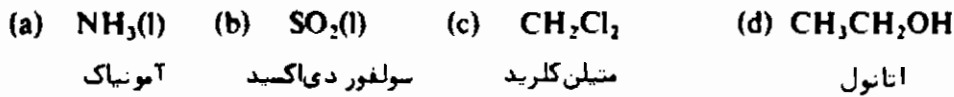
پراکندگی بار یا از طریق حلال‌پوشی و یا در داخل خودیون - باعث پایداری کاتیون‌ها و آنیون‌های آلی و همچنین معدنی می‌شود. در می‌یابیم که چنین مفهومی رل مهمی را در فهم قسمت وسیعی از شیمی آلی که شامل چنین ذرات واسطه‌ای است، ایفا می‌کند.

تاکنون در این بخش فقط از برهم‌کنش یک یون با حلال بحث شد. ولیکن باید نوعی دیگر از حل‌شدن را مورد بررسی قرار داد. هر یونی دارای یک یون متضاد یعنی یونی با بار مخالف است که لزوماً نیز حضور دارد. در محلول‌های آبی رقیق، یک یون معدنی به‌خوبی حلال‌پوشیده شده و بطور مؤثری در مقابل بار یون - متضادش عایق می‌شود. ولیکن در حلال‌های کمتر قطبی - به عنوان مثال، در متانول یا یکی از حلال‌های بی‌پروتونی که ذکر کردیم - این بار مخالف را حل‌کرده و به آن جذب می‌شود. در نتیجه تا اندازه‌ای پیوند یونی ایجاد می‌شود. زوج با بار مخالف به زوج یون موسوم است.

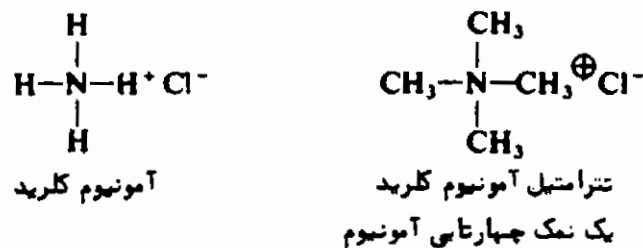
قدرت این پیوند یونی به طبیعت حلال بستگی دارد. در حلال‌های با قطبیت کمتر، که حلال‌پوشی ضعیف است، پیوند یونی قوی می‌باشد؛ مولکول‌های حلال بین زوج یون‌ها وجود ندارند و گفته می‌شود که زوج یون‌ها محکم هستند. در حلال‌های بیشتر قطبی، جایی که حلال‌پوشی قوی‌تر است، پیوند یونی ضعیف می‌باشد؛ یک لایه یا لایه‌هایی از مولکول‌های حلال ممکن است باعث جدا شدن جفت یون‌ها گردند و گفته می‌شود که زوج یون‌ها سست هستند.

زوج یون‌ها - آلی و معدنی - نقش بسیار مهمی در شیمی آلی دارند. به یک یون در محلول نیروهای زیادی وارد می‌شود و اثر پایدارکننده یون متضاد - مانند اثر حلال - باید همیشه در نظر گرفته شود.

مسأله ۹ - ۱ حلال‌های پروتونی و بدون پروتون زیر را مشخص نمایید .



مسأله ۱۰ - ۱ آمونیوم کلرید مانند بسیاری از نمک‌های معدنی ، درحلال‌های غیر قطبی آلی نامحلول است . بهر حال چنانچه هیدروژن‌های NH_4^+ با گروه‌های CH_3 تعویض شوند ،



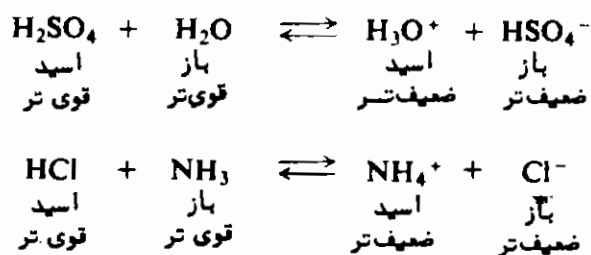
نمک حاصل حلالیت قابل ملاحظه‌ای را در این مواد نشان می‌دهد . (a) این اختلاف را چگونه توجیه می‌نمائید ؟ (b) چگونه می‌توان حلالیت را باز هم افزایش داد ؟

Acids and bases

۱ - ۲۳ اسیدها و بازها

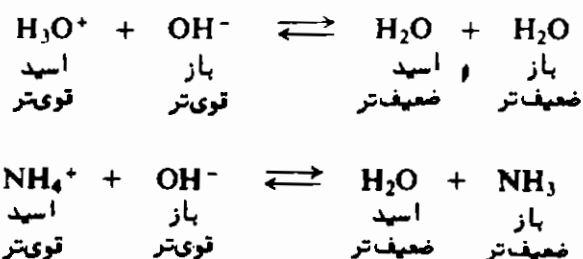
حال از خواص فیزیکی به خواص شیمیایی برگشته و بطور خلاصه قدرت اسیدی و بازی را که در فهم شیمی آلی اساسی هستند مورد بررسی قرار می‌دهیم .
 اصطلاحات اسید و باز بصورت‌های مختلف تعریف شده‌اند و هر کدام از این تعاریف در ارتباط با طریقه خاص توجیه خواص اسیدی و بازی است . توجه کردن به اسیدها و بازها بر طبق دو تا از این نقطه‌نظرها بسیار مفید است . به اقتضای مسأله مورد بحث ، بررسی یکی از این دو نظریه را انتخاب می‌نمائیم .

برطبق تعريف لوری - برونستد اسید ماده‌ای است که پروتون از دست می‌دهد و باز ترکیبی است که پروتون قبول می‌نماید. هنگامی که سولفوریک اسید در آب حل شود، اسید H_2SO_4 به باز H_2O یک پروتون (هسته هیدروژن) می‌دهد و در نتیجه اسید جدید H_3O^+ و باز جدید HSO_4^- ایجاد می‌گردد. هنگامی که هیدروژن کلرید با آمونیاک وارد واکنش می‌شود، اسید HCl یک پروتون به باز NH_3 داده و در نتیجه اسید جدید NH_4^+ و باز جدید Cl^- تشکیل می‌گردد.



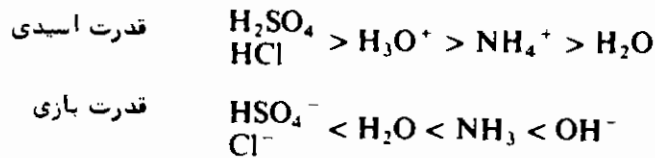
برطبق تعريف لوری - برونستد قدرت یک اسید بستگی به تعادل آن به از دست دادن پروتون و قدرت یک باز بستگی به تعادل آن به قبول پروتون دارد. سولفوریک اسید و هیدروژن کلرید اسیدهایی قوی هستند زیرا بسادگی پروتون از دست می‌دهند. به عکس یون بی سولفات، HSO_4^- و یون کلرید لزوماً بازهای ضعیفی هستند زیرا تعادل کمی به نگهداری پروتون‌ها دارند. در واکنش‌هایی که شرح آنها گذشت جهت تعادل بنفع تشکیل اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر می‌باشد.

چنانچه محلول آبی H_2SO_4 با محلول آبی $NaOH$ مخلوط شود، اسید H_3O^+ (یون هیدرونیوم) یک پروتون به باز OH^- داده و اسید و باز جدید H_2O تشکیل می‌گردد. هنگامی که محلول آبی NH_4Cl با محلول آبی $NaOH$ مخلوط گردد، اسید NH_4^+ (یون آمونیوم) به باز OH^- یک پروتون

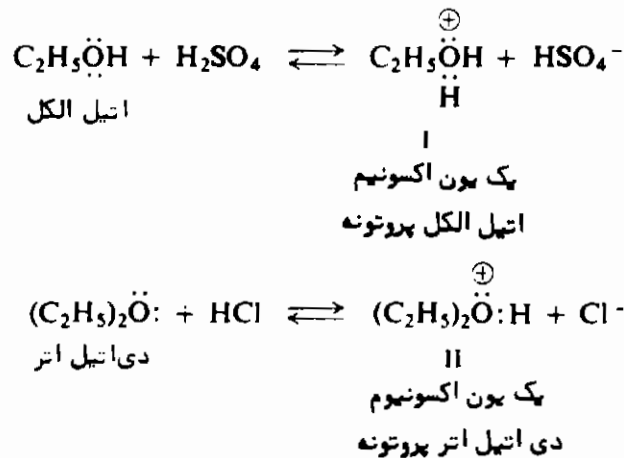


داده و در نتیجه اسید جدید H_2O و باز جدید NH_3 تشکیل می‌گردد. در هر مورد باز قوی، یون هیدروکسید، یک پروتون قبول کرده و به اسید ضعیف H_2O تبدیل می‌شود. چنانچه این اسیدها

را به ترتیب نشان داده شده مرتب نمائیم لزوماً بازهای مربوطه (مزدوج) آنها را نباید به ترتیبی عکس قرار داد.



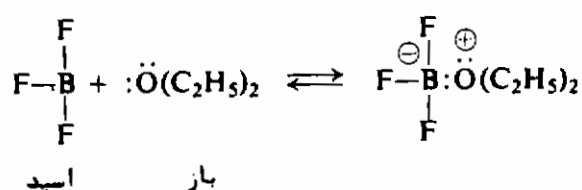
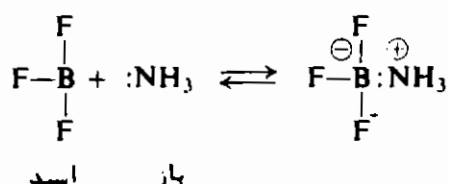
بسیاری از ترکیبات آلی، مثل آب، دارای اکسیژن بوده می‌توانند مانند باز عمل نموده و قبول پروتون نمایند؛ به عنوان مثال اتیل الکل و دی اتیل اتر ایجاد یون‌های اکسونیوم I و II را می‌نمایند. برای سهولت اغلب به ساختمان مثل I الکل پروتونه شده و به ساختمانی مثل II اتر پروتونه شده اطلاق می‌شود.



برطبق تعریف لوئیس^۱، یک باز ماده‌ای است که می‌تواند یک زوج الکترون برای ایجاد یک پیوند کووالانس مهیا سازد و یک اسید ماده‌ای است که می‌تواند این زوج الکترون را برای تشکیل پیوند کووالانس بگیرد. از این رو، اسیدپذیرنده یک زوج الکترون و بازدهنده یک زوج الکترون است. این تعریف، اساسی‌ترین و کلی‌ترین تعریف از مفهوم اسید و باز بوده و مفاهیم دیگر را نیز شامل می‌شود.

یک پروتون یک اسید است زیرا کمبود الکترونی داشته و برای کامل کردن لایه ظرفیتش به یک زوج الکترون نیازمند است. یون هیدروکسید، آمونیاک و آب باز هستند زیرا دارای زوج الکترون آماده برای اشتراک‌گذاشتن می‌باشند. در بور تری فلورید، BF_3 ، اتم بور فقط دارای شش الکترون در لایه خارجی خود است و از این رو برای کامل کردن لایه خود با هشت الکترون تمایل به قبول یک زوج دیگر دارد. بورتری فلورید یک اسید بوده و با بازهایی مانند

آمونیاک یا دی اتیل اتر ترکیب می شود. به همین دلیل آلومینیم کلرید، AlCl_3 ، یک اسید است. در استانیک کلرید، SnCl_4 ، قلع دارای یک لایه هشت تایی کامل است ولیکن می تواند یک زوج الکترون اضافی را بپذیرد (به عنوان مثال در SnCl_6^{2-}) و بنابراین این ترکیب نیز یک اسید می باشد.

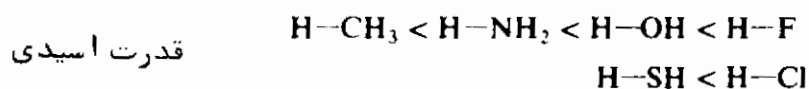


در این فرمولها بار منفی قراردادی روی بور نوشته می شود زیرا یک الکترون بیشتر از سهم بودن دریمی از زوج الکترون به اشتراک گذاشته بین نیتروژن و اکسیژن - مقدار موازنه شده بتوسط بار هسته ای دارد؛ به همین ترتیب بار مثبت قراردادی بر روی اکسیژن و نیتروژن قرار می گیرد.

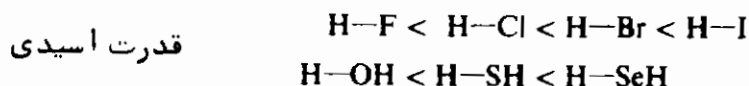
مفهوم قدرت اسیدی و قدرت بازی لوئیس در درک شیمی آلی حائز اهمیت است. برای این که روشن شود درباره این نوع اسید یا باز صحبت می کنیم، غالباً از اصطلاح اسید لوئیس (یا باز) یا گاهی اسید (یا باز) از نظر لوئیس، استفاده می نمایم.

خواص شیمیایی؛ مانند خواص فیزیکی به ساختمان مولکولی بستگی دارد. چه جنبه هایی از ساختمان مولکولی بیان می دارد که چه انتظاری می توان از قدرت اسیدی یا قدرت بازی آن داشت. کوشش می شود تا اکنون به این سوال به طریقی عمومی پاسخ دهیم، گرچه در آینده بارها به آن مراجعه خواهیم نمود.

از نظر لوری - برونستد یک مولکول برای اسیدی بودن باید حاوی هیدروژن باشد. درجه قدرت اسیدی به میزان وسیعی به نوع اتمی که هیدروژن را نگاه می دارد، و به خصوص به قابلیت اتم برای اسکان دادن زوج الکترونی که با خارج شدن یون هیدروژن بجا می ماند، بستگی دارد. توانایی در اسکان دادن زوج الکترون به نظر می رسد که به چند عامل بستگی داشته باشد. (a) الکترونگاتیوی اتم و (b) اندازه اتم. بنابراین در یک ردیف از جدول تناوبی قدرت اسیدی با افزایش الکترونگاتیوی، افزایش می یابد.



و در یک گروه، قدرت اسیدی با زیاد شدن اندازه، افزایش می یابد



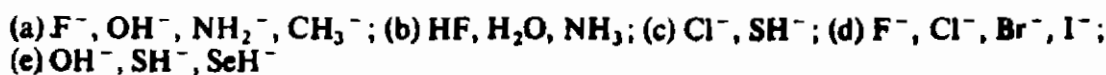
در میان ترکیبات آلی می توان قدرت اسیدی لوری - برونستد قابل ملاحظه ای را از آنها که دارای گروه های O-H و N-H و S-H هستند، انتظار داشت.

برای اینکه مولکولی از نظر لوئیس اسیدی باشد باید کمبود الکترونی داشته باشد؛ بخصوص باید در جستجوی اتمی باشیم که در لایه ظرفیت خود فقط شش الکترون داشته باشد.

مسئله ۱۱ - ۱ قدرت اسیدی نسبی (a) متیل الکل (CH_3OH) و متیل آمین (CH_3NH_2)؛ (b) متیل الکل (CH_3OH) و متان تیول (CH_3SH)؛ و (c) NH_4^+ ، H_3O^+ را مشخص نمائید.
مسئله ۱۲ - ۱ در هر زوج کدام ترکیب اسیدی قوی تر است: (a) H_3O^+ یا H_2O ؛ (b) NH_4^+ یا NH_3 ؛ (c) H_2S یا HS^- ؛ (d) H_2O یا OH^- ؛ (e) چه رابطه ای بین بار و قدرت اسیدی وجود دارد؟

از نظر لوری - برونستد یا لوئیس، مولکولی که دارای یک زوج الکترون آماده برای به اشتراک گذاشتن داشته باشد، یک باز است. وجود این الکترون های غیرمشترک عمدتاً به وسیله نوع اتمی که آنها را نگاهداری می نماید، الکترونگاتیوی، اندازه و بار آن، تعیین می شود. نقش این عوامل در این مورد الزاماً مغایر با آن چیزی است که در مورد اسیدها دیدیم، هرچاهتم بهتر زوج الکترون را اسکان دهد، آنها برای به اشتراک گذاردن کمتر در دسترس هستند.

مسئله ۱۳ - ۱ اعضاء هر گروه را به ترتیب قدرت بازی مرتب نمائید:



مسئله ۱۴ - ۱ قدرت بازی نسبی متیل فلورید (CH_3F)، متیل الکل (CH_3OH) و متیل آمین (CH_3NH_2) را پیشگویی نمائید.

مسئله ۱۵ - ۱ اعضاء هر گروه را به ترتیب قدرت بازی مرتب نمائید.



(d) چه رابطه ای بین بار و قدرت بازی وجود دارد؟

۲۴-۱ ایزومری

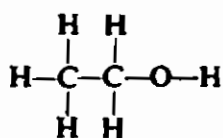
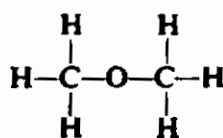
Isomerism

قبل از آنکه مطالعه منظم خود را از انواع مختلف ترکیبات آلی شروع نمایم ، اجازه بدهید به یک مفهوم دیگر که از اهمیت خاصی در روشن ساختن ساختمان مولکولی برخوردار است ، نظری بیانداریم. این مفهوم ، ایزومری است .

ترکیب اتیل الکل یک مایع است که در ۷۸ درجه سانتیگراد می جوشد . تجزیه آن (به وسیله روش هایی که بعداً" توصیف خواهد شد . بخش ۲۷ - ۲) نشان می دهد که این ترکیب دارای کربن ، هیدروژن و اکسیژن به نسبت های $2C:6H:1O$ است . اندازه گیری طیف جرمی آن نشان می دهد که وزن مولکولی این ترکیب ۴۶ است . از این رو فرمول مولکولی اتیل الکل باید C_2H_6O باشد . اتیل الکل ترکیبی کاملاً" فعال است . به عنوان مثال چنانچه قطعه ای از فلز سدیم در لوله آزمایش محتوی اتیل الکل انداخته شود ، حبابهایی به سرعت از لوله آزمایش خارج شده و فلز سدیم مصرف می شود . همچنین گاز هیدروژن متصاعد شده و ترکیبی با فرمول C_2H_5ONa باقی می ماند . اتیل الکل با هیدروید یک اسید وارد واکنش شده و در نتیجه ، آب و ترکیبی با فرمول C_2H_5I ایجاد می گردد .

ترکیب دی متیل اتر گازی است که در ۲۴ - درجه سانتیگراد می جوشد . بطور واضح ترکیب اخیر ترکیبی است متفاوت از اتیل الکل که نه تنها در خواص فیزیکی بلکه همچنین در خواص شیمیایی تفاوت دارد . این ترکیب با فلز سدیم مطلقاً" وارد واکنش نمی شود . مانند اتیل الکل با هیدروید یک اسید واکنش می دهد ولیکن ترکیبی با فرمول CH_3I حاصل می گردد . تجزیه دی متیل اتر نشان می دهد که شامل کربن ، هیدروژن و اکسیژن با همان نسبت های اتیل الکل یعنی $2C:6H:1O$ است . این ترکیب دارای همان وزن مولکولی اتیل الکل یعنی ۴۶ است . در نتیجه می توان فرمول ساختمانی C_2H_6O را برای آن در نظر گرفت .

در اینجا دو ترکیب اتیل الکل و متیل اتر با فرمول یکسان C_2H_6O داریم و واضح است که ترکیبات متفاوتی هستند . چگونه می توان وجود این دو ترکیب را توجیه نمود ؟ جواب این است که از نظر ساختمان مولکولی متفاوت هستند . اتیل الکل دارای ساختمان I و دی متیل اتر دارای ساختمان نشان داده شده II است . همان طور که بعداً" خواهیم دید اختلافات خواص فیزیکی و شیمیایی این دو ترکیب را می توان بر اساس اختلاف در ساختمان آنها توجیه کرد .

I
اتیل الکلII
دی متیل اتر

ترکیبات مختلف که دارای فرمول مولکولی یکسان باشند آیزومر نامیده می‌شوند (در یونانی ایزو به معنی مساوی و مر به معنی قسمت است). آنها دارای تعداد مساوی از اتمهای یکسان می‌باشند ولیکن اتمها به طرق مختلف به یکدیگر متصلند. آیزومرها ترکیباتی متفاوت زیرا دارای ساختمان‌های مولکولی متفاوتی می‌باشند.

این اختلاف در ساختمان مولکولی باعث اختلاف در خواص می‌شود. به علت همین اختلاف در خواص متوجه می‌شویم که با ترکیبات مختلفی مواجه هستیم. در بعضی از موارد اختلاف در ساختمان و ارایش رو اختلاف در خواص آنقدر زیاد است که آیزومرها را به خانواده‌های شیمیایی متفاوت نسبت می‌دهند. به عنوان مثال اسید الکل و دی منیل اتر. در موارد دیگر اختلاف ساختمانی آنقدر کم است که تنها بوسیله مدل‌های سه بعدی می‌توان آنها را توصیف نمود. انواع دیگر آیزومری بین این دو حد قرار می‌گیرند.

مسائل

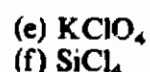
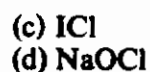
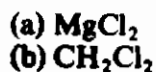
درباره حل مسائل

حل کردن مسائل به دو دلیل بخش ضروری از کار شماست: "اولاً" مطالعات شما را به جهتی صحیح هدایت نموده "ثانیاً" بعد از اینکه فصل ویژه‌ای را مطالعه نمودید، مشخص می‌نماید که به مقصود رسیده‌اید یا خیر.

شما باید همه مسائلی را که می‌توانید، حل کنید؛ برای مسائلی که خود قادر به حل کردن آنها نیستید باید کمک بگیرید. مسائل اول در هر قسمت ساده هستند ولیکن کمک به رسم فرمولها، نامگذاری ترکیبات و استفاده از واکنشهایی می‌نماید که حتی بهترین دانشجویان مورد نیازشان است. مسائل بعدی در هر قسمت از جمله مسائلی است که شیمیدانهای حرفه‌ای با آنها مواجه شده‌اند و این مسائل قادرند قدرت شما را در استفاده از مطالب یادگیری شده مشخص نمایند.

شما می‌توانید جوابهای خود را در مورد بسیاری از مسائل در بخش جوابها در انتهای کتاب و با استفاده از فهرست تطبیق نمائید.

۱ - کدامیک از ترکیبات زیر یونی و کدامیک غیر یونی هستند؟ ساختمان الکترونی ساده (بخش ۳-۱) هر یک را رسم کرده و فقط الکترونهای لایه ظرفیت را نشان دهید.



۲ - ساختمان الکترونی ساده (بخش ۳-۱) ترکیبات زیر را با فرض این که کاملاً

کووالانسی هستند رسم نمائید فرض کنید که هر اتم (البته غیر از هیدروژن) دارای هشت تایی کامل بوده و دو اتم قادرند پیش از یک جفت الکترون به اشتراک بگذارند .

- | | | | |
|---------------|--------------|-----------------|---------------|
| (a) N_2H_4 | (d) $COCl_2$ | (g) CO_3^{2-} | (j) CH_2O |
| (b) H_2SO_4 | (e) $HONO$ | (h) C_2H_4 | (k) CH_2O_2 |
| (c) HSO_4^- | (f) NO_2^- | (i) C_2H_2 | (l) C_3H_8 |

۳- چه شکلی را برای مولکول‌های زیر انتظار دارید ؟

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| (a) $(CH_3)_3B$ | (e) یون آمید NH_2^- |
| (b) CH_3^- آنیون متیل | (f) دی متیل اتر |
| (c) CH_3^+ کاتیون متیل | (g) یوفلوئوریت BF_4^- |
| (d) H_2S | (h) $(CH_3)_3N$ |

۴- در بسیاری از یون‌های کمپلکس به عنوان مثال $Co(NH_3)_6^{3+}$ پیوندهای به اتم مرکزی از شش اوربیتال هیبریدی مساوی (sp^3d^2 (or d^2sp^3) استفاده می‌کنند . بر اساس ماکزیمم جدایی اوربیتال‌ها ، چه شکل هندسی برای این کمپلکس پیش‌بینی می‌نمایید ؟

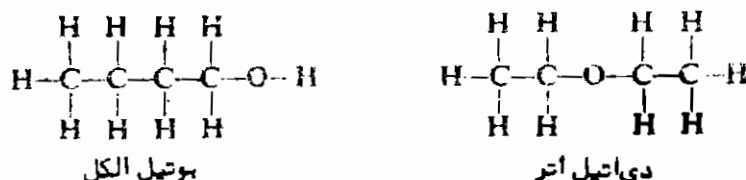
۵- جهت ممان دو قطبی را اگر وجود دارند ، برای هریک از ترکیبات زیر نشان دهید .

- | | | |
|-----------|----------------|--------------------|
| (a) HBr | (d) CH_2Cl_2 | (g) dimethyl ether |
| (b) ICl | (e) $CHCl_3$ | (h) $(CH_3)_3N$ |
| (c) I_2 | (f) CH_3OH | (i) CF_2Cl_2 |

۶- (a) اگرچه HCl ($1/27A$) مولکول بررگری از HF ($5/92A$) است ولی ممان دو قطبی کوچکتری ($1/03D$ در مقایسه با $1/75D$) دارد . برای این حقیقت چه توجیهی دارید ؟ (b) گشتاور دو قطبی CH_3F ، $1/847D$ و CD_3F ($1/858D$) (دوتریوم 2H) است در مقایسه با پیوند $C-H$ جهت دو قطبی $C-D$ چیست ؟

۷- اختلافات خواص لیتم استیل استونات (نقطه ذوب بالا ، غیر محول در کلروفرم) و برلیوم استیل استونات (نقطه ذوب 108° و نقطه جوش 270° ، محلول در کلروفرم) چه چیزی را در مورد ساختمان آنها پیشنهاد می‌کند ؟

۸- بوتیل الکل (نقطه جوش 118°) دارای نقطه جوش بالاتری نسبت به ایزومر دی اتیل اتر (نقطه جوش 35°) است لیکن هر دو ترکیب به یک نسبت (۸ گرم در ۱۰۰ گرم) آب حل می‌شوند .



۱۵- در تقطیر معمولی، یک مایع بداحل فلاسک تقطیر ریخته شده و در فشار حو با فشار کاهنس یا فنه حرارت داده می شود تا عمل تقطیر صورت پذیرد. در یک روش اصلاح شده که به تقطیر لحظه‌ای^۱ موسوم است مایع بداحل فلاسک تقطیر کم کم و با همان سرعتی که در حال تعطیر شدن است وارد می گردد، بنابراین همیشه مقدار کمی از مایع در طرف تقطیر وجود دارد. چه مزیتی این روش بر تقطیر معمولی دارد؟ و تحت چه شرایطی ممکن است بکار برده شود؟

۱- *flash distillation*,

فصل دوم

متان

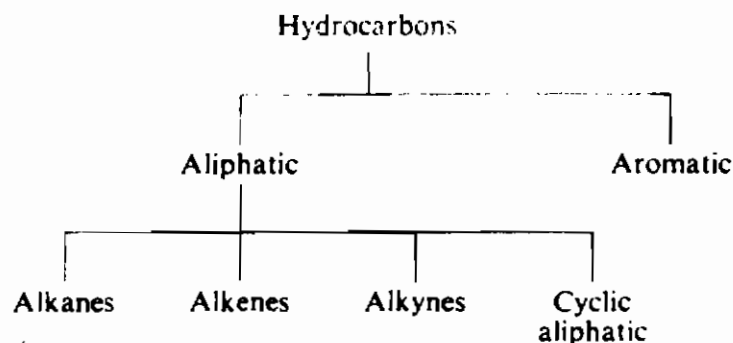
انرژی فعالیت

حالت گذرا

Hydrocarbons

۱-۲ هیدروکربن‌ها

بعضی از ترکیبات آلی فقط شامل دو عنصر، هیدروژن و کربن، هستند و بنابراین این به عنوان هیدروکربن شناخته می‌شوند. بسته به ساختمان، هیدروکربن‌ها به دو دسته اصلی، آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم می‌شوند. هیدروکربن‌های آلیفاتیک خود به گروه‌های وسیع‌تری تقسیم می‌شوند: آلکان‌ها، آلکن‌ها، آلکین‌ها و ترکیبات حلقوی مشابه (سبکو آلکان‌ها و غیره).

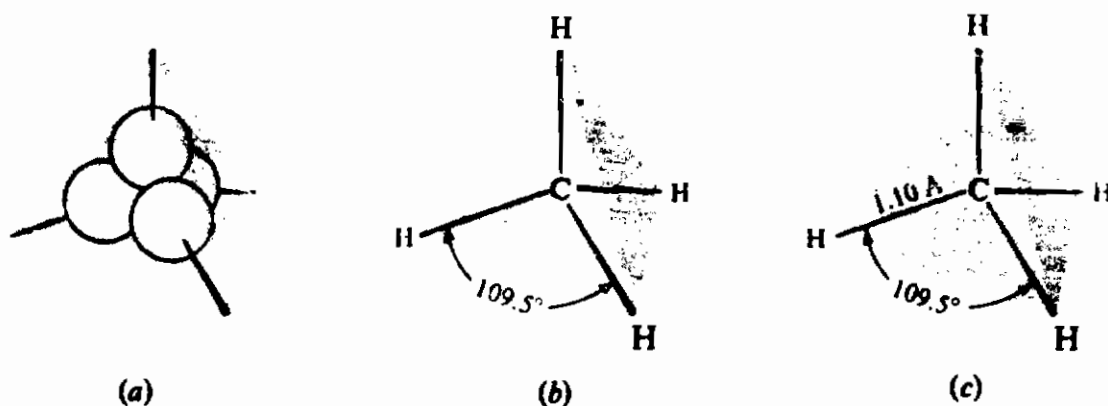


ساده‌ترین عضو خانواده آلکان‌ها و در واقع یکی از ساده‌ترین ترکیبات آلی متان، CH_4 است. ما متان را به طور مفصل مورد بررسی قرار خواهیم داد، زیرا تمام آنچه را که ما در مورد متان یاد می‌گیریم می‌توان با اختلافات کمی در مورد سایر آلکان‌ها نیز به کار برد.

Structure of methane

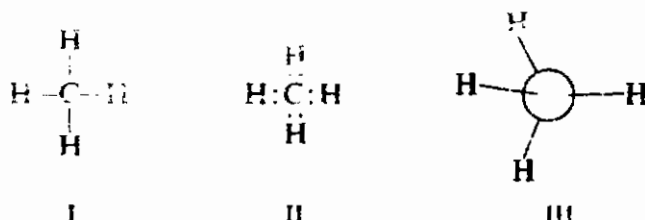
۲-۲ ساختمان متان

نشان طرری که در بخش قبلی توضیح داده شد (بخش ۱-۱)، هر یک از چهار اتم هیدروژن بوسیله یک پیوند کووالانسی به اتم کربن متصلند، که این عمل یا به اسراکنداشتن یک زوج الکترون انجام می شود. هنگامی که کربن به چهار اتم دیگر متصل شود، اوربیتال های پیوندی (اوربیتال های sp^3 که از همپوشانی یک اوربیتال s و سه اوربیتال p تشکیل می شوند) به گوشه های یک چهار وجهی هدایت می شوند (شکل ۱-۲ a). این آرایش چهار وجهی آرایشی است، که اجازه می دهد اوربیتال ها تا حد امکان از یکدیگر فاصله بگیرند. برای این که هر کدام از این اوربیتال ها بتوانند به نحو موثری با اوربیتال کروی s اتم هیدروژن همپوشانی نمایند و بنا بر این قوی ترین پیوند را به وجود آورند، هسته هر کدام از هیدروژن ها بایستی در گوشه این چهار وجهی قرار گیرد (شکل ۱-۲ b).



شکل ۱-۲ ملکول متان. (a) اوربیتال های چهار وجهی sp^3 . (b) شکل پیشنهادی : هسته های H برای حداکثر همپوشانی موضع گرفته اند (c) شکل و اندازه.

ساختمان چهار وجهی متان بوسیله پراش الکترونی (شکل ۱-۲ c) به اثبات رسیده است، و بدون هیچ ابهامی آرایش اتم ها را در چنین ملکول های ساده ای تایید می کند. بعداً برخی از شواهدی را که مدت ها قبل از شناخته شدن مکانیک کوانتومی یا پراش الکترونی، شیمی دانان را به قبول ساختمان چهار وجهی هدایت کرد مورد بررسی قرار خواهیم داد. ما به طور معمول هر زوج الکترون مشترک کربن - هیدروژن را در متان بوسیله یک خط تیره نشان می دهیم (I). برای توجه کامل به الکترون ها منفرد، گاهی یک زوج الکترون را بوسیله دو نقطه نشان می دهیم (II). نهایتاً هنگامی که خواهیم شکل واقعی ملکول را بررسی کنیم، از یک شکل ساده سه بعدی استفاده می کنیم (III).



Physical properties

۲-۳ خواص فیزیکی

همان طوری که در بخش قبلی (قسمت ۱۸ - ۱) بحث کردیم ، واحد ساختمانی این نوع ترکیبات غیر یونی اعم از این که جامد ، مایع یا گاز باشند ، ملکول است . به علت این که ملکول متان کاملاً " متقارن است قطبیت هر یک از پیوندهای منفرد کربن - هیدروژن یکدیگر را خنثی کرده ، در نتیجه خود ملکول غیر قطبی خواهد بود .

جاذبه بین چنین ملکولهای غیر قطبی ، به نیروهای واندروالسی محدود می شود . برای چنین ملکولهای کوچکی ، این نیروهای جاذبه بایستی در مقایسه با نیروهای فوق العاده قوی که مثلاً " بین یون سدیم و یون کلر وجود دارد ، بسیار کوچک باشند . غیر منتظره نخواهد بود که انرژی گرمایی بتواند به آسانی بر این نیروها غلبه کند ، در نتیجه ذوب و جوش در درجات حرارت خیلی پایین انجام می شوند . نقطه ذوب متان 183° - درجه و نقطه جوش آن $161/5^{\circ}$ - درجه می باشد (این مقادیر را با مقادیر مربوط به سدیم کلرید : نقطه ذوب 801° و نقطه جوش 1413° درجه مقایسه نمائید) . در نتیجه متان در درجه حرارت معمولی به صورت گاز است .

متان بی رنگ بوده و هنگامی که به حالت مایع در آید دانسیته کمتری از آب دارد ($sp\ 2\ 0/4$ سنگینی ویژه) در توافق با این قاعده که همجنس ، همجنس را حل می کند ، متان لزوماً انحلال کمی در آب دارد اما در مایعات آلی مثل بنزین ، اتر و الکل بسیار محلول است . متان از نظر خواص فیزیکی الکوئی برای اعضا دیگر خانواده آلکان است .

Source

۲-۴ منبع

متان محصول نهایی تلاشی شدن ناهوازی (" بدون هوا ") گیاهان یعنی شکستن بعضی از ملکولهای خیلی پیچیده می باشد . همچنین تشکیل دهنده قسمت اعظم (حدود ۹۷%) گاز طبیعی است . متان گاز آتشگیر خطرناک مآدن زغال سنگ است و به صورت حبابهای گاز از سطح مردابها خارج می شود .

از متان حاصر مورد نظر اند می توان آن را در اثر نطفیر جزء بجزء از دیگر اجزاء متشکله گاز طبیعی (اغلب از آلکان های دیگر) جدا کرد . البته قسمت اعظم آن بدون خالص سازی به عنوان سوخت مصرف می گردد .

بر طبق یک تئوری ، منشاء حیات مربوط به دورانی است که انمصر زمین اولیه از متان ، آب ، آمونیاک و هیدروژن تشکیل شده بود . انرژی - حاصل از تشعشع خورشید ، جرقه رعد و برق - این ملکول های ساده را به اجزاء فعال تبدیل نموده است (رادیکال های آزاد ، بخش ۱۲ - ۲) ؛ اجزاء با هم ترکیب شده و تشکیل ملکول های بزرگتری را داده اند که در نهایت به ترکیبات آلی فوق العاده پیچیده سازنده^۱ اورگانیزمهای زنده تبدیل گردیده اند . (شناسایی ملکول های آلی در سال های اخیر در فضا این اندیشه را بوجود آورده که " بذرهای آلی حیات می توانند در ابرهای بین ستاره ها وجود داشته باشند ") .

شواهد انجام این عمل در سال ۱۹۵۳ به وسیله^۲ برنده جایزه نوبل هرولد سی . پوری^۱ و شاگردش استانلی میلر^۲ در دانشگاه شیکاگو ارائه شد . آنها نشان دادند که در اثر جرقه الکتریکی می توان مخلوطی از متان ، آب ، آمونیاک و هیدروژن را به تعداد زیادی از ترکیبات آلی از جمله آمینواسیدها تبدیل نمود که واحدهای ساختمانی پروتئین ها " سازندگان حیات " (فصل ۳۵) هستند . (شاید مناسب باشد که بررسی شیمی آلی را از متان و تبدیل آن به رادیکال های آزاد شروع کنیم) .

متان از تجزیه نهایی اعضاء موجودات زنده ایجاد می شود و این ممکن است همان ماده ای باشد که در ابتدا آغازگر - طبق آخرین بررسی - تشکیل اعضاء موجود بوده است . . . زمین به زمین ، خاکستر به خاکستر ، غبار به غبار . . . "

Reactions

۵-۲ واکنش ها

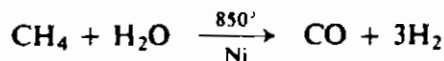
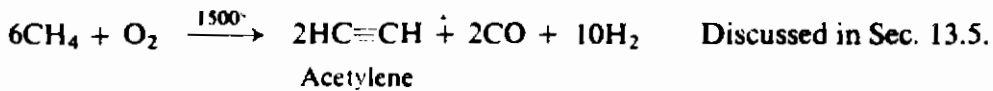
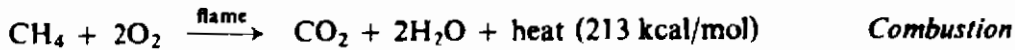
متان در خواص شیمیایی مانند خواص فیزیکی اش ، الکوبی برای خانواده آلکان ها است (قسمت ۱۸ - ۳) . نوعاً " فقط با مواد بسیار فعال - یا تحت شرایط بسیار مشکل ، همان طور که خواهید دید به یک نتیجه منتهی می شود . در این مقطع ، فقط اکسیداسیون آن را به وسیله^۳ اکسیژن ، هالوژن ها و یا حتی آب مورد بررسی قرار می دهیم .

۱- Harold C. Urey

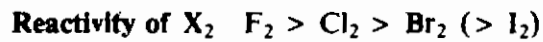
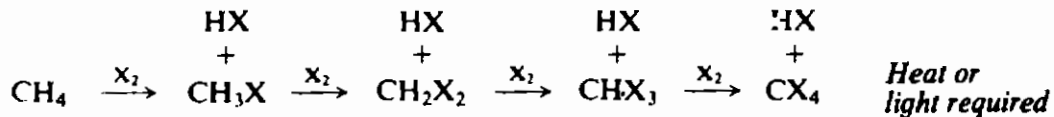
۲- Stanley Miller

REACTIONS OF METHANE

1. Oxidation



2. Halogenation



Unreactive



Oxidation. Heat of combustion

۶-۲ اکسیداسیون ، گرمای سوختن

سوختن و تبدیل کربن به کربن دی‌اکسید و آب از ویژگی‌های ترکیبات آلی است؛ تحت شرایط خاصی می‌توان از واکنش بالا برای اندازه‌گیری مقدار کربن و هیدروژن استفاده نمود. (بخش ۲۷-۲)

سوختن متان واکنش اصلی گاز طبیعی می‌باشد. نیازی نیست تا اهمیت این واکنش را در مناطقی که گاز طبیعی موجود است گوشزد کرد؛ محصولات مهم، دی‌اکسید کربن و آب نیستند بلکه گرما است.

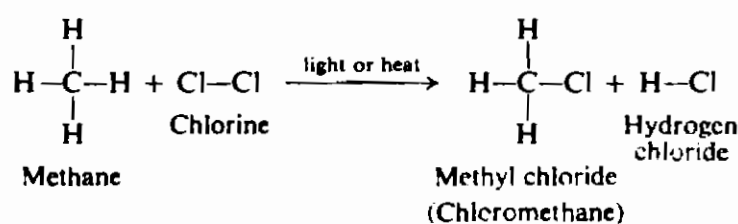
سوختن هیدروکربن‌ها تنها در درجات بالا امکان‌پذیر است، به‌عنوان مثال بوسیله شعله یا جرقه انجام می‌شود. به‌رحال وقتی که شروع شد، به اندازه کافی گرما برای بالا نگه داشتن درجه حرارت و در نتیجه ادامه سوختن ایجاد می‌گردد. مقدار حرارتی که از سوختن یک مول هیدروکربن به کربن دی‌اکسید و آب آزاد می‌شود، گرمای سوختن می‌نامند که مقدار آن برای متان ۲۱۳ کیلوکالری می‌باشد.

اکسیداسیون ناقص کنترل شده متان و واکنش کاتالیتیکی آن در درجه حرارت بالا با آب

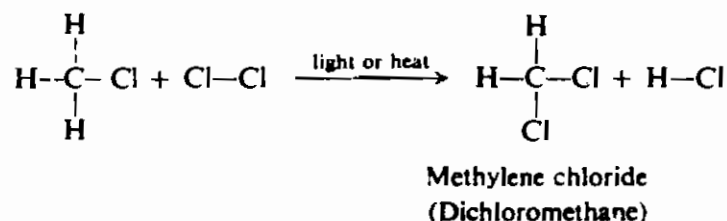
منبع بسیار مهمی برای تهیه محصولات غیر از گرما می باشد؛ به عنوان مثال هیدروژن برای تهیه آمونیاک، مخازنی از کربن مونوکسید، و هیدروژن برای تهیه متانول و الکل های دیگر؛ و استیلن (بخش ۵-۱۳). که خود ماده اولیه مهمی در تهیه بسیاری از ترکیبات آلی است. اکسیداسیون بوسیله هالوژن ها، اهمیت ویژه ای دارد - زیرا بیشتر از سایر واکنش های متان در باره آن اطلاعات داریم - و از این رو بررسی این واکنش ها موضوع مورد بحث در باقیمانده این فصل است.

۲-۷ کلریناسیون: یک واکنش جایگزینی Chlorination: a substitution reaction

تحت تاثیر نور ماوراء بنفش یا در درجه حرارتی بین ۲۵۰ - ۴۰۰ درجه مخلوطی از دو گاز، متان و کلر، به شدت ترکیب شده هیدروژن کلرید و ترکیبی به فرمول CH_3Cl ایجاد می شود. گفته می شود که بر روی متان کلریناسیون انجام شده و محصول بدست آمده CH_3Cl ، را کلرومتان یا متیل کلرید می نامیم (متیل = CH_3). کلریناسیون یک مثال خاص برای طبقه وسیعی از واکنش های شیمیایی است که به واکنش های جایگزینی موسومند. یک اتم کلر جانشین یک اتم هیدروژن متان می شود، اتم هیدروژنی که جابجا شده است با اتم کلر دوم ترکیب می گردد.

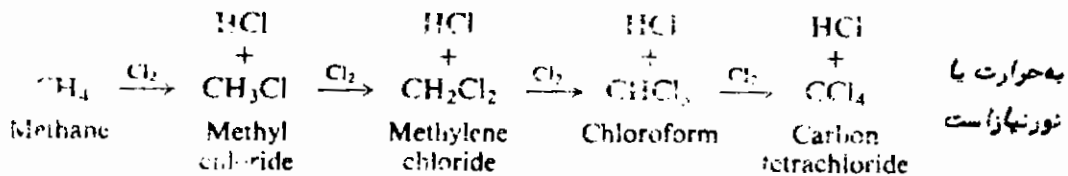


متیل کلرید خود ممکن است جایگزینی بیشتری را برای تشکیل مقدار بیشتری هیدروژن کلرید و ترکیب CH_2Cl_2 ، دی کلرومتان یا متیلن کلرید (متیلن = CH_2) متحمل شود.



به همین ترتیب ممکن است کلریناسیون ادامه یابد تا CHCl_3 ، تری کلرومتان یا کلرو فرم و CCl_4 ، تتراکلرومتان یا کربن تتراکلرید حاصل شود. کربن تتراکلرید به عنوان عامل

پتانسیل اشتعال بسیار کمتری را همچنین به عنوان روان کننده در برخی از مواد اطفاء حریق، متان برده می شود، اما امروزه توسط مواد دیگر جایگزین شده است.



Control of chlorination

۸ - ۲ کنترل کلریناسیون

کلریناسیون متان بسنه به این که در چند مرحله ای متوقف شود می تواند هر یک از چهار محصول بالا را بدهد. آیا می توانیم این واکنش را طوری کنترل نمائیم که محصول آلی اصلی متیل کلرید باشد؟ یعنی می توانیم واکنش را به مرحله اول مونو کلریناسیون محدود کنیم؟ در ابتدا ممکن است تصور شود - یک تصور ساده لوحانه - که برای انجام این منظور فقط باید

یک مول از کلر را با یک مول از متان وارد واکنش نمائیم، اما ببینیم با انجام این عمل چه پیش می آید. در شروع واکنش تنها متان برای ترکیب با کلر وجود دارد، در نتیجه فقط مرحله اول کلریناسیون انجام می شود. بهر حال از این واکنش متیل کلرید بدست می آید و بتدریج که واکنش پیش می رود، متان مصرف شده و متیل کلرید جای آن را می گیرد.

با افزایش مقدار، متیل کلرید، در کلریناسیون با متان رقابت می کند. در لحظه ای که غلظت متیل کلرید نسبت به متان افزایش می یابد، احتمال حمله کلر به متیل کلرید بیشتر از متان می شود و مرحله دوم واکنش کلریناسیون مهمتر از مرحله اول می گردد.

مقدار زیادی از متیلن کلرید تشکیل می شود، که به طریق مشابهی کلر شده و کلروفرم می دهد، و کلروفرم نیز به نوبه خود به کربن تتراکلرید مبدل می شود. در پایان کار هنگامی که محصولات را جداسازی کنیم، ملاحظه می شود که مخلوطی از چهار ترکیب کلر شده متان همراه با مقداری متان مصرف نشده وجود دارد.

مغذالک با به کاربردن مقدار اضافی از متان ممکن است واکنش را به نحوی تقریباً "کامل" در مرحله مونوکلریناسیون محدود کرد. در این صورت حتی در انتهای واکنش مقدار متان وارد عمل نشده بیش از متیل کلرید است و به عبارتی کلر بیشتر تعادل دارد به متان حمله کند تا به متیل کلرید، و بنابراین واکنش اصلی اولین مرحله کلریناسیون است.

به علت اختلاف زیاد در نقطه جوش آنها، جدا نمودن متان اضافی (نقطه جوش ۱۶۱/۵۰ - درجه) از متیل کلرید (نقطه جوش ۲۴ - درجه) به آسانی صورت می گیرد،

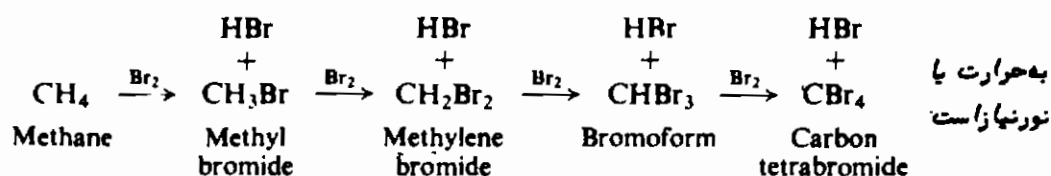
بدطوری که می‌توان متان را باره بار با مقدار کلر بیشتری مخلوط کرده و واکنش را انجام داد. در حالی که در هر دور، تبدیل متان به متیل کلرید کم است، ولی راندمان سیل کلرید براساس کلر مصرف شده کاملاً "بالا" است.

کاربرد مقدار اضافی از یک واکنش دهنده، برای یک شیمی‌دان آلی که مایل است واکنش را فقط به یکی از چند موضع واکنش‌پذیر منکول واکنش دهنده محدود نماید یک روش عمومی است.

۹-۲ واکنش با هالوژن‌های دیگر: هالوژناسیون

Reaction with other halogens: halogenation

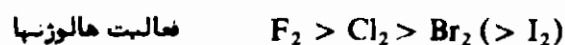
متان با برم در درجات حرارت بالا یا تحت تاثیر نور ماوراء بنفش واکنش داده و سرمو متان‌های مربوطه ایجاد می‌شوند: متیل برومید، متیلن برومید، برموفرم و کربن تترابرومید.



برومیناسیون سخت‌تر از کلریناسیون انجام می‌گیرد.

متان ابتدا "با ید وارد عمل نمی‌شود، با فلوئور با چنان سرعتی ترکیب می‌شود که واکنش حتی در تاریکی و دمای اتاق باید دقیقاً "کنترل شود: واکنش دهنده‌ها، با یک گاز بی‌اثر رقیق شده، و در فشار پایین با هم مخلوط می‌شوند.

بنابر این می‌توان فعالیت هالوژن‌ها را به صورت زیر مرتب نمود:



همین ترتیب فعالیت را می‌توان برای واکنش هالوژن‌ها با بقیه آلکان‌ها و در حقیقت با بسیاری از مواد آلی دیگر نوشت. پراکندگی فعالیت‌ها چنان زیاد است که تنها کلریناسیون و برمیناسیون با سرعتی پیش می‌روند که می‌توانند قابل استفاده باشند.

Relative reactivity

۱۰-۲ فعالیت نسبی

در ضمن مطالعه‌مان از شیمی آلی، همیشه به فعالیت‌های نسبی توجه داریم. مافعالیت:

واکنشگرهای مختلف را نسبت به یک ترکیب آلی و فعالیت مواد آلی مختلف را نسبت به یک واکنشگر یا حتی فعالیت‌های مراکز محلی یک مولکول آلی را، نسبت به یک واکنشگر مقایسه می‌کنیم.

بایستی توجه داشت، وقتی که فعالیت‌ها را مقایسه می‌کنیم سرعت واکنش‌ها را هم مقایسه می‌نمائیم. هنگامی که می‌گوئیم، کلر در مقابل متان فعالتر از برم است منظور این است که در شرایط یکسان (غلظت یکسان، درجه حرارت یکسان)، کلر، سریع‌تر از برم با متان وارد واکنش می‌شود. از نقطه نظر دیگر، منظور ما این است که اگر قرار باشد واکنش برم با همان سرعت کلر انجام شود، بایستی تحت شرایط دشوارتری (غلظت یا درجه حرارت بالاتر) انجام پذیرد. هنگامی که می‌گوییم متان وید ابداً "واکنش نمی‌دهند به این معنی است که این واکنش به اندازه‌ای کند است که قابل صرف‌نظر می‌باشد.

نه تنها ما مایلیم بدانیم که فعالیت‌های نسبی یعنی چه بلکه همچنین اگر ممکن باشد، مایلیم بدانیم چگونه می‌توان آنها را توجیه کرد. برای دانستن این که چه عواملی سبب می‌شوند که یک واکنش سریع‌تر از دیگری انجام شود، موضوع فعالیت‌های متفاوت هالوژن‌ها را سبب به سان به طور مشروح مورد بررسی قرار می‌دهیم. به هر حال قبل از این بررسی بایستی کمی بیشتر در مورد خود واکنش بدانیم.

۱۱-۲ مکانیسم واکنش

Reaction mechanisms

نه تنها مهم است که بدانیم در یک واکنش شیمیایی چه اتفاقی می‌افتد بلکه همچنین مهم است بدانیم واکنش چگونه انجام می‌شود، یعنی نه تنها حقایق را بشناسیم بلکه تئوری را هم بدانیم.

مثلاً "می‌دانیم که متان و کلر تحت ناشر نور یا حرارت به متیل کلرید و هیدروژن کلرید تبدیل می‌شوند. چگونه یک ملکول متان تبدیل به یک ملکول متیل کلرید می‌شود، آیا این تبدیل شامل بیش از یک مرحله است و اگر چنین است این مراحل کدامند؟ و نقش حرارت یا نور چیست؟

جواب به سئوالاتی از این قبیل یعنی، شرح تفصیلی مرحله به مرحله یک واکنش شیمیایی، مکانیسم نامیده می‌شود که با وجود این که یک فرضیه است ولی برای توجیه حقایق پیشنهاد می‌گردد. با کشف حقایق بیشتر، مکانیسم بایستی قادر به توجیه آنها هم باشد، و یا در آن مکانیسم تغییراتی داده شود به طوری که بتواند آنها را توجیه کند؛ حتی ممکن است لازم باشد یک مکانیسم را رد کرده و مکانیسم جدیدی را جایگزین آن نمود.

مشکل است که بگوییم یک مکانیسم هرگز به اثبات رسیده است. بهر حال، اگر یک مکانیسم به طور رضایت بخش حقایق گوناگونی را توجیه نماید، اگر پیشنهاداتی را بر پایه این مکانیسم ارائه دهیم و دریابیم که این پیشنهادات واقعیت دارند، اگر مکانیسم با مکانیسم واکنش‌های دیگر وابسته به آن تطبیق نماید، آنگاه می‌گوئیم که مکانیسم تایید شده است و می‌توان آن را بخشی از تئوری شیمی آلی محسوب نمود.

چرا به مکانیسم واکنش‌ها توجه داریم؟ به عنوان بخش مهمی از تئوری شیمی آلی، کمک می‌کند تا چهارچوبی را برای درک پدیده‌ها بسازیم. درک مکانیسم واکنش‌ها، به ما کمک می‌کند تا الگوی واکنش‌های آلی پیچیده و گیج‌کننده را بشناسیم. متوجه خواهیم شد، بسیاری از واکنش‌ها که ظاهراً "با هم ارتباطی ندارند با مکانیسم مشابه یا یکسانی انجام می‌گیرند، به نحوی که بیشتر آنچه را که تاکنون در باره یک واکنش آموخته‌ایم، می‌توان به طور مستقیم برای بسیاری از واکنش‌های جدید به کار برد.

با دانستن نحوه انجام واکنش، می‌توان در شرایط آزمایش تغییراتی داد - نه با آزمایش و خطا، بلکه به نحوی منطقی - تا بهره محصول مورد نظر زیاد گردد، یا حتی نحوه انجام واکنش کاملاً "عرض شود و محصول کاملاً متفاوتی بدهد، هر چه دانش ما در باره واکنش‌ها بیشتر شود، به همان نسبت توانایی ما در کنترل آنها بالا خواهد رفت.

۱۲-۲ مکانیسم کلریناسیون. رادیکال‌های آزاد

Mechanism of chlorination. Free radicals

بررسی مکانیسم کلریناسیون متان به طور مفصل‌تر حائز ارزش می‌باشد. برومیناسیون و کلریناسیون مکانیسم یکسانی دارند و آلکان‌ها این واکنش‌ها را شبیه به متان انجام می‌دهند. این واکنش‌ها حتی برای ترکیباتی که آلکان نیستند ولی دارای بخش‌هایی شبیه آلکان در ملکول خود می‌باشند، مشابه است. مکانیسم اکسیداسیون (سوختن) و سایر واکنش‌های آلکان‌ها نیز مشابه می‌باشد. مهمتر این که، این مکانیسم برخی از اصول کلی را که می‌توان در مورد بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به کار برد، تشریح می‌کند. نهایتاً با بررسی شواهدی که این مکانیسم را تایید می‌کند می‌توانیم یاد بگیریم که چگونه یک شیمیدان قادر به درک اتفاقات انجام شده در یک واکنش است.

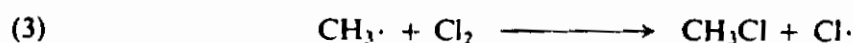
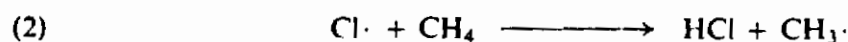
از جمله حقایقی که باید برای این منظور به حساب آیند، عبارتند از:

(a) متان و کلر در تاریکی و در دمای اتاق واکنش نمی‌دهند.

(b) با وجود این، واکنش به آسانی در تاریکی و در درجه حرارت بالاتر از ۲۵۰

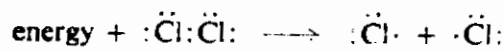
درجه یا

- (c) تحت تاثیر نور ماوراء بنفش و در درجه حرارت معمولی انجام می شود .
 (d) طول موج نوری که باعث کلریناسیون می شود ، همان طول موجی است که تفکیک ملکول های کلر را باعث می گردد .
 (e) وقتی که واکنش بوسیله نور انجام می شود به ازاء جذب هر فوتون نور بوسیله سیسمن تعداد زیادی (چندین هزار) ملکول متیل کلرید بدست می آید .
 (f) حضور مقدار کمی اکسیژن ، واکنش را برای مدتی کند کرده و سپس واکنش به طور معمول پیش می رود ؛ مدت این دوره بستگی به مقدار اکسیژن موجود دارد .
 (ما دلایل بیشتری را برای قبول این مکانیسم دربخش های ۲۱ - ۲۹ و ۴ - ملاحظه خواهیم کرد)
 مکانیسمی که این حقایق را به بهترین وجهی توجیه می نماید ، و نتیجتاً " مورد پذیرش عموم می باشد ، در معادله زیر نشان داده شده است :



then (2), (3), (2), (3), etc.

مرحله اول ، شامل شکستن ملکول به دو اتم کلر است . این عمل مانند شکستن هر پیوندی نیاز به انرژی ، انرژی تفکیک پیوند ، دارد ، می توان در جدول ۲ - ۱ (صفحه ۲۸) مقدار آن را که ۵۸ کیلوکالری بر مول است پیدا نمود . انرژی به صورت حرارت یا نور فراهم می گردد .

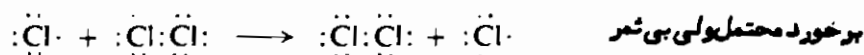


در ملکول کلر همولیز (بخش ۱۴ - ۱) صورت می گیرد . یعنی گسستگی پیوند کلر - کلر به طریق متقارن صورت می گیرد به طوری که هر اتم یک الکترون از زوج الکترونی که پیوند کووالانس را تشکیل می دهند نگاه می دارد . این الکترون فرد مانند سایر الکترون های جفت شده اتم کلر به صورت جفت شده نیست ؛ یعنی ، شریکی با اسپین مخالف ندارد (قسمت ۶ - ۱) . یک اتم یا گروهی از اتم ها که دارای الکترون فرد (جفت شده) باشد ، یک رادیکال آزاد نامیده می شود . در نوشتن علامت برای رادیکال آزاد معمولاً " از یک نقطه برای نشان دادن الکترون فرد استفاده می کنیم درست به همان صورتی که از علامت مثبت یا منفی

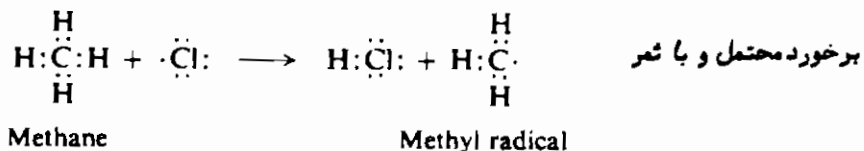
برای شان دادن یک یون استفاده می‌کنیم .

بعد از تشکیل اتم کلر، محتمل‌ترین عمل این اتم چیست؟ این رادیکال مانند سایر رادیکال‌های آزاد به علت تمایل به کسب یک الکترون اضافی برای کامل کردن هشتایی خود، فوق‌العاده واکنش‌پذیر است؛ از نقطه نظر دیگر، به هر اتم در طی گسستن ملکول کلر انرژی داده شده است و این ذره پرانرژی تمایل ریادی به از دست دادن انرژی از طریق تشکیل یک پیوند شیمیایی جدید دارد .

برای تشکیل یک پیوند شیمیایی جدید، یعنی، انجام واکنش، اتم کلر باید با برخی از اتم‌ها یا ملکول‌های دیگر برخورد نماید، محتمل‌ترین برخورد آن با کدام اتم خواهد بود؟ واضح است که به احتمال زیاد با ذراتی برخورد می‌کند که بالابرس‌علظب رادر محیط دارند یعنی: ملکول‌های کلر و مولکول‌های مان، احتمال برخورد دو اتم کلر به یکدیگر خیلی کم است زیرا تعداد این ذرات واکنش‌پذیر در محیط خیلی کم بوده و عمر کوتاهی دارند. از برخورد احتمالی اتم کلر یا ملکول آن، چیزی بدست نمی‌آید؛ این واکنش ممکن است انجام شود، اما نتیجه آن فقط ماده‌ای یک اتم کلر با یک اتم دیگر آن می‌باشد .

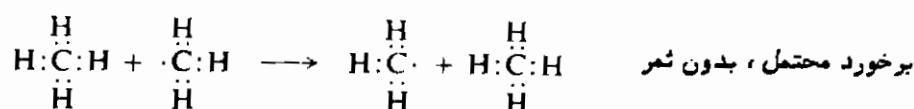


برخورد یک اتم کلر با یک ملکول متان هم محتمل و هم با ثمر است . اتم کلر یک اتم هیدروژن را با یک الکترون برای تشکیل مولکول هیدروژن کلرید، جدا می‌سازد:

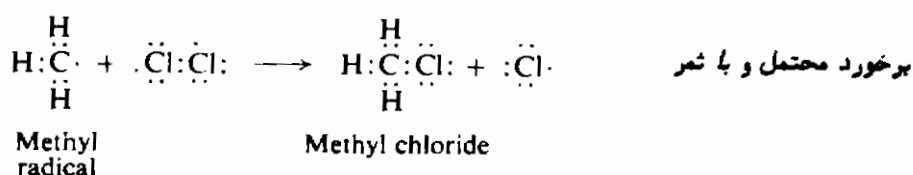


حال گروه متیل با یک الکترون فرد، یا غیر جفت شده بجای می‌ماند؛ اتم کربن فقط دارای هفت الکترون در فشر طرفیت خود می‌باشد، یک رادیکال آزاد، اتم کلر، مصرف شده و بجای آن یک رادیکال جدید، رادیکال متیل CH_3 ایجاد شده است. این مرحله، مرحله (۲) در مکانیسم است .

حال، محتمل‌ترین عمل رادیکال متیل چیست؟ این رادیکال نیز مانند اتم کلر فوق‌العاده واکنش‌پذیر است و به همان دلیل، تمایل به کامل کردن هشتایی خود و از دست دادن انرژی بوسیله تشکیل پیوند جدید دارد. مجدداً احتمال برخورد با ملکول‌های کلر و مولکول‌های متان وجود دارد اما نه برخورد با اتم‌های کلر و رادیکال‌های متیل که در محیط نادر هستند. اما برخورد با ملکول متان هم حداکثر منجر به مبادله یک رادیکال متیل با دیگری می‌شود .

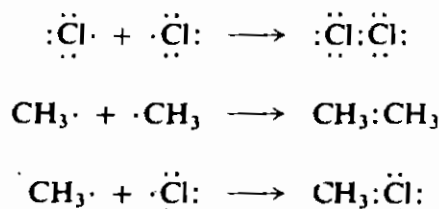


بنابر این برخورد یک رادیکال متیل با یک ملکول کلر یک برخورد مهم است. رادیکال متیل یک اتم کلر را همراه با یکی از الکترون‌های پیوندی به منظور ایجاد ملکول متیل کلرید، جدا می‌سازد:



محصول دیگر یک اتم کلر است. این، مرحله، مرحله (۳) در مکانیسم است. در اینجا دوباره مصرف شدن یک ذره واکنش‌پذیر همراه با تشکیل ذره فعال دیگری است. اتم کلر جدید برای تشکیل یک رادیکال متیل به متان حمله می‌نماید، و این رادیکال نیز به ملکول کلر برای تشکیل اتم کلر حمله می‌کند، و این مراحل مرتب تکرار می‌شوند. در هر مرحله نه تنها ذره واکنش‌پذیر جدیدی ایجاد می‌شود بلکه یک ملکول از محصول نیز حاصل می‌گردد. متیل کلرید یا هیدروژن کلرید.

به هر حال این عمل نمی‌تواند تا بی‌نهایت ادامه یابد. همان طوری که قبلاً دیدیم اتحاد دو ذره نسبتاً نادر با عمر کوتاه محتمل نیست؛ ولی هر چند گاهی اتفاق می‌افتد و هنگامی که انجام شد، این دوره از واکنش متوقف می‌شود. یعنی ذرات واکنش‌پذیر مصرف شده ولی دیگر تولید نمی‌گردند.

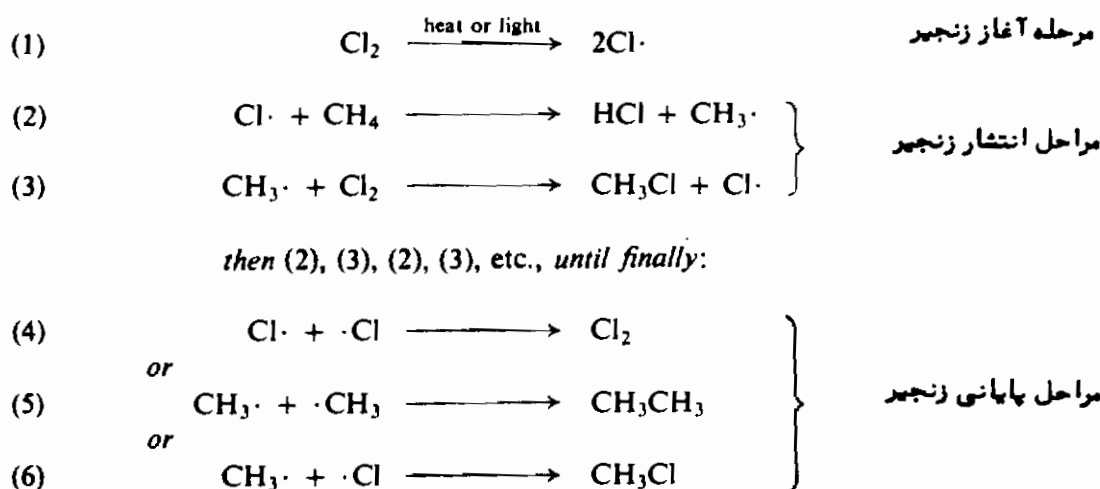


واضح است که چگونه این مکانیسم حقایق (a)، (b)، (c)، (d)، (e)، (f) را توجیه می‌نماید: نور یا حرارت برای گسیستن ملکول کلر و تشکیل اتم‌های کلر اولیه مورد لزوم است؛ وقتی که اتم کلر تشکیل شد، هر اتم ممکن است نهایتاً "سبب تشکیل تعداد زیادی از ملکول‌های متیل کلرید شود."

Chain reactions

۱۳ - ۲. واکنش‌های زنجیری

کلریناسیون متان مثالی از یک واکنش زنجیری است. یک واکنش زنجیری شامل یک سری مراحل است که در هر یک از آنها ماده واکنش‌پذیری ایجاد می‌شود که باعث انجام مرحله بعدی می‌گردد. اگر چه واکنش‌های زنجیری در جزئیات با یکدیگر تفاوت دارند ولی در بعضی از خصوصیات اصلی با یکدیگر مشترکند.



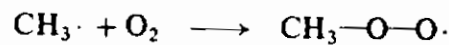
اولین مرحله در واکنش‌های زنجیری، مرحله آغاز زنجیر است که در طی آن انرژی جذب شده و یک ذره واکنش‌پذیر ایجاد می‌گردد؛ در این واکنش، کلر به دو اتم گسسته می‌شود (مرحله ۱).

مراحل انتشار زنجیر شامل یک یا چند مرحله است. در هر یک از این مراحل یک ذره واکنش‌پذیر مصرف شده و ذره واکنش‌پذیر دیگری ایجاد می‌گردد؛ این مراحل شامل واکنش اتم‌های کلر با متان (مرحله ۲) و رادیکال‌های متیل با کلر (مرحله ۳) است. بالاخره مراحل پایانی زنجیر فرا می‌رسند، که در آنها ذرات فعال مصرف شده، لیکن ایجاد نمی‌شوند؛ در کلریناسیون متان مرحله پایانی زنجیر شامل اتحاد دو ذره فعال یا بدام افتادن یکی از آنها در جداره ظرف واکنش است.

تحت یک سری شرایط، در حدود ۱۰۰۰۰۰ مولکول متیل کلرید بازا جذب هر کوانتوم (فوتون) نور تشکیل می‌گردد. هر فوتون یک مولکول کلر را به دو اتم کلر تقسیم می‌نماید و هر کدام از آنها یک زنجیر را شروع می‌کنند. به طور میانگین، هر زنجیر شامل ۵۰۰۰ تکرار سیکل انتشار زنجیر، قبل از خاتمه است.

Inhibitors**۱۴ - ۲ بازدارنده‌ها**

بالاخره چگونه مکانیسم کلریناسیون می‌تواند این پدیده (f) را توجیه نماید که مقدار کمی از اکسیژن واکنش را برای مدت زمانی که بستگی به مقدار اکسیژن دارد، کند می‌کند، و از آن پس واکنش دوباره به‌طور معمولی پیش می‌رود؟
اعتقاد بر این است که، اکسیژن با رادیکال متیل برای ایجاد یک رادیکال آزاد جدید وارد عمل می‌شود:

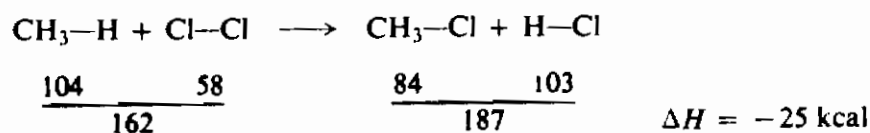


رادیکال $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ باید واکنش‌پذیری کمتری از رادیکال متیل داشته باشد، و برای ادامه زنجیر کار چندانی نمی‌تواند انجام دهد. یک ملکول اکسیژن با پیوستن به یک رادیکال متیل باعث شکستن یک زنجیر شده، در نتیجه از تشکیل هزاران ملکول متیل کلرید ممانعت می‌کند؛ البته این امر واکنش را فوق‌العاده کند می‌کند. پس از آن که همه ملکول‌های اکسیژن با رادیکال‌های متیل ترکیب شد واکنش با سرعت معمولی پیش می‌رود.
ماده‌ای که حتی در غلظت‌های کم باعث کندشدن یا توقف واکنش شود بازدارنده نامیده می‌شود. مدت زمانی که این بازداری ادامه دارد و پس از آن واکنش به‌طور معمولی پیش می‌رود، دوره بازداری خوانده می‌شود. بازداری در اثر اضافه کردن مقدار نسبتاً کمی از یک ماده، از خصوصیات هر نوع واکنش زنجیری است و غالباً یکی از سررشته‌هایی است که در بدو امر ما را راهنمایی می‌نماید تا حدس بزنیم که با یک واکنش زنجیری سروکار داریم. مهم این که تعداد کمی از ملکول‌ها از واکنش تعداد زیادی از مولکول‌ها جلوگیری می‌کنند. مشکل است ببینیم که، به چه صورت دیگری تعداد کمی از مولکول‌ها از واکنش تعداد زیادی از مولکول‌ها جلوگیری می‌کنند. (درآینده با موارد زیادی برخورد خواهیم داشت که در آنها از اکسیژن برای ممانعت از پیشرفت واکنش‌های رادیکالی آزاد استفاده می‌شود).

Heat of reaction**۲۵ - ۲ گرمای واکنش**

در بررسی کلریناسیون متان توجه ما بیشتر به اتم‌ها و ملکول‌ها و چگونگی تغییرات در آنها معطوف بوده است. به هر حال مثل هر واکنشی، در نظر گرفتن تغییرات انرژی مهم است، زیرا این تغییرات تا حد زیادی تعیین می‌کند که آیا اصلاً " واکنش صورت می‌گیرد و یا این که واکنش با چه سرعتی انجام می‌شود.

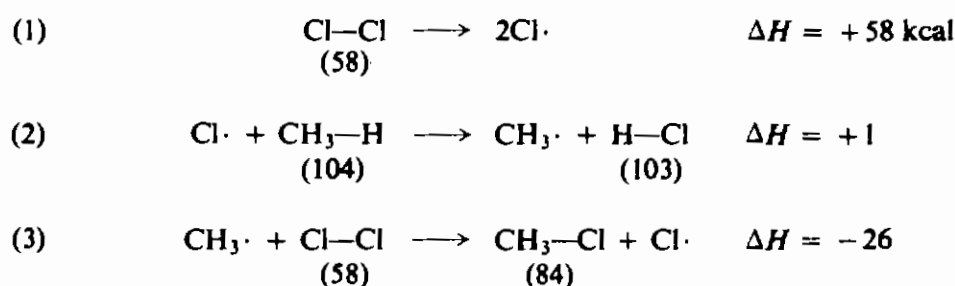
با به کار بردن مقادیر انرژی تفکیک جور پیوندها (جدول ۲ - ۱ صفحه) می‌توانیم تغییرات انرژی را که در بسیاری از واکنش‌ها انجام می‌شوند محاسبه نمائیم . در تبدیل متان به متیل کلرید که دو پیوند $\text{CH}_3\text{-H}$ ، Cl-Cl شکسته می‌شوند به اندازه $58 + 104$ یا در مجموع ۱۶۲ کیلوکالری برمول انرژی مصرف می‌شود . در همان زمان دو پیوند جدید ایجاد می‌شوند $\text{CH}_3\text{-Cl}$ و H-Cl که $103 + 84$ یا در مجموع ۱۸۷ کیلوکالری برمول انرژی آزاد می‌کنند . در نتیجه بازه تبدیل هر مول متان به متیل کلرید ۲۵ کیلوکالری گرما آزاد می‌شود ؛ در نتیجه می‌گوییم که واکنش گرمازا است . (باید توجه داشته باشید که این محاسبه ربطی به دانستن مکانیسم واکنش ندارد) .



هنگامی که گرما آزاد شد، گنجایش گرمایی (آنتالپی) ، H ، خود مولکول‌ها بایستی کاهش یابد ؛ به این علت ، تغییر در گنجایش گرمایی ، ΔH ، را با علامت منفی نشان می‌دهند . در یک واکنش گرماگیر ، گرما جذب می‌شود و افزایش در گنجایش گرمایی مولکول‌ها را با ΔH مثبت نشان می‌دهند () .

مساله ۱ - ۲ ΔH مربوط به واکنش متان را با : (a) برم (b) ید (c) فلوئور محاسبه کنید .

مقدار ۲۵ کیلوکالری ΔH خالص واکنش کلی است . تصویر مفیدتر واکنش را می‌توان با محاسبه ΔH مراحل مجزا به صورت زیر نشان داد .



به خوبی واضح است که چرا واکنش فوق با وجود این که گرمازا است فقط در درجه حرارت بالا (در غیاب نور) صورت می‌گیرد . مرحله آغاز زنجیر که بدون آن انجام واکنش ممکن نیست به شدت گرماگیر است و فقط در درجه حرارت بالا (با سرعت مناسب) انجام می‌شود . به محض تشکیل اتم‌های کلر ، دو مرحله انتشار زنجیر فقط یکی از آنها کمی گرماگیر و دیگری گرمازا است - قبل از خاتمه زنجیر صورت می‌گیرند . گسستگی دشوار مولکول کلر ، سدی است که باید

قبل از مراحل ساده تر واکنش بر آن فائق آمد.

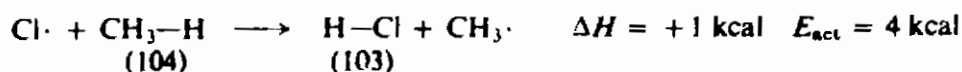
مساله ۲-۲ ΔH مراحل واکنش متان را با: (a) برم (b) ید (c) فلوئور محاسبه کنید.

تا اینجا فرض کرده ایم که واکنش های گرمازا به سهولت پیش می روند، یعنی، در درجات حرارت معمولی تا اندازه قابل قبولی سریع هستند، در صورتی که واکنش های گرماگیر به سختی پیش می روند، یعنی، بجز در درجات خیلی بالا به کندی پیش می روند. این ارتباط فرضی بین ΔH و سرعت واکنش یک قاعده مفید برای وقتی است که اطلاعات دیگری در دسترس نباشند، به هر حال این یک رابطه حتمی نیست و برای این قاعده استثنائات زیادی وجود دارند. بسا این در دنباله بحث، کمیت دیگری از انرژی، انرژی فعالیت، را مورد بررسی قرار می دهیم که به صورت واقعی تری به سرعت واکنش مربوط است.

Energy of activation

۱۶-۲ انرژی فعالیت

برای این که دریابیم در طول واکنش چه چیزی واقعا اتفاق می افتد، به مثال ویژه ای که شامل حمله اتم به متان است بیشتر توجه می نماییم:



این واکنش نسبتاً ساده است، در فاز گازی انجام می شود و چون حلال حضور ندارد لذا فاقد پیچیدگی های مربوط به حضور حلال است و شامل برهم کنش اتم، کلر، و ساده ترین ملکول آلی است. با وجود این، می توان از آن اصولی را فرا گرفت که در هر واکنشی کاربرد دارد.

در صورت انجام واکنش دقیقاً چه اتفاق می افتد؟ قبل از هر چیز بین یک اتم کلر و یک ملکول متان باید برخورد صورت گیرد. از آنجا که نیروهای شیمیایی دامنه فوق العاده کوتاهی دارند، پیوند هیدروژن-کلر فقط زمانی تشکیل می شود که اتم ها با یکدیگر تماس نزدیک پیدا می کنند.

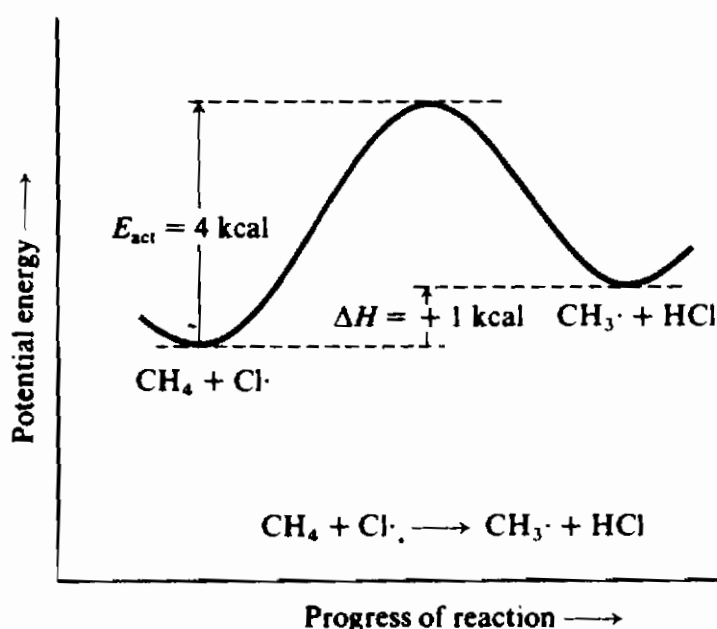
علاوه بر آن برای این که عمل موثر باشد، بایستی برخورد حد/قلی از انرژی را تامین کند. تشکیل پیوند H-Cl ۱۰۳ کیلوکالری بر مول انرژی آزاد می کند؛ شکستن پیوند CH₃-H به ۱۰۴ کیلوکالری بر مول انرژی نیاز دارد. ممکن است تصور شود که برای انجام واکنش فقط یک کیلوکالری بر مول انرژی اضافی لازم است؛ اما چنین نیست. ظاهراً شکستن و تشکیل

۱۷-۲ پیشرفت واکنش: تغییرات انرژی

این ارتباطات انرژی را می‌توان به طور واضح‌تری در نمودارهایی نظیر شکل‌های ۲-۲ و ۲-۳ دید. پیشرفت واکنش بوسیله حرکت افقی از واکنش‌دهنده‌ها در طرف چپ به محصولات در طرف راست نشان داده شده است. انرژی پتانسیل (یعنی تمام انرژی بجز جنبشی) در هر مرحله‌ای از واکنش بوسیله ارتفاع منحنی مشخص شده است.

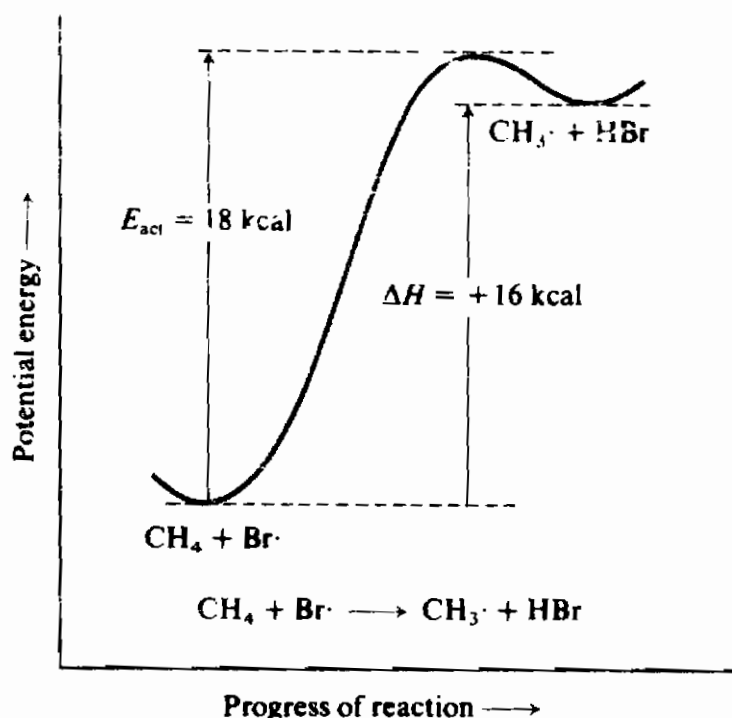
حال اجازه بدهید که پیشرفت واکنش را در شکل ۲-۲ تعقیب نمائیم. از دره انرژی پتانسیل، با یک ملکول متان و یک اتم کلر شروع می‌کنیم. این ذرات در حال حرکتند و در نتیجه علاوه بر انرژی پتانسیل دارای انرژی جنبشی نیز می‌باشند. مقدار دقیق انرژی جنبشی از یک ذره به ذره دیگر فرق می‌کند، زیرا برخی از آنها سریع‌تر از دیگران حرکت می‌کنند. در اثر برخورد، انرژی جنبشی به انرژی پتانسیل تبدیل می‌شود. با افزایش انرژی پتانسیل، واکنش شروع شده و به تپه انرژی صعود می‌کند. اگر به اندازه کافی انرژی جنبشی تبدیل به انرژی پتانسیل شود به قله تپه رسیده و شروع به پایین آمدن از طرف دیگر می‌نماید.

در ضمن نزول، انرژی پتانسیل به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود تا به سطح انرژی محصولات برسد. انرژی پتانسیل محصولات کمی بیشتر از انرژی پتانسیل واکنش‌دهنده‌ها می‌باشد، در نتیجه دره‌ای که بدست می‌آید کمی بالاتر از دره‌ای است که از آن شروع نمودیم. با این افزایش انرژی پتانسیل، بایستی به همان نسبت انرژی جنبشی کاهش یابد، ذرات جدید جدا می‌شوند



شکل ۲-۲ تغییرات انرژی پتانسیل در همین پیشرفت واکنش: واکنش اتمهای متان - کلر

و از آنجا که آهسته‌تر از ذراتی حرکت می‌کنند که از آنها تشکیل شده‌اند، افتی در درجه حرارت مشاهده می‌شود؛ گرما از اطراف گرفته می‌شود.



شکل ۲-۳ تغییرات انرژی پتانسیل در حین پیشرفت واکنش: واکنش اتمهای متان - برم

واکنش برم که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است بایستی از تپه مرتفع‌تری بگذرد و در انتها به دره خیلی بالاتری ختم شود. افزایش انرژی پتانسیل - و کاهش انرژی جنبشی به همان نسبت خیلی بیشتر از واکنش کلر است و حرارت بیشتری از محیط گرفته می‌شود.

یک واکنش گرمازا تقریباً "مسیر مشابهی را طی می‌نماید." (مثلاً "عکس واکنش برم را در نظر می‌گیریم؛ یعنی آن را از راست به چپ در شکل ۲-۳ ملاحظه می‌کنیم). به هر حال در این مورد محصولات، انرژی پتانسیل کمتری از واکنش‌دهنده‌ها دارند به طوری که به دره پایین‌تری از محل شروع می‌رسیم. از آنجا که در این نوع واکنش انرژی جنبشی جدید بیشتر از انرژی ذرات بوجود آورنده خود است و چون سریع‌تر حرکت می‌کنند، لذا ازدیادی در درجه حرارت مشاهده می‌شود. بنابراین حرارت به محیط داده می‌شود.

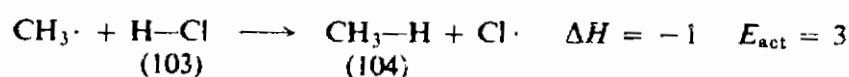
در هر واکنشی، برخوردهای زیادی وجود دارند که انرژی خیلی کمتری از انرژی لازم برای رسیدن به قله تپه را فراهم می‌سازند. این برخوردها بی‌نتیجه بوده و به دره اولیه برمی‌گردند. تعداد زیادی از برخوردها نیز انرژی کافی فراهم می‌کنند ولی برخوردها زمانی صورت می‌گیرند که مولکول‌ها جهت‌گیری مناسبی ندارند. بنابراین، از تپه انرژی بالا

می‌رویم ولی در مسیر صحیح نیستیم؛ ممکن است تا ارتفاع زیادی بالا رویم ولی مسیری که منتهی به دره بعدی گردد را نیابیم.

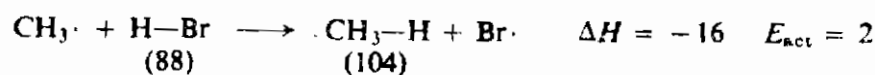
اختلاف سطح بین دو دره ΔH و اختلاف سطح بین دره^۶ واکنش دهنده و قله تپه E_{act} می‌باشد. فقط این اختلافات مورد نظر ما هستند نه ارتفاع مطلق در هر مرحله‌ای از واکنش ما حتی سطوح نسبی دره‌های واکنش دهنده‌ها را در واکنش با کلر و برم مورد توجه قرار نمی‌دهیم. فقط لازم است که بدانیم در واکنش کلر، از تپه‌ای به ارتفاع ۴ کیلوکالری بر مول بالا رفته و به دره‌ای که یک کیلوکالری بر مول بالاتر از نقطه^۶ شروع است می‌رسیم، و در واکنش برم، از تپه‌ای به ارتفاع ۱۸ کیلوکالری بر مول بالا رفته و به دره‌ای که ۱۶ کیلوکالری بر مول بالاتر از نقطه^۶ شروع است می‌رسیم.

همان طوری که خواهیم دید ارتفاع تپه، E_{act} ، است که سرعت واکنش را تعیین می‌کند، نه اختلاف سطح دو دره، ΔH . برای رفتن به دره^۶ پایین‌تر، تپه ممکن است خیلی بالا باشد، اما نمی‌تواند خیلی پایین هم باشد یا حتی صاف باشد. به هر حال در صعود به دره^۶ بالاتر، تپه نمی‌تواند پایین‌تر از دره‌ای باشد که به طرف آن می‌رویم؛ یعنی می‌توان گفت، در یک واکنش گرماگیر E_{act} حداقل باید به اندازه ΔH باشد.

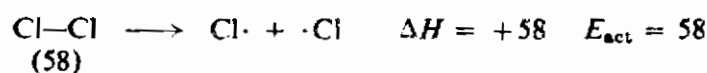
یک نمودار انرژی از نوعی که در شکل‌های ۲-۲ و ۲-۳ نشان داده شده است فوق‌العاده مفید است زیرا نه تنها درباره^۶ واکنش مورد نظر بلکه درباره^۶ واکنش برگشت نیز، اطلاعاتی می‌دهد. به عنوان مثال، چنانچه از طرف راست به طرف چپ در شکل ۲-۲ حرکت کنیم، مشاهده می‌کنیم که واکنش



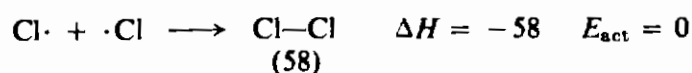
دارای انرژی فعالیتی برابر ۳ کیلوکالری بر مول است، زیرا در این حالت از دره بالاتری به طرف تپه صعود می‌نمائیم. البته این یک واکنش گرمازا با ΔH برابر ۱- کیلوکالری می‌باشد. به همین طریق در شکل ۲-۳ مشاهده می‌کنیم که واکنش



دارای انرژی فعالیتی برابر ۲ کیلوکالری بر مول می‌باشد و با ΔH برابر ۱۶- کیلوکالری گرمازا است، (توجه کنید، هر دو واکنش اخیر دارای انرژی فعالیت می‌باشند، گرچه گرمازا هستند) واکنش‌هایی مانند گسستن کلر به دو اتم در طبقه خاصی قرار می‌گیرند:

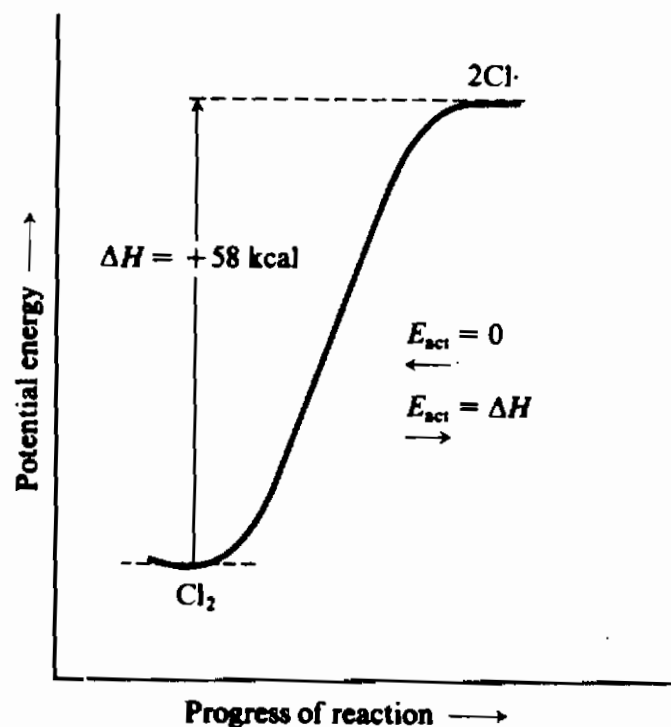


یک پیوند شکسته می شود ولی پیوند دیگری تشکیل نمی شود. واکنش برگشت، اتحاد اتم های کلر، شامل شکستن پیوند نبوده و بنابراین انتظار می رود که به سهولت و در حقیقت بدون



هیچ انرژی فعالیتی انجام شود. معمولاً برای کلیه واکنش هایی که اتحاد دورادیکال آزاد را شامل می شوند، این موضوع صادق است.

اگر تپه ای برای بالا رفتن به منظور تبدیل اتم های کلر به ملکول کلر وجود ندارد، اما یک مسیر سرازیر وجود دارد، و گسستن یک ملکول کلر باید فقط شامل بالا رفتن از این مسیر مطابق شکل ۲-۴ باشد. بنابراین E_{act} برای گسستن ملکول کلر بایستی برابر با ΔH یعنی ۵۸ کیلوکالری باشد. اعتقاد بر این است که برابری E_{act} و ΔH معمولاً "در کلیه" واکنش هایی که در آنها ملکول ها به رادیکال ها تفکیک می شوند صادق است.



شکل ۲-۴ نمودار انرژی پتانسیل در حین پشرفت واکنش: تفکیک ساده

۱۸-۲ سرعت واکنش

یک واکنش شیمیایی نتیجه برخورد های با انرژی کافی و جهت گیری مناسب است. بنابراین این سرعت واکنش باید سرعتی باشد که در آن برخوردهای موثر انجام می گیرد یا به عبارت

دیگر تعداد برخوردهای مؤثری است که در مدت یک ثانیه در هر سانتی متر مکعب از محیط واکنش اتفاق می افتد. بنابراین می توانیم سرعت را نتیجه ای از سه عامل بدانیم. (عددی که احتمال برخورد با جهت گیری مناسب را بیان می کند معمولا " عامل احتمال می نامند) . هر چیزی که یکی از این عوامل را تحت تاثیر قرار دهد بر روی سرعت واکنش موثر خواهد بود .

تعداد برخوردهای کل تعداد برخوردها کسری از برخوردها که
 مؤثر در cm^3 در ثانیه = در هر cm^3 در ثانیه \times انرژی کافی دارند \times جهت گیری مناسب دارند
 سرعت = فرکانس برخورد \times عامل انرژی \times عامل احتمال
 (عامل جهت گیری)

فرکانس برخورد بستگی دارد به (a) ، نزدیکی و تجمع ذرات با یکدیگر ، یعنی غلظت یا فشار ؛ (b) اندازه های آنها ؛ (c) سرعت حرکت آنها ، که خود به درجه حرارت و وزن آنها مربوط است .

در یک واکنش می توان غلظت و درجه حرارت و در نتیجه سرعت را تغییر داد . با این پدیده که افزایش غلظت باعث افزایش سرعت می شود آشنا هستیم ؛ البته این عمل از طریق افزایش فرکانس برخورد انجام می شود . افزایش درجه حرارت ، فرکانس یا تعداد برخوردها را زیاد می کند ؛ همان طوری که خواهیم دید ، افزایش درجه حرارت عامل انرژی را هم افزایش می دهد ، و این اثر چنان مهم است که اثر درجه حرارت روی فرکانس برخورد در مقایسه با آن اهمیت چندانی ندارد .

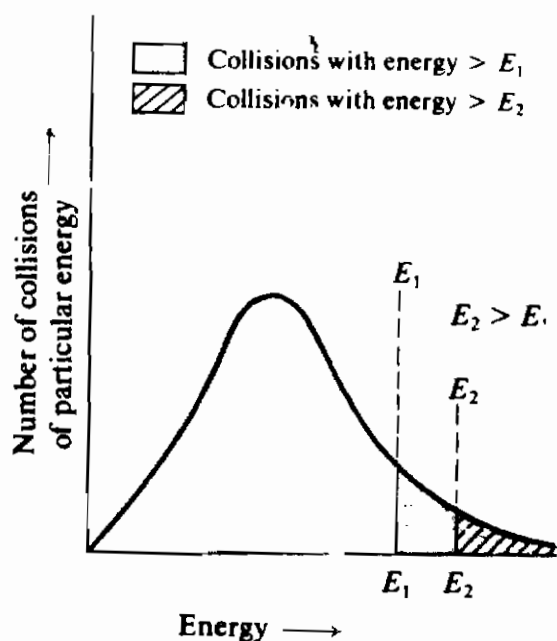
اندازه و وزن ذرات از ویژگی هر واکنشی بوده و غیر قابل تغییر است . اگرچه این عوامل از واکنشی به واکنش دیگر به اندازه زیادی تغییر می کنند ، اما این تغییر تاثیر زیادی بر روی فرکانس برخورد ندارد . هر چه ذره سنگین تر باشد در یک درجه حرارت معین کندتر حرکت می کند ، بنا بر این فرکانس برخورد کمتر می شود . معمولا " هر چه ذره سنگین تر باشد بزرگتر است و اندازه بزرگتر ، فرکانس برخورد را افزایش می دهد . بنا بر این ، این دو عامل یکدیگر را خنثی می کنند .

عامل احتمال بستگی به شکل هندسی ذرات و نوع واکنش در حال انجام دارد . برای واکنش های بسیار مشابه عامل احتمال تغییرات چندانی ندارد .

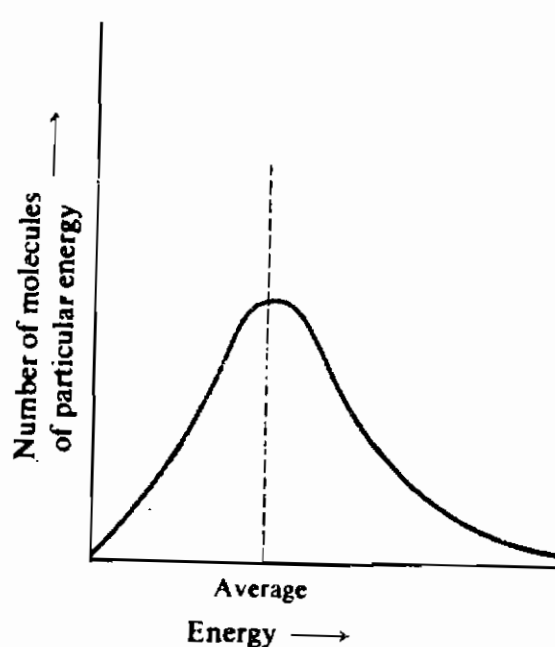
انرژی جنبشی ملکولهای در حال حرکت تنها منبع انرژی لازم برای انجام واکنش نیست، مثلاً "انرژی می‌تواند از ارتعاش‌های بین اتم‌های مختلف در داخل ملکول فراهم شود. از این رو عامل احتمال به‌تنها بستگی دارد به این‌که کدام اتم‌ها در ملکول متحمل برخورد می‌شوند بلکه به‌نوع آرایش اتم‌های دیگر در ملکول، در لحظه برخورد نیز مربوط است.

مهمترین عامل تعیین‌کننده سرعت، عامل انرژی است؛ کسری از برخوردها که دارای انرژی کافی می‌باشد، این عامل به درجه حرارت، که می‌توان آن را کنترل نمود و انرژی فعالیت که از خصوصیات هر واکنشی است بستگی دارد.

در یک درجه حرارت معین، ملکول‌های یک ترکیب ویژه دارای سرعتی متوسط و بنا بر این انرژی جنبشی متوسط هستند که از ویژگی این سیستم می‌باشد؛ در حقیقت، درجه حرارت، میزانی از انرژی جنبشی متوسط است. اما همه مولکول‌های منفرد با سرعت یکسان حرکت نمی‌کنند، بعضی سریع‌تر و برخی کندتر از حد متوسط حرکت می‌نمایند. توزیع انرژی جنبشی به وسیلهٔ منحنی زنگوله‌ای در شکل ۵ - ۲ نشان داده شده است. این منحنی پراکندگی رادر میان اجزاء منفرد مجموعه‌های گوناگون مثلاً "ارتفاع، هوش و استعداد، درآمد، حتی چیزهای مورد انتظار در زندگی را بیان می‌کند. در این منحنی: در حدواسط انرژی، بیشترین تعداد ملکول با انرژی جنبشی خاص وجود دارند، و به نسبتی که انرژی از مقدار حدواسط کمتر یا زیادتر می‌شود این تعداد کاهش می‌یابند.



شکل ۶ - ۲ توزیع انرژی جنبشی بین برخوردها



شکل ۵ - ۲ توزیع انرژی جنبشی بین ملکولها

همان طوری که ممکن است انتظار رود توزیع انرژی برخوردها بوسیله منحنی مشابه شکل ۶-۲ بیان می شود. اجازه دهید برخوردهایی را که دارای انرژی خاصی هستند، E_{act} بوسیله یک خط قائم مشخص نماییم. تعداد برخوردهای با انرژی برابر یا بیشتر از E_{act} ، به وسیله سطح زیر منحنی حاشور خورده در طرف راست خط قائم، نشان داده شده است. کسری از تعداد کل برخوردها که دارای این حداقل انرژی، E_{act} هستند، معادل کسری از سطح کل که حاشور خورده می باشد. آشکار است که هر چه مقدار E_{act} بیشتر باشد، کسری از برخوردها که دارای آن مقدار انرژی هستند، کمتر است.

رابطه واقعی بین انرژی فعالیت و کسری از برخوردها با همان انرژی عبارت است از:

$$e^{-E_{act}/RT} = E_{act}$$

کسری از برخوردها با انرژی بالاتر از E_{act}

$$E_{act} = \text{(نه کیلوکالری)}$$

$$e = 2.718 \text{ (مبنای لگاریتم طبیعی)}$$

$$R = 1.986 \text{ (ثابت گازها)}$$

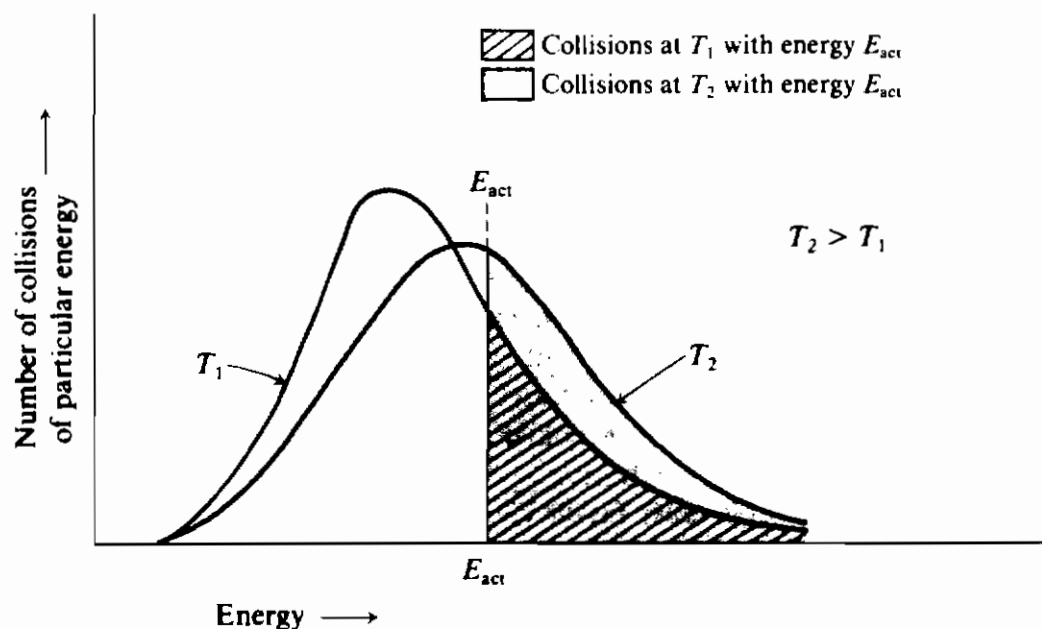
$$T = \text{درجه حرارت مطلق}$$

اگر P را به عنوان عامل احتمال و Z را به عنوان فرکانس برخورد در نظر گیریم به رابطه سرعت زیر می رسمیم:

$$\text{rate} = PZe^{-E_{act}/RT}$$

این رابطه نمایی اهمیت زیادی برای ما دارد زیرا نشان می دهد که تغییر کمی در E_{act} ، اثر زیادی روی کسری از برخوردهای با انرژی کافی و بنابراین سرعت واکنش دارد. به عنوان مثال، در ۲۷۵ درجه اگر انرژی فعالیت برابر ۵ کیلوکالری باشد، از هر یک میلیون برخورد، ۱۰۰۰۰ دارای انرژی کافی می باشند؛ اگر انرژی فعالیت ۱۰ کیلوکالری باشد، ۱۰۰ برخورد و اگر انرژی فعالیت ۱۵ کیلوکالری باشد، فقط یک برخورد انرژی کافی دارد. یعنی در شرایط یکسان واکنشی با انرژی فعالیت ۵ کیلوکالری، ۱۰۰ مرتبه سریع تر از واکنشی با انرژی فعالیت ۱۰ کیلوکالری و ۱۰۰۰۰ مرتبه سریع تر از واکنشی با انرژی فعالیت ۱۵ کیلوکالری می باشد.

ما تا اینجا سیستمی را در یک درجه حرارت معین مورد بررسی قرار دادیم. البته افزایش درجه حرارت، انرژی جنبشی متوسط و سرعت های متوسط را افزایش می دهد و بنابراین منحنی را همان طوری که در شکل ۷-۲ نشان داده شده به طرف راست منتقل می نماید. پس برای یک انرژی فعالیت معین، افزایش درجه حرارت، کسر برخوردهای با انرژی موثر را افزایش می دهد و بنابراین همان طوری که می دانیم سرعت را زیاد می کند.



شکل ۲-۲ تغییر در انرژی‌های برخورد با تغییر درجه حرارت

در این حالت، رابطه‌ی نمایی سرعت سبب می‌گردد تا تغییر کوچکی در درجه حرارت منجر به تغییر زیادی در سرعت شود. مثلاً "اگر انرژی فعالیت برابر ۵ کیلوکالری باشد، افزایش درجه حرارت از 25° به 30° که معادل ۱۰٪ افزایش در درجه حرارت مطلق است، سرعت را به اندازه ۵۰٪ افزایش می‌دهد، اگر انرژی فعالیت برابر ۱۰ کیلوکالری باشد سرعت دو-برابر و اگر انرژی فعالیت برابر ۱۵ کیلوکالری باشد سرعت ۳ برابر می‌شود. همان طوری که این مثال نشان می‌دهد هرچه E_{act} بیشتر شود، اثر تغییر درجه حرارت بیشتر می‌گردد و با رابطه $e^{-E_{act}/RT}$ نشان داده می‌شود. در واقع از روی رابطه بین سرعت و درجه حرارت E_{act} واکنش تعیین می‌شود؛ سرعت در درجات حرارت مختلف اندازه‌گیری شده، از نتایج آن E_{act} محاسبه می‌گردد.

عواملی را که سرعت واکنش را تعیین می‌کند بررسی نمودیم. آنچه را که آموختیم ممکن است به طرق مختلف به کار ببریم. به عنوان مثال برای افزایش سرعت یک واکنش معین می‌دانیم که امکان دارد درجه حرارت را بالا برد یا غلظت واکنش دهنده‌ها را افزایش داد، یا حتی (به طرقی که بعداً مورد بررسی قرار می‌دهیم) E_{act} را پایین آورد. به هر حال آنچه که مورد توجه ما است موضوع واکنش‌پذیری نسبی می‌باشد. بنابراین اجازه دهید ببینیم که چگونه دانش ما، در باره سرعت واکنش به ما کمک می‌کند تا پدیده‌های را که سبب سریع‌تر نمودن واکنشی از واکنش دیگر در شرایط یکسان می‌شود بررسی نمائیم.

Relative rates of reaction

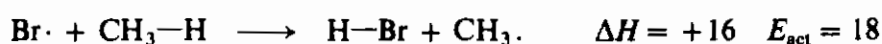
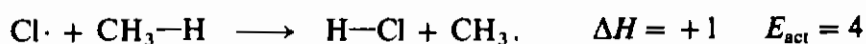
۱۹ - ۲ سرعت‌های نسبی واکنش

دیدیم که سرعت یک واکنش حاصلضرب سه عامل است :

عامل احتمال \times عامل انرژی \times فرکانس برخورد = سرعت

دو واکنش ممکن است به علت تفاوت در یکی یا همه این عوامل دارای سرعت‌های متفاوتی باشند. برای توجیه این اختلاف در سرعت ابتدا باید ببینیم که این اختلاف به کدام یک از این عوامل بستگی دارد.

به عنوان مثال واکنش‌پذیری اتم‌های کلر و برم را در مقابل متان مقایسه کنیم، یعنی سرعت‌های دو واکنش را در شرایط مساوی مقایسه کنیم :



اگر آنها را در شرایط یکسان مقایسه کنیم، چون غلظت و درجه حرارت باید برای هر دو واکنش یکسان باشند، لذا اختلاف در فرکانس برخورد ناشی از اختلاف وزن و اندازه ذره می‌باشد. اتم برم از اتم کلر سنگین‌تر و بزرگتر است؛ همان‌طور که دیدیم اثرات این دو عامل یکدیگر را خنثی می‌کند. در واقع فرکانس‌های برخورد فقط به اندازه چند درصد اختلاف دارند. درحقیقت در یک درجه حرارت و غلظت خاص، دو واکنش شبیه به هم تفاوت کمی در فرکانس برخورد دارند. بنابراین اختلاف در فرکانس برخورد نمی‌تواند منجر به ایجاد اختلاف زیادی در فعالیت آنها شود.

ماهیت عامل احتمال خیلی کم درک شده است. آنجا که دو واکنش کاملاً مشابهند، انتظار داریم که عوامل احتمال مشابهی داشته باشند. آزمایش، این گفته را تایید می‌کند؛ خواه از اتم‌های کلر یا برم استفاده شود، از هر هشت برخورد، یکی از آنها دارای جهت‌گیری مناسب است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در واکنش‌های خیلی نزدیک هم، اختلاف در عامل احتمال باعث اختلاف زیادی در فعالیت آنها نمی‌شود.

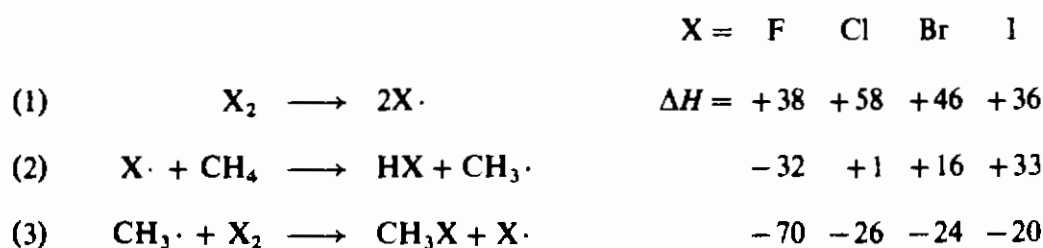
در نتیجه فقط عامل انرژی باقی می‌ماند. در درجه حرارت معین، کسری از برخوردها که دارای مقدار انرژی لازم برای انجام واکنش می‌باشند بستگی به مقدار آن انرژی دارد یعنی بستگی به E_{act} دارد. در مثال فوق E_{act} برابر ۴ کیلوکالری برای واکنش کلر و ۱۸ کیلوکالری برای واکنش برم است. همان‌طوری که دیده‌ایم، این مقدار اختلاف در E_{act} باعث اختلاف زیادی در عامل انرژی و بنابراین سرعت می‌شود. در مورد اتم کلر، در 275°

از هر ۱۵ میلیون برخورد، ۳۷۵۰۰۰ برخورد دارای انرژی کافی می‌باشند، وقتی که اتم برم مورد نظر باشد فقط یک برخورد دارای انرژی کافی است. به علت وجود اختلاف، تنها در E_{act} ، اتم‌های کلر به اندازه ۳۷۵۰۰۰ برابر اتم‌های برم در مقابل متان واکنش‌پذیرترند. همان طوری که بارها دیده‌ایم، اختلاف در فعالیت را به طور کلی می‌توان به اختلاف در E_{act} نسبت داد. در خیلی از موارد قادریم اختلافات در E_{act} را بر پایه تفاوت‌هایی که آنها در ساختمان ملکولی با یکدیگر دارند توجیه کنیم؛ باید بدانیم که این مفهوم فقط هنگامی که دو واکنش مورد مقایسه ارتباط نزدیک به هم دارند و در نتیجه تفاوت در عامل فرکانس برخورد و عامل احتمال ناچیز است، می‌تواند صحیح باشد.

۲۰-۲ فعالیت نسبی هالوژن‌ها در مقابل متان

Relative reactivities of halogens toward methane

حال با توجه به مطالب گفته شده، به واکنش بین متان و هالوژن‌های مختلف برگردیم و ببینیم که آیا می‌توان ترتیب فعالیت $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ و به خصوص این پدیده را که پدیده با متان ایداً وارد واکنش نمی‌شود، توجیه نمود. از جدول انرژی‌های تفکیک پیوند (جدول ۱-۲ صفحه) می‌توان ΔH را برای هر یک از چهار هالوژن در هر یک از سه مرحله هالوژناسیون محاسبه نمود. از آنجا که E_{act} فقط برای تعداد کمی از این واکنش‌ها اندازه‌گیری شده است، اجازه دهید ببینیم با تنها به کار بردن ΔH چه نتایج حاصل می‌شود.



از آنجا که مرحله (۱) شامل تفکیک ساده ملکول‌ها به اتم‌هاست، ممکن است با اطمینان کامل فرض کنیم (قسمت ۱۷-۲ و شکل ۴-۲) که ΔH در این مورد برابر E_{act} است. کلر دارای بالاترین E_{act} است، و باید از همه کندتر تفکیک شود؛ ید دارای کوچکترین E_{act} است و باید از همه سریع‌تر تفکیک شود. این مطلب با ترتیب فعالیت مشاهده شده مطابق ندارد. بنابراین به غیر از فلوئور، تفکیک هالوژن به اتم‌ها نمی‌تواند مرحله تعیین‌کننده فعالیت‌های مشاهده شده باشد.

مرحله (۳) یعنی حمله رادیکال‌های متیل به هالوژن درمورد هر چهار هالوژن گرمازا است و ΔH مربوط به کلر، برم، و ید نزدیک بهم هستند. برای این واکنش‌ها E_{act} می‌تواند خیلی کوچک بوده و در واقع به نظر می‌رسد که چنین است و احتمالاً " فقط کسری از یک کیلو کالری است. حتی ید به آسانی با رادیکال‌های متیل که از راه‌های دیگر مثل حرارت دادن تترا متیل سرب تهیه می‌شوند وارد واکنش می‌شود. درحقیقت ید در بعضی از موارد در بررسی مکانیسم واکنش‌های رادیکالی به عنوان " دامی " برای رادیکال‌های آزاد به کار می‌رود. مرحله سوم نمی‌تواند تعیین کننده فعالیت‌های نسبی مشاهده شده باشد.

بنابراین مرحله (۲)، یعنی جدا کردن هیدروژن از متان به وسیله اتم هالوژن باقی می‌ماند. در اینجا ΔH های متفاوتی را از واکنش خیلی گرمازا با اتم فلوئور تا واکنش خیلی گرماگیر با اتم ید مشاهده می‌کنیم. واکنش گرماگیر اتم برم باید حداقل دارای E_{act} برابر ۱۶ کیلوکالری باشد. مقدار مشاهده شده در واقع ۱۸ کیلوکالری است. واکنش اتم کلر که به طور جزئی گرماگیر است، می‌تواند E_{act} بسیار کوچکی داشته باشد که مقدار واقعی آن ۴ کیلوکالری است. پس، در یک درجه حرارت معین کسری از برخوردها که دارای انرژی کافی هستند برای متان و اتم‌های کلر خیلی بیشتر از اتم‌های برم و متان می‌باشند. مثلاً، در 275° این کسر برای کلر ۱ در ۴۰ و برای برم ۱ در ۱۵ میلیون است.

اتم برم به‌طور متوسط قبل از این که موفق به جدا کردن هیدروژن شود، با بسیاری از ملکول‌های متان برخورد می‌کند؛ اتم کلر با تعداد نسبتاً کمی برخورد می‌کند. در طی جستجوی طولانی تر برای یافتن ملکول متان مناسب، اتم برم به احتمال زیاد با یک ذره کمیاب دیگر برخورد می‌کند - دومین اتم هالوژن یا یک رادیکال متیل - یا ممکن است به وسیله جداره ظرف جذب شود؛ بنابراین دوره واکنش زنجیری آن بایستی خیلی کوتاهتر از دوره زنجیر کلریناسیون باشد. آزمایش این مورد را تایید می‌کند: درجانی که طول متوسط زنجیر برای کلریناسیون چندین هزار می‌باشد، برای برومیناسیون کمتر از ۱۰۰ است. اگر چه اتم‌های برم در درجه حرارت داده شده به علت پایین تر بودن E_{act} مرحله (۱)، از اتم‌های کلر سریع تر تشکیل می‌شوند، اما به علت کوتاهتر بودن طول زنجیر، مجموعه مراحل برومیناسیون کندتر از کلریناسیون است.

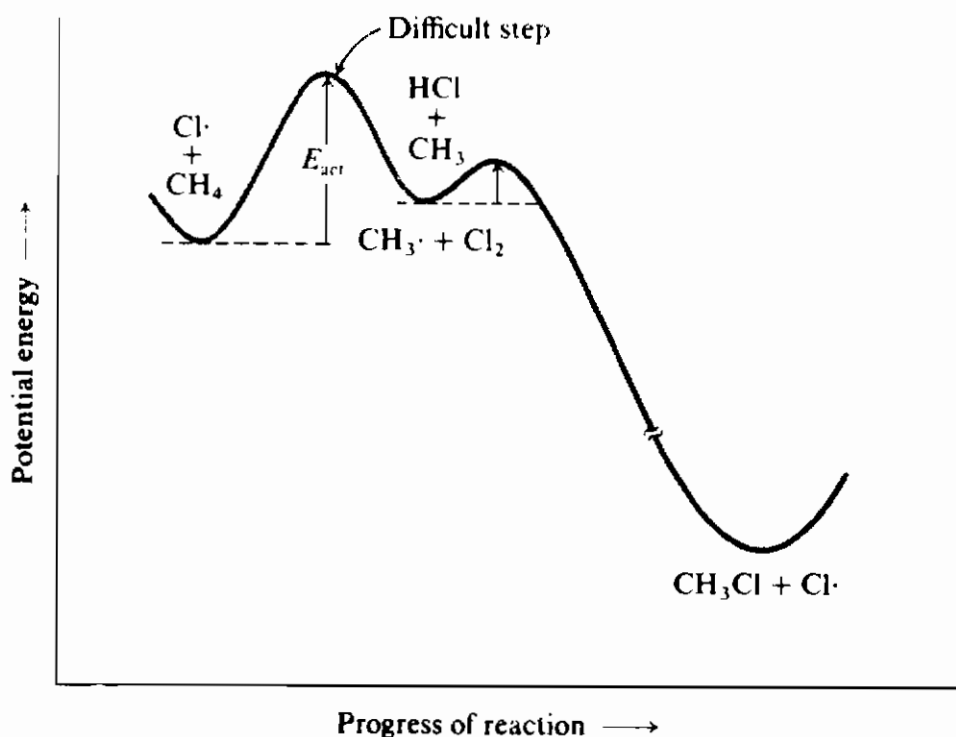
برای واکنش گرماگیر یک اتم ید با متان، E_{act} نمی‌تواند کمتر از ۳۳ کیلوکالری باشد و احتمالاً " بیشتر است. حتی با این حداقل مقدار، ۳۳ کیلوکالری، اتم ید بایستی با تعداد زیادی از ملکول‌های متان (10^{13} یا ده میلیون میلیون در 275° درجه)، قبل از این که واکنش اتفاق افتد برخورد نماید. واضح است که هیچ اتم یدی در این مدت دوام نمی‌آورد، اما در عوض دوباره با هم ترکیب شده و ملکول‌های ید را تشکیل می‌دهند؛ بنابراین واکنش

با سرعت قابل اغماضی به پیش می‌رود. اتم‌های ید به آسانی تشکیل می‌شوند؛ عدم توانایی آنها برای جدا کردن هیدروژن از متان، موجب جلوگیری از عمل یدیناسیون می‌گردد.

E_{act} را نمی‌توانیم برای حمله فوق‌العاده گرم‌زای اتم‌های فلوئور به متان پیش‌بینی کنیم، اما به‌طور قطع انتظار نداریم که مقدار آن از E_{act} حمله اتم‌های کلر روی متان بیشتر باشد. در واقع به نظر می‌رسد که کوچکتر باشد (حدود یک کیلوکالری)، و بنابراین اجازه می‌دهد که حتی زنجیرها بلندتر باشند. به علت سستی تعجب‌برانگیز پیوند فلوئور-فلوئور، اتم‌های فلوئور بایستی سریع‌تر از اتم‌های کلر تشکیل شوند؛ بنابراین در فلوئوریناسیون، نه تنها زنجیرها باید طولانی‌تر باشند بلکه تعداد آنها نیز باید زیادتر باشد. واکنش در مجموع فوق‌العاده گرم‌زا است، ΔH برابر ۱۰۲- کیلوکالری است، و اشکال در خارج کردن این حرارت یکی از دلایل مشکل بودن کنترل عمل فلوریناسیون می‌باشد.

پس، از دو مرحله پیشرفت زنجیر مرحله (۲) از مرحله (۳) مشکل‌تر است (شکل-۸-۲ را ببینید). به محض این که رادیکال‌های متیل تشکیل شدند با هر یک از هالوژن‌ها به آسانی وارد واکنش می‌شوند، سرعت تشکیل رادیکال‌های متیل موجب محدود ساختن واکنش کلی می‌شود. فلوئوریناسیون سریع است زیرا اتم‌های فلوئور به سرعت اتم‌های هیدروژن را از متان جدا می‌کنند و E_{act} فقط یک کیلوکالری است. یدیناسیون اتفاق نمی‌افتد زیرا ممکن نیست اتم‌های ید، هیدروژن را از متان جدا نمایند؛ E_{act} بیشتر از ۳۳ کیلوکالری است. توجه داریم که مقادیر E_{act} برای مرحله (۲) متناسب با مقادیر ΔH است. از آنجا که پیوند یکسان $\text{CH}_3\text{-H}$ در هر مورد شکسته می‌شود، اختلاف‌های ΔH ، تفاوت‌های انرژی تفکیک پیوندهای هیدروژن-هالوژن مختلف را منعکس می‌کند. در نهایت به نظر می‌رسد که فعالیت هالوژن بر روی متان، بستگی به قدرت پیوندی دارد که آن هالوژن با هیدروژن تشکیل می‌دهد.

یک نکته دیگر احتیاج به روشن شدن دارد. ما گفته‌ایم که E_{act} برابر ۳۳ کیلوکالری برای پیشرفت واکنش بین اتم‌های ید و متان با سرعت قابل توجهی، بسیار زیاده است؛ با وجود این مرحله شروع هر کدام از این واکنش‌های هالوژناسیون حتی احتیاج به مقدار E_{act} بیشتری دارند. اختلاف چنین است: از آنجا که هالوژناسیون واکنش زنجیری است، تفکیک هر ملکول هالوژن در نهایت ملکول‌های متیل هالید بسیار زیادی را به وجود می‌آورد؛ بنابراین اگرچه تفکیک آن خیلی کند است، واکنش در مجموع می‌تواند سریع باشد. به هر حال حمله اتم‌های ید به متان، مرحله حرکت زنجیر است و اگر این مرحله کند باشد بایستی تمام واکنش کند باشد، تحت این شرایط مراحل پایانی زنجیر (به عنوان مثال اتحاد دو اتم ید) چنان اهمیتی پیدا می‌نمایند که در واقع زنجیری به وجود نمی‌آید.



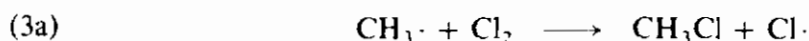
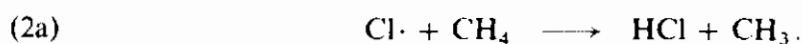
شکل ۸-۲ انرژی پتانسیل در طول پیشرفت واکنش تغییر می‌کند. کلریناسیون متان، تشکیل رادیکال مرحله دشوار است.

۲-۲۱ یک مکانیسم متناوب برای هالوژناسیون

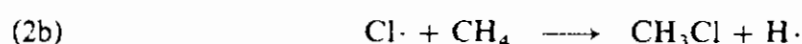
An alternative mechanism for halogenation

در بخش قبل ما فعالیت‌های نسبی هالوژن‌های مختلف را در مقابل متان مورد بررسی قرار دادیم. در فصل بعد دیدگاه‌ها را تغییر داده و به فعالیت‌های آلکان‌های مختلف - یا مواضع مختلف در یک مولکول آلکان - در مقابل یک هالوژن خاص نگاهی می‌اندازیم. همه این مطالب کمک می‌نماید تا یک قسمت مهم در مطالعه شیمی آلی شکل گیرد. چگونه، تنوع در ساختمان منجر به تنوع در فعالیت می‌شود؟ حتی یک نکته اساسی‌تر برای بررسی وجود دارد: در حله اول، چگونه نوع خاصی از ساختمان منجر به نوع خاصی از واکنش می‌گردد؟ چگونه یک هالوژن یا یک آلکان سریع‌تر یا کندتر از دیگری وارد واکنش نمی‌شود، بلکه هر هالوژن یا هر آلکانی با یکدیگر به روش خاص خود وارد واکنش می‌شوند؟

برای پاسخ دادن به این سؤال، کلریناسیون متان را به عنوان مثال انتخاب می‌نماییم و آن را از نزدیک مورد بررسی قرار می‌دهیم. مراحل انتشار زنجیر در مکانیسم، (۲ a) و (۳ a) هستند.



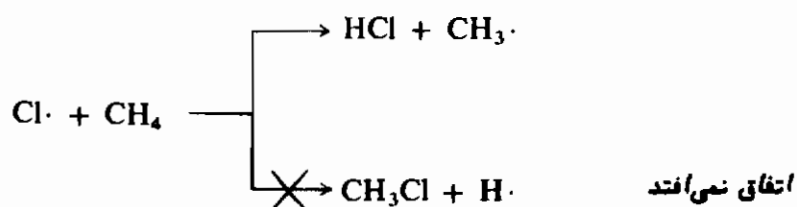
ولی به جای آن ترتیب (۲ b) و (۲ b) را که نشان دهنده یک مکانیسم متناوب است، مورد بررسی قرار می‌دهیم.



از نظر تئوری این مکانیسم قطعا " ارزش توجه کردن را دارد؛ در واقع، تا سال ۱۹۴۰ این مکانیسم با شواهدی که برای مکانیسم قابل قبول امروزی وجود دارد، منطبق بود. ولی این مکانیسم در واقع مکانیسمی نیست که کلریناسیون از طریق آن اتفاق افتد، و ما در بخش ۲۹ - ۴ شاهد خوبی برای رد کردن آن خواهیم یافت.

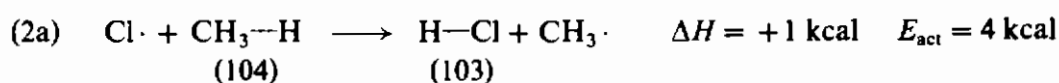
سؤال این است که چگونه کلریناسیون از طریق مراحل (۲ a) و (۳ a) به جای (۲ b) و (۳ b) پیش می‌رود؟ معما در مرحله (۲) نهفته است. در این مرحله است که دو مسیر واکنش از هم جدا می‌شود؛ چیزی که در (۲) اتفاق می‌افتد تعیین کننده کامل دوره واکنش است. اگر (۲ b) اتفاق بیفتد به طور غیرقابل اجتنابی (۳ b) را به دنبال خواهد داشت؛ (۳ b) یک واکنش شناخته شده است که به سادگی در یک سیستم مختلف اتفاق می‌افتد اما (۲ b) اتفاق نمی‌افتد.

از این رو ما می‌توانیم بررسی‌های خود را حتی دقیق‌تر انجام دهیم. حال می‌پرسیم: چگونه (۲ a) به جای (۲ b) اتفاق می‌افتد؟ در هر دو واکنش اتم کلر به یک ملکول متان حمله می‌کند..

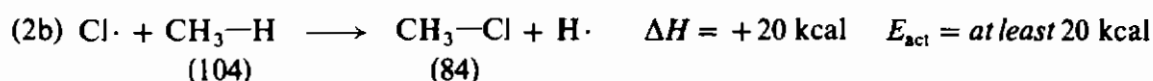


اتم کلر می‌تواند خود را به هیدروژن متصل نموده، رادیکال متیل را خارج کند یا خود را به اتم کربن متصل کرده و اتم هیدروژن را خارج نماید. از این رو رقابتی بین دو واکنش وجود دارد، و واکنش سریع‌تر، پیروز می‌شود. اگر مرحله (۲ a) غالب است فقط می‌تواند گویای این حقیقت باشد که (۲ a) سریع‌تر از (۲ b) اتفاق می‌افتد.

چگونه می‌توانیم این مساله را توجیه کنیم؟ به‌طور ایده‌آل ما مایلیم بدانیم که E_{act} برای واکنش‌های رقیب چیست؟ البته E_{act} را نمی‌توان برای (۲ b) اندازه‌گیری کرد زیرا این واکنش اتفاق نمی‌افتد. بنابراین همان‌طور که در بخش ۲۰-۲ عمل کردیم، اجازه دهید ببینیم چگونه می‌توان از مقادیر ΔH استفاده کرد؛ می‌توانیم ΔH را - برای واکنش‌های حقیقی یا تصویری - با استفاده از انرژی‌های تفکیک جور پیوند از جدول ۲-۱ (صفحه ۲۸) محاسبه نمائیم. برای (۲ a) ΔH برابر ۱ + کیلوکالری است؛ از این رو E_{act} می‌تواند به کوچکی ۱ kcal باشد و همان‌طور که دیده‌ایم در واقع ۴ کیلوکالری است.



ΔH برای (۲ b) برابر ۲۰ kcal + است؛ از این رو E_{act} باید حداقل ۲۰ kcal باشد و احتمالاً "به میزان قابل ملاحظه‌ای بیشتر است".



کسری از برخوردها که ۴ kcal یا بیشتر انرژی فراهم می‌کنند فوق‌العاده بیشتر از کسر برخوردهایی است که ۲۰ kcal انرژی فراهم می‌سازند؛ به عنوان مثال در ۲۷۵ درجه ۲/۵ میلیون برابر بیشتر! براساس این تخمین از حداقل اختلاف در E_{act} ، می‌بینیم که (۲ a) بایستی به میزان قابل ملاحظه‌ای سریع‌تر از (۲ b) پیش رود و در واقع (۲ a) تنها واکنشی است که اتفاق می‌افتد. مساله این نیست که ۲۰ kcal سد بزرگی برای انجام واکنش است؛ می‌دانیم که حمله $\text{Br}\cdot$ به متان دارای E_{act} برابر ۱۸ کیلوکالری بوده و اتفاق می‌افتد. در اینجا نکته این است که یک واکنش با E_{act} برابر ۲۰ kcal نمی‌تواند به‌طور موفقیت - آمیزی با واکنشی که فقط E_{act} آن برابر با ۴ کیلوکالری است رقابت نماید. هنگامی که اتم کلر با ملکول متان برخورد می‌نماید، برخورد، به‌طور قابل ملاحظه‌ای قادر به تامین انرژی کافی برای (۲ a) نسبت به (۲ b) می‌باشد، و از این رو (۲ a) اتفاق می‌افتد.

نهایتاً "ببینیم چه جنبه ساختمانی، واکنش (۲ a) را ساده‌تر می‌کند. هر دو واکنش شامل شکستن پیوند کربن - هیدروژن است. اختلاف از آنجا ناشی می‌شود که چه پیوندی ایجاد می‌گردد، هیدروژن - کلر یا کربن - کلر. شکستن پیوند کربن - هیدروژن نیاز به ۱۰۴ کیلوکالری برمول انرژی دارد، که میزان زیادی می‌باشد. قسمت کمی از این انرژی به وسیله برخورد تامین می‌شود، ولی مقدار زیادی از آن از تشکیل هماهنگ پیوند دیگری ایجاد می‌گردد؛ در حالت (۲ a)، هیدروژن - کلر یا در حالت (۲ b)، کربن - کلر. پیوند هیدروژن -

کلر یک پیوند قوی است (۱۰۳ کیلوکالری) و تشکیل آن تقریباً " همه " انرژی مورد نیاز را تامین می‌کند . ولی پیوند متیل - کلر پیوندی ضعیف‌تر است (فقط ۸۴ کیلوکالری) و حتی اگر تمام این انرژی برای شکستن پیوند کربن - هیدروژن در دسترس قرار گیرد ، هنوز ۲۰ کیلوکالری بیشتر باید بوسیله برخوردها تامین شود . از این رو دوره این واکنش نهایتاً " بوسیله این حقیقت که پیوند هیدروژن کلر قوی‌تر از پیوند متیل - کلر است ، تعیین می‌گردد .

بررسی انرژی‌های تفکیک جور پیوند از جدول ۲ - ۱ نشان می‌دهد ، چیزی که ما تشریح نمودیم در واقع قسمتی از یک الگو است : هر هالوژنی پیوند قوی‌تری با هیدروژن ، نسبت به کربن ، ایجاد می‌کند . این موضوع نه تنها در مورد کربن متان بلکه در مورد کربن هر آلکانی صادق است . نتیجه از این قرار است که هر هالوژن یا هر آلکانی باشد ، هالوژناسیون از مکانیسمی مشابه (۲ a) و (۳ a) و نه (۲ b) و (۳ b) پیروی می‌کند .

در اینجا باز با سرعت‌های نسبی واکنش مواجه شده‌ایم ، این بار با اساسی‌ترین جنبه از رفتار شیمیایی : چه نوع واکنشی اتفاق می‌افتد؟ هنگامی که انواع مختلف ملکول‌ها با هم مخلوط شوند ، بیش از یک راه برای ترکیب آنها وجود دارد ؛ بین مسیرهای مختلف واکنش یک رقابت وجود خواهد داشت . همان طور که خواهیم دید این رقابت‌ها اغلب نزدیک‌تراز رقابت‌هایی هستند که به‌عنوان مثال برگزیده شدند . کاری که اغلب ، ملکول‌ها انجام می‌دهند ، کاری است که برایشان از همه ساده‌تر است . هنگامی که با چنین مواردی از رقابت مواجه می‌شویم سعی خواهیم کرد ببینیم چه عواملی تمایل به مطلوب کردن یک مسیر نسبت به مسیر دیگر دارند ؛ حتی سعی خواهیم کرد ببینیم چه می‌توان کرد تا مسیر مطلوب را برای انجام واکنش ساده‌تر کنیم .

مساله ۲ - ۳ مرحله اول کلریناسیون حرارتی متان به صورت زیر است :



به طریق کمی این واقعیت را توجیه کنید . چه جنبه ساختمانی نهایتاً " تعیین کننده طبیعت مرحله آغاز زنجیر است ؟

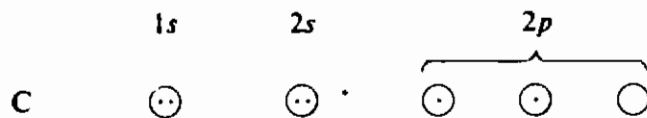
مساله ۲ - ۴ به طریق کمی این حقیقت را که برومیناسیون متان از مکانیسمی مشابه

(۲ a) و (۳ a) و نه (۲ b) و (۳ b) پیروی می‌کند ، توجیه کنید .

۲۲-۲ ساختمان رادیکال متیل . هیبریداسیون

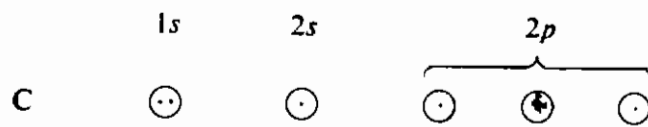
2.22 Structure of the methyl radical. sp^2 Hybridization

در این فصل وقت زیادی را صرف بحث در مورد تشکیل و واکنش‌های رادیکال آزاد متیل CH_3 کردیم . این ملکول چگونه است؟ چه شکلی دارد؟ الکترون‌ها در آن چگونه توزیع شده‌اند و به ویژه الکترون فرد در کجا قرار دارد؟ اینها سئوالات مهمی هستند ، زیرا جواب آنها نه تنها در مورد این رادیکال ساده ، بلکه در مورد هر رادیکال آزادی ، هر قدر هم که پیچیده باشد ، صادق است . شکل ، طبیعتاً " به شیمی سه بعدی - شیمی فضایی - رادیکال‌های آزاد مربوط می‌شود . محل الکترون فرد در نهایت در رابطه با پایداری رادیکال‌های آزاد بوسیله گروه‌های استخلافی است . مانند آنچه در ساختن ملکول متان انجام دادیم (بخش ۱۱ - ۱) اجازه دهید با آرایش الکترونی کربن شروع کنیم ،

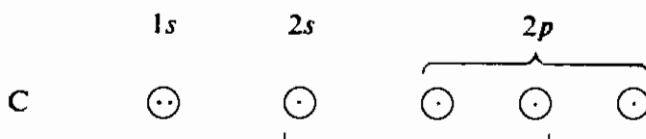


و بیش از دو الکترون جفت‌نشده را با ارتقاء یک الکترون از $2s$ به اوربیتال خالی $2p$ جهت تشکیل پیوند آماده سازیم :

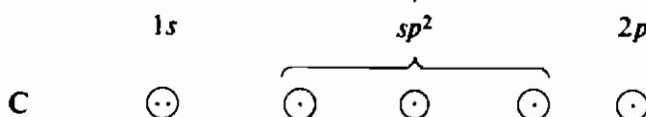
مانند بور در بور تری‌فلورید (بخش ۱۰ - ۱) ، در اینجا کربن به سه اتم دیگر متصل است . هیبریداسیون اوربیتال $2s$ و دو اوربیتال p ، اوربیتال‌های مورد نیاز را فراهم می‌کند : همان طوری که قبلاً " دیده‌ایم این سه اوربیتال sp^2 به شدت جهت‌دار می‌باشند و در یک سطح که شامل هسته کربن می‌باشد قرار می‌گیرند و به سوی گوشه‌های یک مثلث متساوی الاضلاع هدایت می‌شوند .



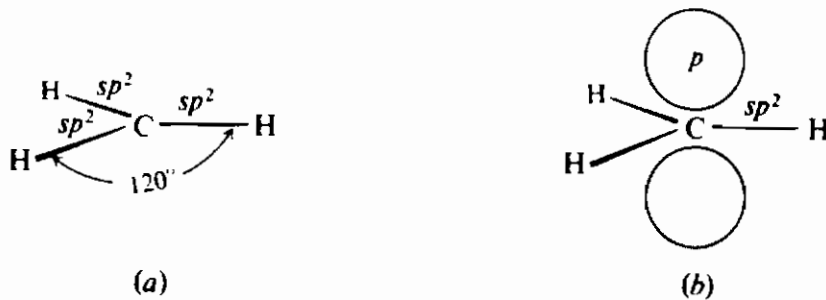
یک الکترون ارتقاء یافته .
چهار الکترون جفت‌نشده



هیبریداسیون sp^2



اگر ما کربن و سه هیدروژن رادیکال متیل را طوری آرایش دهیم که حداکثر همپوشانی اوربیتال‌ها ممکن شود، ساختمان نشان داده شده در شکل ۹-۲ بدست می‌آید. این ساختمان مسطح می‌باشد و اتم کربن در مرکز یک مثلث و سه اتم هیدروژن در گوشه‌های مثلث قرار دارند. هر یک از زوایای پیوند ۱۲۰ درجه می‌باشند.



شکل ۹-۲ رادیکال متیل. (a) فقط پیوندهای σ نشان داده شده‌اند. (b) الکترون فرد اوربیتال P در بالا و در پایین سطح پیوندهای σ .

حال الکترون فرد کجاست؟ در تشکیل اوربیتال‌های sp^2 ، اتم کربن فقط دو تا از سه اوربیتال p را به کار برده است. اوربیتال p باقی مانده از دولوب برابر تشکیل شده که یکی از آنها در بالا و دیگری در پایین سطح سه اوربیتال sp^2 قرار دارد (شکل ۹-۲ b)؛ و بوسیله الکترون فرد اشغال شده است.

این تنها آرایش الکترونی مناسب برای رادیکال متیل نیست؛ یک آرایش دیگر آن را به طرف ساختمان هرمی مشابه آمونیاک هدایت می‌کند، جزاین که چهارمین اوربیتال sp^3 بجای زوج الکترون دارای الکترون فرد باشد (بخش ۱۲-۱). محاسبات مکانیک کوانتومی نمی‌تواند بین دو آرایش به روشنی فرقی قایل شود. مطالعات طیف‌سنجی نشان می‌دهد که رادیکال متیل در واقع مسطح یا تقریباً مسطح است. کربن سه‌گوش و یا شکلی نزدیک به آن دارد؛ الکترون فرد یک اوربیتال p یا حداقل اوربیتالی با خصالت p را اشغال می‌کند.

اشکال سه‌ملکول را که در آنها اتم مرکزی به سه اتم دیگر متصل است مقایسه کنید: (a) بورتری فلورید که دارای الکترون غیرجفت شده نیست، سه‌گوش، (b) آمونیاک با زوج الکترون غیرمشترک، چهاروجهی؛ و (c) رادیکال متیل با یک الکترون غیرمشترک سه‌گوش یا حدواسط بین سه‌گوش و چهاروجهی.

شواهد استرئوشیمیایی وجود دارند (مثلاً بخش ۲۹-۴) که بیشتر رادیکال‌های آزاد دیگر یا مسطح‌اند و یا اگر هرمی باشند، وارونگی سریع را مانند ملکول آمونیاک انجام می‌دهند.

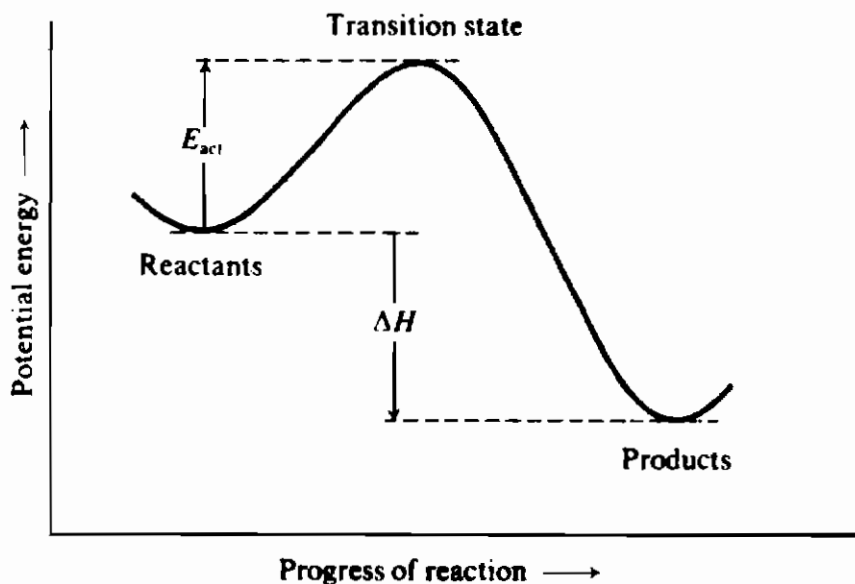
(بخش ۱۲-۱)

مساله ۵-۲ علاوه بر رادیکال‌های آزاد، با دو نوع ذره فعال دیگر یون‌های کربونیوم (بار مثبت روی کربن) و کربانیون (بار منفی روی کربن) برخورد می‌کنیم. برای آنها یک آرایش الکترونی پیشنهاد کنید و براساس آنها شکل کاتیون متیل، CH_3^+ ؛ و آنیون CH_3^- را پیش‌بینی نمایید.

Transition state

۲-۲۳ حالت گذرا

به طور واضح مفهوم E_{act} ، کلید درک فعالیت شیمیایی است. برای استفاده از این مفهوم نیاز به مفهوم دیگری نیز داریم: حالت گذرا. یک واکنش شیمیایی به طور فرضی یک عمل مداوم شامل تبدیل تدریجی واکنش‌دهنده‌ها از طریق حالت گذرا به محصول می‌باشد. به هر حال بررسی آرایش اتم‌ها در مرحله واسطه واکنش، با این فرض که آن یک ملکول واقعی است فوق‌العاده مفید است. این ساختمان واسطه را حالت گذرا می‌نامند؛ گنجایش گرمایی مربوط به قله انرژی است. (شکل ۱۰-۲)



شکل ۱۰-۲ انرژی پتانسیل در حین پیشرفت واکنش تغییر می‌کند. حالت گذرا در بالای قله انرژی است.

ترتیب انجام واکنش به قرار زیر است:

محصولات → حالت گذرا → واکنش دهنده‌ها

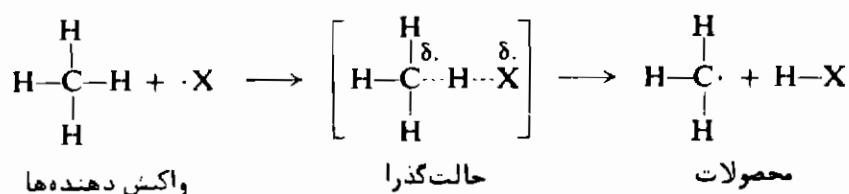
همان‌طوری که ΔH اختلاف محتوای انرژی بین واکنش دهنده‌ها و محصولات می‌باشد. E_{act}

هم اختلاف محتوای انرژی بین واکنش دهنده‌ها و حالت گذرا است :

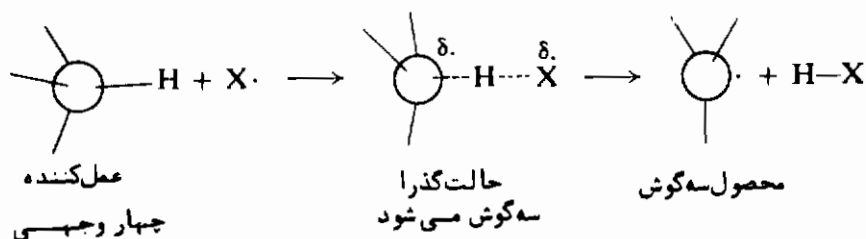
مفهوم حالت گذرا به دلیل زیر مفید است : می‌توانیم ساختمان حالت گذرا را درست مانند یک ملکول بررسی کنیم ، و کوشش کنیم که پایداری آن را تخمین بزنیم . هر عاملی که حالت گذرا را نسبت به واکنش دهنده‌ها پایدار کند ، انرژی فعالیت را پایین می‌آورد ، یعنی می‌توانیم بگوییم ، هر عاملی که قله انرژی را نسبت به عمق دره عمل‌کننده بیشتر پایین آورد ، ارتفاعی را که برای انجام واکنش باید طی شود کاهش می‌دهد . پایداری حالت گذرا ، تقریباً " اساس - خواه به طور ضمنی یا واضح - کلید بحث‌هایی است که راجع به فعالیت در این کتاب صورت می‌گیرد .

اما حالت گذرا فقط یک آرایش زودگذر از اتم‌ها است که به آن صورت - که در قله انرژی قرار می‌گیرد - نمی‌توان آن را جدا کرده و آزمایش کرد . چگونه می‌توانیم ساختمان آن را درک نمائیم ؟ به عنوان مثال ، حالت گذرا را برای جدا شدن هیدروژن از متان بوسیله یک اتم هالوژن در نظر بگیریم و ببینیم با کمی فکر کردن به کجا می‌رسیم .

برای شروع می‌توانیم با اطمینان این مطلب را بگوییم که : پیوند کربن - هیدروژن کشیده شده ولی کاملاً " شکسته نشده ، و پیوند هیدروژن - هالوژن شروع به تشکیل شدن نموده اما هنوز کامل نشده است . این حالت به صورت زیر نمایش داده می‌شود که در آن شکستن جزئی یا تشکیل جزئی پیوند بوسیله خط شکسته نشان داده شده است .



حال در مورد شکل گروه متیل در این حالت گذرا چه می‌توانیم بگوییم ؟ در واکنش دهنده وقتی که متیل ، به هیدروژن متصل است ، کربن چهار وجهی است (هیبرید sp^3) ؛ در محصول ، که متیل ، هیدروژن از دست داده است ، کربن سه گوش است (هیبرید sp^2) . در حالت گذرا ، که پیوند کربن - هیدروژن به طور جزئی شکسته شده است ، هیبریداسیون کربن حدواسط بین sp^3 و sp^2 است . گروه متیل به طور جزئی اما نه به طور کامل مسطح است ؛ زوایای پیوند از $109/5$ درجه بیشتر و از 120 درجه کمتر است .



بالاخره الکترون فرد کجاست؟ الکترون فرد در واکنش دهنده‌ها بر روی کلر، در محصولات بر روی گروه متیل، و در حالت گذرا بین آن دو تقسیم شده است. (سهم هر اتم بوسیله علامت δ نشان داده شده است). گروه متیل به طور جزئی حامل الکترون فردی است که در محصول وجود دارد و به همین اندازه مقداری از ویژگی رادیکال آزاد را دارا می‌شود. بنابراین به طریق مستقیم تصویر حالت گذرای را که شکستن و تشکیل پیوند، آرایش فضایی اتم‌ها و توزیع الکترون‌ها را نشان می‌دهند، ترسیم کرده‌ایم. (این حالت گذرای خاص، نه تنها از نظر ترتیب زمانی بلکه از نظر ترتیب ساختمانی نیز حد واسط بین واکنش دهنده‌ها و محصولات می‌باشد. تمام حالت‌های گذرا، از نظر ساختمانی حد واسط نیستند: همان طوری که در صفحه نشان داده شده است، در واکنش‌های S_N2 واکنش دهنده و محصول چهار وجهی هستند، در صورتی که حالت گذرا دارای کربن پنج طرفیتی است).

در بخش ۸-۲ به مساله سرعت واکنش از نقطه نظر تئوری برخورد، نظری افکنندیم. روش دیگری که معمولاً برای رسیدن به هدف مفیدتر است استفاده از تئوری حالت گذرا (با سرمودسامک) سرعت‌های واکنش است. به نظر می‌رسد که یک حالت تعادلی بین واکنش دهنده‌ها و حالت گذرا وجود داشته باشد، و این با همان روش تعادلی واقعی و عامل احتمال به ترتیب به وسیله گرمای (انتالپی) فعالیت (ΔH^\ddagger) و آنترروپی - فعالیت (ΔS^\ddagger) جایگزین می‌شوند که مجموعاً انرژی آزاد فعالیت (ΔG^\ddagger) را تشکیل می‌دهند.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

هرچه ΔH^\ddagger کوچکتر (کمتر مثبت) و ΔS^\ddagger بزرگتر (مثبت‌تر) باشد، مقدار ΔG^\ddagger کوچکتر بوده، واکنش سریع‌تر است. آنترروپی به بی‌نظمی سیستم مربوط است. تعادل به سمتی تعادل دارد که در آن محدودیت‌های کمتری برای اتم‌ها و ملکول‌ها وجود داشته باشد. پس آنترروپی فعالیت میزانی از بی‌نظمی نسبی واکنش دهنده‌ها و حالت گذرا است. هرچه محدودیت روی آرایش اتم‌ها در حالت گذرا نسبت به واکنش دهنده‌ها کمتر باشد، واکنش سریع‌تر خواهد بود. به طریقه معمولی می‌توان مشاهده کرد که چگونه عامل احتمال و آنترروپی فعالیت، یک چیز را اندازه می‌گیرند. پایین بودن عامل احتمال، این معنی را می‌دهد که جهت‌گیری نسبتاً ویژه‌ای از اتم‌ها برای برخورد لازم است. به عبارت دیگر آنترروپی فعالیت نامطلوب (پایین) به این مفهوم است که محدودیت‌های نسبتاً جدی روی مواضع اتم‌ها در حالت گذرا وجود دارد.

۲۴ - ۲ فعالیت و توسعه حالت گذرا

Reactivity and development of the transition state

برای جدا کردن هیدروژن از متان به وسیله یک اتم هالوژن، دیدیم که حالت گذرا متفاوت از واکنش دهنده‌ها است - و این اختلاف چیزی است که ما در جستجوییم هستیم - که عمدتاً "به واسطه شباهت آن به محصولات است. این مطلب معمولاً برای واکنش‌هایی صحیح است که در آنها رادیکال‌های آزاد (یا یون‌های کربونیوم یا کربانیون) تشکیل می‌شوند.

اما این حالت گذرای خاص تا چه اندازه شبیه محصولات می‌باشد؟ شکستن و تشکیل پیوند تا چه اندازه پیش می‌رود؟ گروه متیل تا چه اندازه مسطح و تا چه حدی الکترون فرد را حمل می‌نماید؟

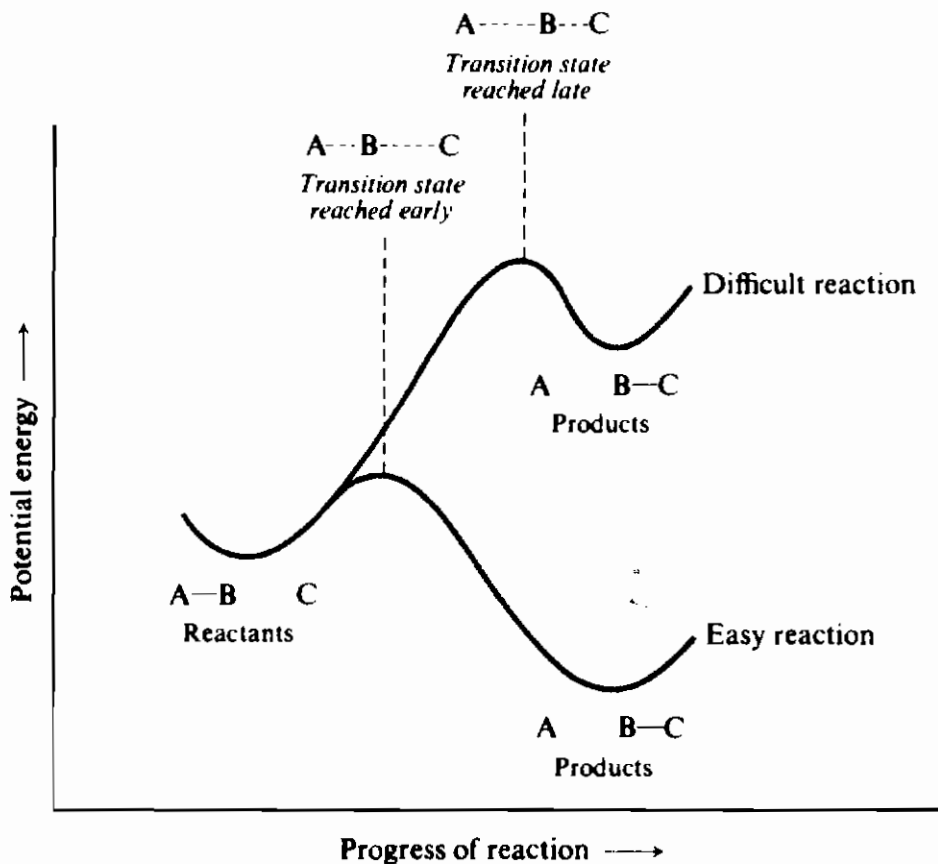
می‌توانیم حتی به چنین سئوالاتی، حداقل به طریق نسبی پاسخ دهیم. در یک سری از واکنش‌های مشابه، هر چه E_{act} بیشتر باشد، واکنش دیرتر به حالت گذرا می‌رسد. از بررسی‌های تئوری که بر مبنای این فرضیه صورت گرفته است ما فقط این موضوع را ذکر می‌کنیم که: اختلاف در توزیع الکترونی که ما آن را اختلاف در ساختمان می‌نامیم با اختلاف در انرژی منطبق است؛ هر چه اختلاف ساختمانی بیشتر باشد اختلاف انرژی بیشتر خواهد شد. اگر E_{act} بالا باشد حالت گذرا از نظر انرژی و نیز شاید از نظر ساختمان الکترونی با واکنش دهنده‌ها تفاوت زیادی دارد؛ اگر E_{act} پایین باشد، حالت گذرا از نظر انرژی و همچنین احتمالاً از نظر ساختمان الکترونی تفاوت کمی با عمل‌کننده‌ها دارد (شکل ۱۱ - ۲ را ببینید).

عملاً این فرضیه در تفسیر نتایج تجربی، فوق‌العاده مفید بوده است؛ همان طوری که خواهیم دید، علاوه بر چیزهای دیگر، ما را قادر می‌سازد که رابطه بین فعالیت و انتخاب را توجیه کنیم (بخش ۲۸ - ۳).

جدا شدن هیدروژن به وسیله اتم کلر خیلی فعال دارای E_{act} پایین است. پس طبق فرضیه فوق قبل از این که واکنش خیلی پیش برود و وقتی که پیوند کربن - هیدروژن کمی کشیده شده است، حالت گذرا تشکیل می‌شود. اتم‌ها و الکترون‌ها هنوز تقریباً "به همان صورتی که مواد اولیه توزیع شده‌اند هستند و کربن هنوز تقریباً "چهار وجهی است. گروه متیل کمی خصلت رادیکال آزاد را پیدا می‌کند.

جدا شدن هیدروژن به وسیله برم که در مقایسه با کلر کمتر فعال است، دارای E_{act} خیلی بالا است؛ تنها وقتی که واکنش نزدیک به کامل شدن است و وقتی که پیوند کربن -

هیدروژن تقریباً "شکسته شده" است حالت گذرا ایجاد می‌گردد. شکل هندسی و توزیع الکترون حالت گذرا شبیه به محصولات است و کربن تقریباً "به صورت سه‌گوش درمی‌آید". گروه متیل به مقدار بسیار زیاد خصلت یک رادیکال آزاد را پیدا می‌نماید.



شکل ۱۱ - ۲ انرژی پتانسیل حین پیشرفت واکنش تغییر می‌کند. فعالیت و توسعه حالت گذرا. واکنش مشکل. حالت گذرا دیر رسیده است، نشانگر محصولات است. واکنش آسان. حالت گذرا زود رسیده است، نشانگر واکنش دهنده‌ها است.

بنابراین در حمله بوسیله یک واکنشگر بسیار فعال، حالت گذرا، تمایل دارد تا به ساختمان واکنش دهنده‌ها برسد و در حمله بوسیله واکنشگر کمتر فعال، حالت گذرا تمایل به داشتن ساختمان محصولات دارد.

۲۵-۲ فرمول مولکولی : اهمیت اساسی آن

Molecular formula: its fundamental importance

در این فصل ما به ساختمان متان از نظر قرار گرفتن اتم‌ها برای تشکیل ملکول متان توجه کردیم . اما ابتدا مجبور بودیم که بدانیم آنها چه نوع اتم‌هایی هستند و چه تعداد از آنها ملکول را تشکیل می‌دهند و دانستیم که متان CH_4 است . قبل از این که بتوانیم فرمول ساختمانی یک ترکیب را مشخص کنیم ، بایستی فرمول مولکولی آن را بدانیم .

قسمت اعظم این فصل به بحث درباره جایگزینی کلر به جای هیدروژن متان اختصاص داده شده است . اما ابتدا باید با جایگزینی آشنا شویم که هر مرحله از واکنش محصولی می‌دهد که یک هیدروژن کمتر و یک کلر بیشتر از واکنش‌دهنده دارد ؛ ما ناچار بودیم بدانیم که CH_4 متعاقب هم به CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، CHCl_3 و CCl_4 تبدیل می‌شود . قبل از این که بتوانیم واکنش‌های یک ترکیب آلی را مورد بحث قرار دهیم ، بایستی ابتدا فرمول‌های مولکولی محصولات را بدانیم .

اکنون قدری از آنچه را که در باره تعیین فرمول مولکولی یک ترکیب می‌دانیم مرور می‌کنیم . بایستی اعمال زیر را انجام دهیم :

(a) تجزیه کیفی عنصری ، برای تعیین نوع اتم‌های موجود در ملکول ؛

(b) تجزیه کمی عنصری ، برای تعیین تعداد نسبی انواع مختلف اتم‌ها یعنی تعیین

فرمول خام .

(c) تعیین وزن مولکولی ، که (همراه با فرمول خام) تعداد واقعی انواع اتم‌های

مختلف را نشان می‌دهد ، یعنی فرمول مولکولی را به ما می‌دهد .

بیشتر این مطالب را دانشجویان در درس‌های قبلی شیمی فرا گرفته‌اند و بایستی با آن

آشنا باشند . آنچه که ما در اینجا بر روی آن تکیه می‌نماییم کاربرد این اصول برای تجزیه ترکیبات آلی است .

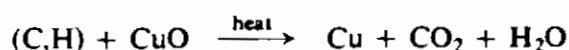
Qualitative elemental analysis

۲۶-۲ تجزیه کیفی عناصر

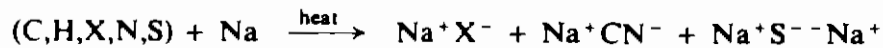
حضور کربن یا هیدروژن در یک ترکیب بوسیله سوختن مشخص می‌شود . در اثر حرارت

دادن با اکسید مس ، کربن به کربن دی‌اکسید و هیدروژن به آب تبدیل می‌شود . (مساله :

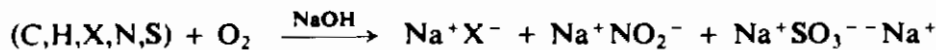
چگونه این محصولات شناسایی می‌شوند ؟)



پیوندهای کووالانسی، هالوژن، نیتروژن و گوگرد باید به یون‌های معدسی تبدیل شوند که سپس آنها را می‌توان با روش‌های متداول مشخص نمود. این تبدیل به یکی از دو روش زیر انجام می‌شود: (a) از طریق ذوب با سدیم، یعنی بوسیله ترکیب با فلز سدیم مذاب؛ با



(b) از طریق اکسیداسیون شونیگر بوسیله گاز اکسیژن.



(یک روش ساده‌تر برای تشخیص هالوژن در بعضی از ترکیبات آلی در بخش ۳۳ - ۶ مورد بحث قرار گرفته است).

با این روش‌ها می‌توانیم نشان دهیم که مثلاً "متان دارای کربن و هیدروژن، یا متیل کلرید دارای کربن، هیدروژن، کلر است.

آزمایش‌های بیشتر، عدم حضور هر عنصری، بجز اکسیژن را که آزمایش شیمیایی ساده‌برای آن وجود ندارد، نشان می‌دهند؛ حضور یا عدم حضور کسیتژن بوسیله تجزیه کمی تعیین می‌شود.

مساله ۶-۲ (a) چگونه می‌توان یون هالید را به عنوان محصول ذوب با سدیم یا اکسیداسیون مشخص کرد؟ (b) اگر گوگرد یا نیتروژن هم در ملکول آلی وجود داشته باشد، این آزمایش را نمی‌توان برای مخلوط حاصل از ذوب با سدیم انجام داد مگر این که آن را اسیدی کرده و جوشاند. دلیل این امر چیست؟

مساله ۷-۲ تنها کربن و هیدروژن بوسیله تجزیه کیفی عنصری اتیل الکل مشخص شده‌اند؛ تجزیه کمی آن ۵۲/۱% کربن و ۱۳/۱% هیدروژن را نشان می‌دهد (a) چگونه می‌توان ثابت کرد که اتیل الکل دارای اکسیژن است؟ (b) چند درصد آن را اکسیژن تشکیل می‌دهد؟

۲۷-۲ تجزیه کمی عناصر، کربن، هیدروژن و هالوژن

Quantitative elemental analysis: carbon, hydrogen, and halogen

با دانستن این که ترکیب شامل چه عناصری است، بایستی نسبت‌های آنها را در مرحله بعدی تعیین نمود. برای انجام آن، تجزیه‌ای مشابه با تجزیه قبلی، اما به طور کمی، انجام می‌دهیم. مثلاً "برای تعیین مقادیر نسبی کربن و هیدروژن در متان، مقدار معینی از متان را به طور کامل اکسید نموده، کربن دی‌اکسید و آب تشکیل شده را وزن می‌کنیم.

در احتراق کمی، نمونه توزین شده ترکیب آلی را از دورن لوله احتراق عبور می‌دهیم: یک لوله که با اکسید مس پر شده است و بین 800°C - 600°C حرارت می‌بیند، به دنبال آن لوله دیگری که حاوی ماده خشک‌کننده (معمولاً از دهیدریت، منیزیم پرکلرات) و لوله بعدی که دارای بازقوی (معمولاً آسکاریت، سدیم هیدروکسید روی پنبه نسوز) است قرار دارد. آب تشکیل شده بوسیله ماده خشک‌کننده و کربن دی‌اکسید توسط باز جذب می‌شود؛ افزایش وزن هر لوله وزن ترکیب تشکیل شده را نشان می‌دهد.

به عنوان مثال، از یک نمونه متان به وزن $9/67$ میلی‌گرم ممکن است $26/53$ میلی‌گرم CO_2 و $21/56$ میلی‌گرم H_2O حاصل شود. لذا فقط کسر $\frac{12/01}{44/01} \text{C/CO}_2$ از کربن دی‌اکسید، کربن است و فقط کسر $\frac{2/016}{18/02} \text{2H/H}_2\text{O}$ از آب، هیدروژن است. بنابراین:

$$\text{wt. C} = 26.53 \times 12.01/44.01$$

$$\text{wt. H} = 21.56 \times 2.016/18.02$$

$$\text{wt. C (in sample)} = 7.24 \text{ mg}$$

$$\text{wt. H (in sample)} = 2.41 \text{ mg}$$

و درصد ترکیب عبارت است از:

$$\% \text{C} = 7.24/9.67 \times 100$$

$$\% \text{H} = 2.41/9.67 \times 100$$

$$\% \text{C (in sample)} = 74.9$$

$$\% \text{H (in sample)} = 24.9$$

از آنجا که مجموع کربن و هیدروژن با در نظر گرفتن خطای اندازه‌گیری ۱۰۰٪ است، اکسیژن (یا هر عنصر دیگری) نباید وجود داشته باشد.

در تجزیه کمی، مانند تجزیه کیفی، پیوند کووالانسی هالوژن را باید به یون هالید تبدیل نمود. ترکیب شیمیایی یا (a) در بمب یا پراکسید سدیم و یا (b) در لوله در بست با نیتریک اسید (روش گاریوس) حرارت داده می‌شود. بنابراین یون هالید تشکیل شده به هالید نقره تبدیل می‌شود که می‌توان آن را وزن کرد.

مساله ۸-۲ هنگامی که $7/36$ میلی‌گرم از متیل کلرید در یک بمب با سدیم پراکسید حرارت داده شود، یون کلر آزاد شده، $20/68$ میلی‌گرم کلرور نقره تولید می‌کند (a) ترکیب حاوی چند درصد کلر است؟ (b) چه درصدی از کلر را از ترکیبی با فرمول CH_3Cl انتظار دارید؟ (c) چه مقدار کلرور نقره از $7/36$ میلی‌گرم متیلن کلرید بدست می‌آید؟ (d) از کلروفرم چطور؟ (e) از کربن تتراکلرید چطور؟

(ما از روش‌های تجزیه کمی دیگر در موقع لزوم استفاده خواهیم کرد: تجزیه نیتروژن و گوگرد، بخش ۱۲-۱۴، اکی‌والان خنثی شدن، بخش ۲۱-۱۹، اکی‌والان صابونی شدن، بخش ۲۵-۲۰).

۲۸-۲ فرمول خام

Empirical formula

با دانستن درصد ترکیب یک ماده می توان فرمول خام را محاسبه کرد، یعنی: ساده ترین فرمول که تعداد نسبی انواع مختلف اتم ها را در ملکول نشان می دهد به عنوان مثال، از تجزیه کمی ۱۰۰ گرم (برای تسهیل در کار متان، ۷۴/۹ گرم کربن و ۲۴/۹ گرم هیدروژن بوجود می آید. با تقسیم هر مقدار به وزن اتمی اش، تعداد اتم گرم های عنصر مشخص می شود.

$$C: \frac{74.9}{12.01} = 6.24 \text{ gram-atoms}$$

$$H: \frac{24.9}{1.008} = 24.7 \text{ gram-atoms}$$

از آنجا که یک اتم - گرم از هر عنصری دارای تعداد یکسانی اتم هستند، لذا درمی یابیم که تعداد نسبی اتم های کربن و هیدروژن در متان به قرار: $C_{6.24}H_{24.7}$ می باشد. با تبدیل به کوچکترین عدد صحیح، فرمول خام CH_4 برای متان بدست می آید.

$$C: 6.24/6.24 = 1$$

$$H: 24.7/6.24 = 3.96, \text{ approximately } 4$$

مساله ۹-۲ درصد ترکیب و فرمول خام هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید: (a) از سوختن ۳/۰۲ میلی گرم از یک نمونه، ۸/۸۶ میلی گرم کربن دی اکسید و ۵/۴۳ میلی گرم آب بدست می آید. (b) از احتراق ۸/۲۳ میلی گرم از یک نمونه، ۹/۶۲ میلی گرم کربن دی اکسید و ۳/۹۴ میلی گرم آب حاصل می شود. تجزیه یک نمونه دیگر از همان ترکیب به وزن ۵/۳۲ میلی گرم به روش کاربوس ۱۳/۴۹ میلی گرم کلرور نقره ایجاد می کند.

۲۹-۲ وزن ملکولی، فرمول ملکولی Molecular weight. Molecular formula

در این مرحله می دانیم که چه نوع اتم هایی ملکول مورد مطالعه را تشکیل می دهند و به چه میزانی وجود دارند، این اطلاعات در فرمول خام خلاصه می شوند.

اما این کافی نیست. به عنوان مثال، براساس فرمول تجربی تنها یک ملکول متان ممکن است دارای یک کربن و چهار هیدروژن یا دو کربن و هشت هیدروژن، یا هر ضریبی از CH_4 باشد. هنوز مجبوریم فرمول ملکولی را پیدا نمائیم یعنی: فرمولی که تعداد واقعی هر نوع اتم را در ملکول نشان می دهد.

برای تعیین فرمول ملکولی، ما باید وزن ملکولی را تعیین کنیم. امروزه به طور کلی وزن مولکولی بوسیله طیف جرمی، که اندازه دقیق آن را می دهد، انجام می شود (بخش ۲ - ۱۷) مثلاً "اتان دارای فرمول خام CH_3 است. وزن ملکولی آن ۳۰ می باشد که نشان می دهد از فرمول های ملکولی ممکن C_2H_6 باید فرمول صحیح باشد.

مساله ۱۰ - ۲ تجزیه کمی عنصری نشان می دهد که فرمول خام یک ترکیب CH است. وزن ملکولی بدست آمده ۷۸ می باشد. فرمول مولکولی آن چیست؟

مساله ۱۱ - ۲ احتراق نمونه ای از یک ترکیب به وزن $5/17$ میلی گرم، $10/32$ میلی گرم کربن دی اکسید و $4/23$ میلی گرم آب می دهد. وزن ملکولی آن ۸۸ است. فرمول ملکولی ترکیب چیست؟

مسائل

۱ - درصد ترکیب A، B، C را با استفاده از داده های تجزیه ای زیر محاسبه نمایید:

	وزن نمونه	وزن CO_2	وزن H_2O	وزن AgCl
A	۴/۳۷ میلی گرم	۱۵/۰۲ میلی گرم	۲/۴۸ میلی گرم	- میلی گرم
B	۵/۹۵ میلی گرم	۱۳/۹۷ میلی گرم	۲/۳۹ میلی گرم	۷/۵۵ میلی گرم
C	۴/۰۲ میلی گرم	۹/۱۴ میلی گرم	۳/۷۱ میلی گرم	- میلی گرم

۲ - درصد عناصر ترکیبات زیر را محاسبه نمایید:

- | | | |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| (a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ | (c) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | (e) CH_4ON_2 |
| (b) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | (d) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ | (f) $\text{C}_6\text{H}_8\text{NCl}$ |

۳ - فرمول ساده ترکیباتی را که درصد ترکیب آنها در زیر داده شده است تعیین کنید:

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| (a) 85.6% C, 14.4% H | (d) 29.8% C, 6.3% H, 44.0% Cl |
| (b) 92.2% C, 7.8% H | (e) 48.7% C, 13.6% H, 37.8% N |
| (c) 40.0% C, 6.7% H | (f) 25.2% C, 2.8% H, 49.6% Cl |

(توجه: بخاطر دارید که اکسیژن قابل اندازه گیری نیست.)

۴ - آنالیز کیفی پاپاورین، یکی از آلکالوئیدهای تریاک، عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن را نشان می دهد. آنالیز کمی مقادیر $70/8\%$ کربن، $6/2\%$ هیدروژن، $4/1\%$ نیتروژن را بدست می دهد. فرمول خام پاپاورین را محاسبه کنید.

۵ - متیل اورانژ، معرف اسید و باز، نمک سدیم یک اسید است که دارای کربن، هیدروژن، نیتروژن گوگرد و اکسیژن می باشد. تجزیه کمی آن ۵۱/۴% کربن، ۴/۳% هیدروژن، ۱۲/۸% نیتروژن، ۹/۸% گوگرد و ۷/۰% سدیم را نشان می دهد. فرمول خام متیل اورانژ چیست؟

۶ - احتراق ۶/۵۱ میلی گرم از یک ترکیب، ۲۰/۴۷ میلی گرم کربن دی اکسید و ۸/۳۶ میلی گرم آب می دهد. وزن ملکولی آن برابر ۸۴ است. (a) درصد ترکیب، (b) فرمول خام (c) فرمول ملکولی ترکیب را حساب کنید.

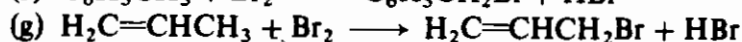
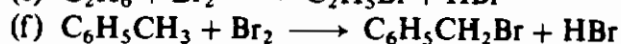
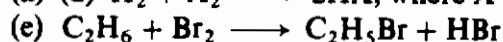
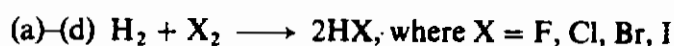
۷ - مایعی با وزن ملکولی ۶۰ حاوی ۴۰/۰% کربن و ۶/۷% هیدروژن است. فرمول ملکولی ترکیب چیست؟

۸ - وزن ملکولی گازی با فرمول خام مساله ۷، برابر ۳ است فرمول ملکولی این ترکیب چیست؟

۹ - تجزیه کمی نیل، ترکیب رنگی معروف، نشان می دهد که این ترکیب حاوی ۷۳/۳% کربن، ۳/۸% هیدروژن و ۱۰/۷% نیتروژن است. وزن ملکولی این ترکیب ۲۶۲ می باشد. فرمول ملکولی نیل چیست؟

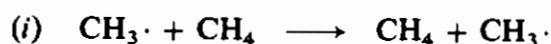
۱۰ - هورمون انسولین حاوی ۳/۴% گوگرد است. (a) می نیمم وزن ملکولی انسولین چیست؟ (b) وزن ملکولی واقعی آن ۵۷۳۴ است؛ به ازاء هر مولکول چند اتم گوگرد وجود دارد؟

۱۱ - ΔH هریک از واکنش های زیر را محاسبه نمایید:

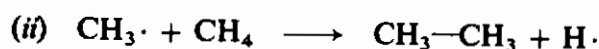


(h) واکنش های (e)، (f) و (g) با مکانیسمی مشابه رادیکال آزاد هالوژناسیون متان انجام می شود. ΔH را برای هر مرحله از این سه واکنش محاسبه نمایید.

۱۲ - (a) رادیکال های آزاد متیل با متان به شکل زیر ترکیب می شود:



با توجه به قدرت پیوندها، نشان دهید که چرا واکنش بالابجای واکنش پائین انجام می پذیرد:



(b) واکنش (i) دارای E_{act} برابر با ۱۳ کیلوکالری می باشد. این واکنش در بخش ۱۲-۲ بر اساس احتمال برخورد به عنوان واکنش محتمل (ولی بدون محصول) ذکر گردید.

احتمال این واکنش در مخلوط ۵۰ : ۵۰ CH_4 و Cl_2 چقدر است؟ (راهنمایی : بخش‌های ۲۰-۲ و ۱۸-۲ را ملاحظه نمایید) .

۱۳- برومیناسیون متان با افزایش مقدار زیادی از HBr کندتر می‌شود (a) مساله را به چه شکلی توجیه می‌نمائید (به بخش ۱۷-۲ مراجعه‌نمائید) . (b) برای این حقیقت که HCl در کلریناسیون متان چنین تاثیری ندارد چه توضیحی دارید . (c) هرواکنشی با کم شدن غلظت واکنش‌دهنده‌ها کند می‌شود . این حقیقت را که برومیناسیون متان به‌طور غیر معمولی و بیشتر از کلریناسیون آن کند می‌شود توجیه کنید .

۱۴- مخلوطی از H_2 و Cl_2 در تاریکی و در دمای اتاق ترکیب نمی‌شوند . در درجه حرارت بالا و یا تحت تاثیر نور (با طول موج قابل جذب بوسیله Cl_2) واکنش شدیدی اتفاق افتاده و HCl ایجاد می‌گردد . در واکنش فوتوشیمیایی بازاء هر فوتون جذب شده حدود یک میلیون مولکول HCl ایجاد می‌گردد . حضور مقدار کمی از اکسیژن به‌طور محسوسی واکنش را کند می‌نماید . (a) مکانیسم ممکن برای توجیه حقایق بالا را خلاصه‌نمائید (b) این حقیقت که مخلوطی از I_2 و H_2 وارد چنین واکنشی نمی‌شود را چگونه توجیه می‌نمائید . (هیدروژن پدید در واقع تشکیل می‌شود ولیکن بوسیله مکانیسم کاملاً " مختلف ") .

۱۵- جریانی از بخار تترا متیل سرب $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ از داخل یک لوله کوارتز که فقط در یک نقطه حرارت می‌بیند ، عبور داده می‌شود ؛ یک آینه سربی در منطقه گرم شده ایجاد می‌شود . گازی که از لوله خارج می‌شود عمدتاً " اتان است " . در مرحله بعد لوله در ناحیه آینه سربی در حالی که تترا متیل سرب از آن عبور می‌کند ، حرارت داده می‌شود ، آینه جدیدی در منطقه گرم شده ایجاد می‌گردد و آینه قبلی ناپدید می‌شود . گاز خارج شده از لوله در این حالت عمدتاً " تترا متیل سرب است " . آزمایشاتی از این قبیل بوسیله فریتز پانت^۱ در دانشگاه برلین انجام شده و شواهد خوبی برای وجود رادیکال‌های با طول عمر کم مانند متیل ارائه داد . (a) نشان دهید که چگونه این نتایج تجربی را می‌توان بر اساس رادیکال‌های آزاد واسطه‌ای توجیه کرد . (b) هرچه قسمت بالای لوله حرارت بیشتری داده شود ، آینه قدیمی کندتر ناپدید می‌شود . این مساله را چگونه توجیه می‌نمائید .

۱۶- هنگامی که مقدار کمی از تترا متیل سرب (۲٪) به مخلوطی از متان و کلر اضافه شود ، کلریناسیون بجای ۲۵۰ درجه در ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد . با توجه به مساله ۱۵ نشان دهید که این حقیقت چگونه مکانیسم بخش ۱۲-۲ را تایید می‌نماید .

آلکانها

جایگزینی رادیکال آزاد

۱-۳ طبقه‌بندی بوسیله ساختمان: خانواده **Classification by structure: the family**

همان‌طور که گفتیم تئوری ساختمانی پایه شیمی آلی است. همه ترکیبات آلی را می‌توان بر اساس ساختمان در چند خانواده طبقه‌بندی نمود. با انجام این عمل درمی‌یابیم که به‌طور همزمان ترکیبات را برحسب خواص شیمیایی و فیزیکی‌شان نیز طبقه‌بندی کرده‌ایم. از این رو یک سری خواص ویژه مشخص کننده نوع خواصی ساختمان است.

در یک خانواده تفاوت‌هایی در خواص وجود دارد. به‌عنوان مثال ممکن است تمام اعضاء خانواده با یک واکنش‌گر خاصی وارد واکنش شوند، اما بعضی از آنها ممکن است ساده‌تر از بقیه عمل نمایند. در یک ترکیب منفرد ممکن است اختلافاتی در خواص وجود داشته باشد، یعنی یک‌قسمت از مولکول فعال‌تر از قسمت دیگر باشد. یک چنین اختلافاتی در خواص با اختلافات در ساختمان مرتبط می‌باشند.

در ضمن بررسی هر خانواده از ترکیبات آلی قبل از هرچیز خواهیم دید چه ساختمان و خواصی از مشخصات ویژه آن خانواده است. بعد خواهیم دید که چگونه ساختمان و خواص در یک خانواده تغییر می‌کنند. این واقعیات را نمی‌توان به سادگی به حافظه سپرد، لذا در هر جا که ممکن باشد کوشش خواهیم کرد که ارتباط خواص را با ساختمان و تغییرات خواص را برحسب تغییرات ساختمان درک کنیم.

پس از مطالعه متان به‌طور نسبتاً مفصل حال به اعضاء پیچیده‌تر خانواده آلکان‌ها توجه می‌نمائیم. این هیدروکربن‌ها بر اساس ساختمان‌شان به خانواده متان تعلق دارند و خواص آنها از خواص متان پیروی می‌کند. به‌رحال به واسطه بزرگی اندازه و پیچیدگی این ترکیبات برخی نکات جدید ویژه‌ای به وجود می‌آیند.

Structure of ethane

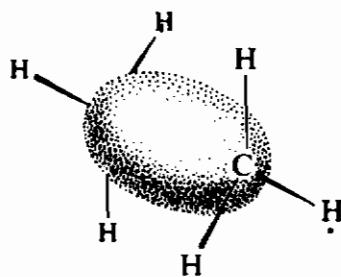
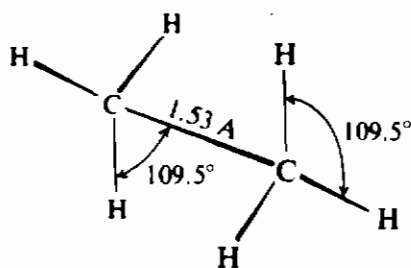
۲-۳ ساختمان اتان

از نظر اندازه بعد از متان، اتان C_2H_6 ، است. اگر اتم‌های این مولکول براساس قاعده یک پیوند (یک زوج الکترون) برای هر هیدروژن و چهار پیوند (چهار زوج الکترون) برای هر کربن با پیوندهای کووالانسی بهم مرتبط شوند، ساختمان زیر حاصل می‌شود.



Ethane

هر کربن به سه هیدروژن و یک کربن دیگر متصل است. از آنجا که هر اتم کربن به چهار اتم دیگر متصل شده است، اوربیتال‌های پیوندی آن (اوربیتال sp^3) به سمت گوشه‌های یک چهار وجهی هدایت می‌شوند. همچون در متان، پیوندهای کربن هیدروژن از همپوشانی اوربیتال‌های sp^3 با اوربیتال‌های $1s$ هیدروژن نتیجه می‌شوند و پیوند کربن-کربن از همپوشانی دو اوربیتال sp^3 حاصل می‌گردد. پیوندهای کربن-هیدروژن و کربن-کربن دارای توزیع الکترونی یکسان هستند و به صورت استوانه‌ای متقارن درحول خطی که هسته اتم‌ها را بهم متصل می‌کنند می‌باشند. (شکل ۱-۳ را ببینید)؛ به علت این تشابه شکلی پیوندها با همان نام پیوند σ (پیوند سیگما) خوانده می‌شوند.



بنابر این در اتان زوایای پیوند کربن-هیدروژن بایستی بسیار شبیه متان یعنی در حدود 109.5° و 1.10 \AA باشد. پراش الکترونی و مطالعات طیف سنجی این ساختمان را از هر جهت تأیید می‌کند و اندازه‌های حاصل برای مولکول (شکل ۲-۳) عبارتند از زاویه پیوندها 109.5° ؛ طول $C-H$ ، 1.10 \AA ، طول $C-C$ ، 1.53 \AA . مطالعات مشابه نشان

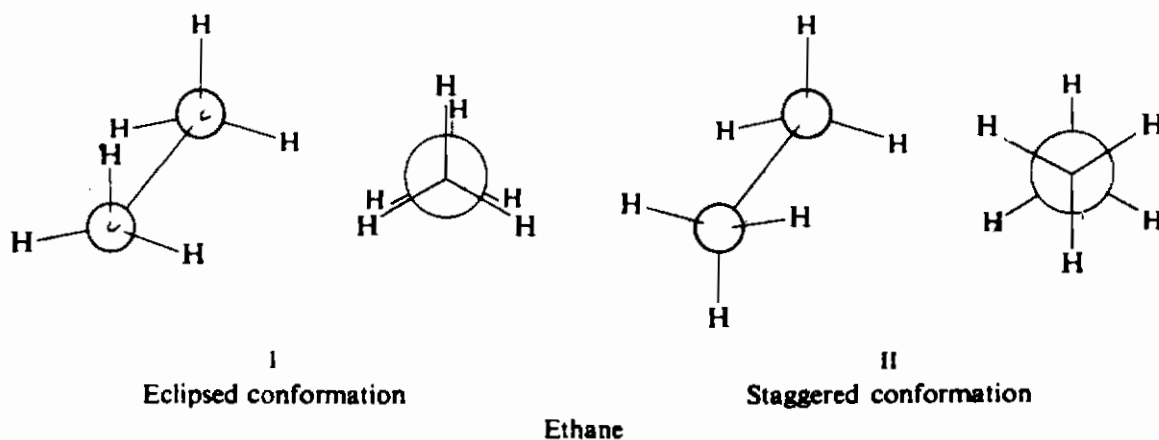
داده است که این مقادیر، با جزئی اختلاف، تقریباً از ویژهگی‌های پیوند کربن-هیدروژن و کربن-کربن آلکانها هستند.

۳-۳ چرخش آزاد حول پیوند یگانه کربن-کربن. کنفورم‌های ماسیونها-کشش چرخشی

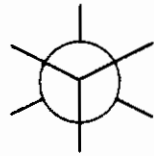
Free rotation about the carbon-carbon single bond. Conformations. Torsional strain

این زوایا و طول پیوندها ما را به یک آرایش واحد از اتم‌ها در مولکول اتان محدود نمی‌کند، زیرا ارتباط بین هیدروژن‌های یک کربن و هیدروژن‌های کربن دیگر شکل ثابتی ندارد. می‌توانیم آرایشی مانند I داشته باشیم که در آن هیدروژن‌ها کاملاً "مقابل هم قرار می‌گیرند، آرایشی مانند II که در آن هیدروژن‌ها کاملاً "نیوشیده هستند و یا آرایش‌های نامحدودی بین این دو را داشته باشیم. کدام یک از ساختمان‌ها، ساختمان واقعی اتان است؟ پاسخ این است که: تمام آنها.

دیدیم پیوندی که اتم‌های کربن را بهم متصل می‌کند در حول خطی که دو هسته کربن را بهم می‌پیوندد تقارن استوانه‌ای دارد؛ لذا همپوشانی و قدرت پیوند باید برای تمام آرایش‌های ممکنه یکسان باشد. اگر آرایش‌های مختلف از نظر انرژی تفاوتی نداشته باشند، مولکول به هیچ کدام از آنها محدود نمی‌شود، بلکه می‌تواند به آزادی از یکی به دیگری تبدیل شود. از آنجا که لازمه تغییر از یکی به دیگری چرخش حول پیوند کربن-کربن است، لذا این آزادی به صورت تغییر با این عبارت که آزادی چرخش در حول پیوند یگانه کربن-کربن وجود دارد، بیان می‌شود.



آرایش‌های گوناگون اتم‌ها که بتوانند به وسیله چرخش در حول پیوندهای یگانه به یکدیگر تبدیل شوند کنفورم‌اسیون خوانده می‌شوند. I را کنفورم‌اسیون پوشیده و II را کنفورم‌اسیون نپوشیده می‌نامند. (کنفورم‌اسیون‌های نامحدود واسط را کنفورم‌اسیون تابدار گویند) .



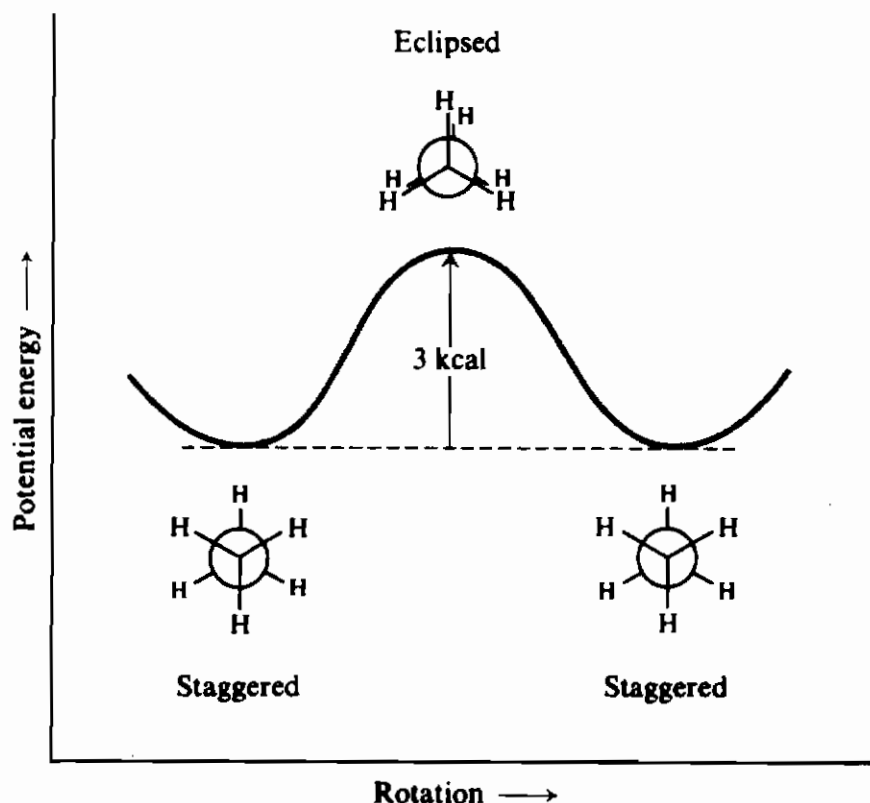
متداولترین فرم نمایش این ساختمانها از این نوع به طرح نیومن معروف است که به نام ام. اس. نیومن از دانشگاه ایالتی اوهایو که اولین بار آنرا پیشنهاد کرده، نامگذاری شده است.

این شکل هنوز کامل نیست. بعضی از خواص فیزیکی نشان می‌دهند که چرخش، گاملاً آزاد نبوده، یک سد انرژی در حدود ۳ کیلوکالری برمول وجود دارد. انرژی پتانسیل مولکول برای کنفورم‌اسیون نپوشیده، حداقل می‌باشد و لیکن در اثر چرخش افزایش یافته و در کنفورم‌اسیون پوشیده به حداکثر می‌رسد (شکل ۳-۳). بیشتر مولکول‌های اتان طبیعتاً به صورت کنفورم‌اسیون نپوشیده یعنی پایدارترین فرم وجود دارند، یا به عبارت دیگر هر مولکول بیشتر اوقات خود را در پایدارترین کنفورم‌اسیون می‌گذراند.

تا چه حد مولکول‌های اتان برای چرخیدن از یک آرایش نپوشیده به دیگری آزاد هستند؟ سد ۳ کیلوکالری بسیار زیاد نیست؛ حتی در دمای اتاق بخشی از برخوردها که تبدیل سریع آرایش‌های نپوشیده را انجام دهند دارای انرژی کافی هستند. برای بیشتر مقاصد علمی، فرض می‌کنیم که چرخش در حول پیوند یگانه کربن-کربن آزاد باشد.

طبیعت سد چرخشی در اتان شناخته شده نیست و یا- چیز یگانه نیست- به سادگی قابل توصیف نیست. این انرژی زیاده‌تر از حدی است که به نیروهای وان در والس نسبت داده شود (بخش ۴۹-۱): اگرچه هیدروژن‌ها در کنفورم‌اسیون پوشیده نسبت به نپوشیده نزدیک‌ترند، اما آنها روی کربن‌های مقابل برای ایجاد ازدحام به اندازه کافی بزرگ نیستند. به نظر می‌رسد که سد از برهم‌کنش، بین ابرهای الکترونی پیوندهای کربن-هیدروژن به وجود آمده باشد. محاسبات مکانیک کوانتومی نشان می‌دهند که این سد، باید وجود داشته باشد و شاید "عدم درک کافی" به علت اشکال در برگرداندن اصطلاحات ریاضی به فیزیکی باشد. دوسری اوربیتال در اتان مثل اوربیتالهای پیوندی متان، تمایل دارند تا حد امکان از یکدیگر دور، یعنی نپوشیده باشند.

انرژی لازم برای چرخش مولکول اتان در حول پیوند کربن - کربن را انرژی چرخشی می‌نامند. عدم پایداری نسبی کنفورمسیون پوشیده - یا هر کنفورمسیون تابدار واسطه مربوط به کشش چرخشی است.



شکل ۳-۳ تغییرات انرژی پتانسیل در ضمن چرخش حول پیوند یگانه کربن - کربن اتان.

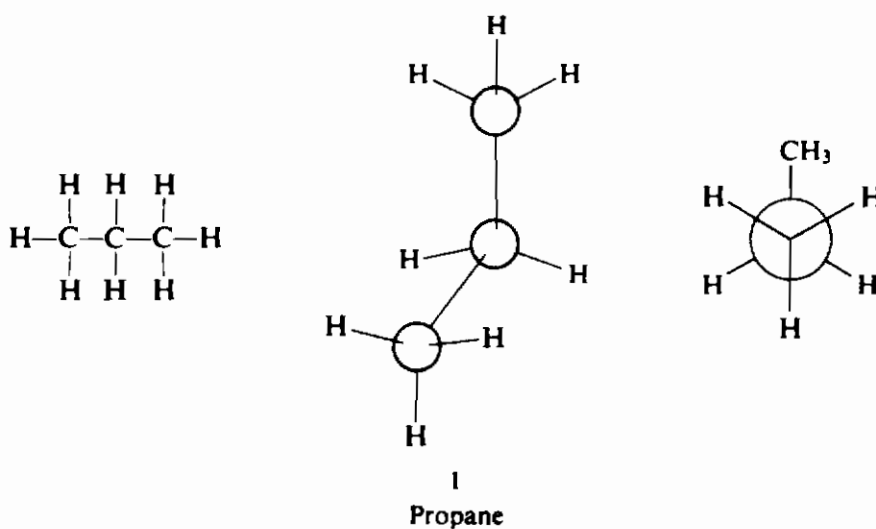
وقتی که هیدروژنهای اتان بوسیله اتم‌های دیگر یا گروهی از اتم‌ها جایگزین شوند عوامل دیگر در پایداری نسبی کنفورمسیونها ظاهر می‌شوند. نیروهای وان‌دروالس، برهم‌کنشهای دوقطبی - دوقطبی، پیوند هیدروژنی، اما تمایل اوربیتالهای پیوندی کربنهای مجاور به فرم پوشیده، و هر چرخشی که آن را از کنفورمسیون پوشیده دور کند همراه با کشش چرخشی خواهد بود.

Propane and the butanes

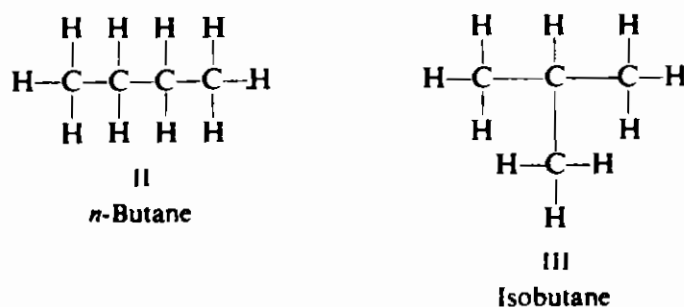
۳-۴ پروپان و بوتانها

عضو بعدی خانواده آلکانها پروپان C_3H_8 است. دوباره با پیروی از قانون یک‌پیوند برای هر هیدروژن و چهار پیوند برای هر کربن به ساختمان I می‌رسیم. در اینجا چرخش آزاد می‌تواند در حول محور دو پیوند کربن - کربن انجام شود. اگرچه

گروه متیل به طور قابل ملاحظه‌ای از هیدروژن بزرگتر است و لیکن سد چرخشی (۳/۳ کیلو-کالری بر مول) فقط به مقدار خیلی کمی از اتان بیشتر است. واضح است که ازدحام قابل ملاحظه‌ای در کنفورمسیون پوشیده وجود ندارد و سد چرخشی عمدتاً نتیجه همان عاملی است که در مورد سد چرخشی اتان ذکر شده: گشش چرخشی.



هنگامی که بوتان، C_4H_{10} ، را مورد بررسی قرار می‌دهیم، درمی‌یابیم که برای آنها احتمال دو ساختمان II و III وجود دارد. II دارای یک زنجیر چهارکربنی و III دارای یک زنجیر سه کربنی با یک شاخه یک کربنی است. بدون شک این ساختمان‌ها متفاوت هستند،



زیرا هیچ مقدار حرکتی، نیم چرخشی، یا چرخشی در حول پیوندهای کربن-کربن آنها را بر یکدیگر منطبق نمی‌کند. می‌توان دید که در ساختمان راست زنجیر (II) هر کربن حداقل دو هیدروژن دارد، در صورتی که در ساختمان زنجیری شاخه‌دار (III) یک کربن فقط دارای یک هیدروژن است، یا ممکن است متوجه شوید که در ساختمان زنجیری شاخه‌دار (III) یک کربن به سه کربن دیگر متصل است، در صورتی که در ساختمان راست زنجیر (II) هیچ کربنی به بیش از دو کربن دیگر متصل نیست.

در تائید این پیش‌بینی پی می‌بریم که دو ترکیب با فرمول یکسان، C_4H_{10} ، از هم جدا شده‌اند. شکی وجود ندارد که این دو ماده ترکیبات متفاوتی هستند، زیرا دارای تفاوت‌های واضحی در خواص فیزیکی و شیمیایی هستند (جدول ۱-۳ را ببینید). به عنوان مثال یکی از آنها در صفر درجه و دیگری در 12° - درجه می‌جوشد. طبق تعریف آنها را ایزومر می‌نامند (۱-۲۴).

جدول ۱-۳ ثابتهای فیزیکی ایزومرهای بوتان.

	<i>n</i> -Butane	Isobutane
b.p.	0°	-12°
m.p.	-138°	-159°
sp.gr. at -20°	0.622	0.604
solub. in 100 mL alcohol	1813 mL	1320 mL

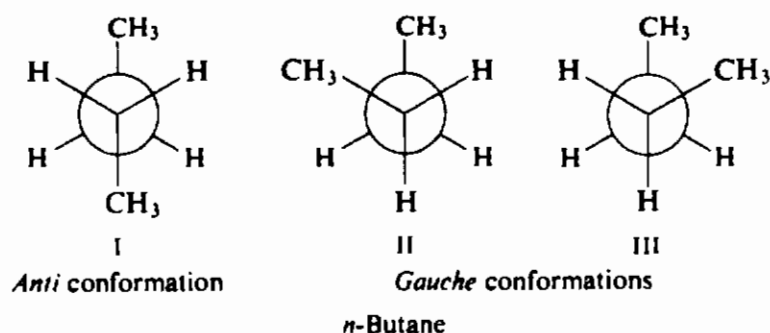
دو ترکیب با فرمول C_4H_{10} شناخته شده‌اند و ما دوساختمان را برای نشان دادن آنها ترسیم کردیم. سؤال بعدی این است که چه ساختمانی چه ترکیبی را نشان می‌دهد؟ در جواب آن به تعداد ایزومرها برمی‌گردیم. بوتان‌ها را می‌توان مانند متان کلره کرد؛ کلریناسیون را می‌توان تا آنجا پیش برد که به ازای هر مولکول دو اتم کلر وجود داشته باشد. از بوتان با نقطه جوش صفر شش محصول ایزومری به فرمول $C_4H_8Cl_2$ و از بوتان با نقطه جوش 12° - درجه، فقط سه ایزومر بدست می‌آید. درمی‌یابیم که می‌توان شش دی‌کلرو بوتان راست زنجیر و سه دی‌کلرو بوتان زنجیری شاخه‌دار بدست آورد. بنابراین بوتان با نقطه جوش صفر باید دارای راست زنجیر و بوتان با نقطه جوش 12° - درجه باید دارای زنجیر شاخه‌دار باشد. برای تشخیص این دو ایزومر، ساختمان راست زنجیر را *n*- بوتان (منظور " بوتان نرمال ") و ساختمان شاخه‌دار را ایزوبوتان می‌نامند.

مساله ۱-۳ ساختمان‌های تمام مشتقات احتمالی دی‌کلرو حاصل از (a) *n*- بوتان؛ (b) ایزوبوتان را رسم کنید.

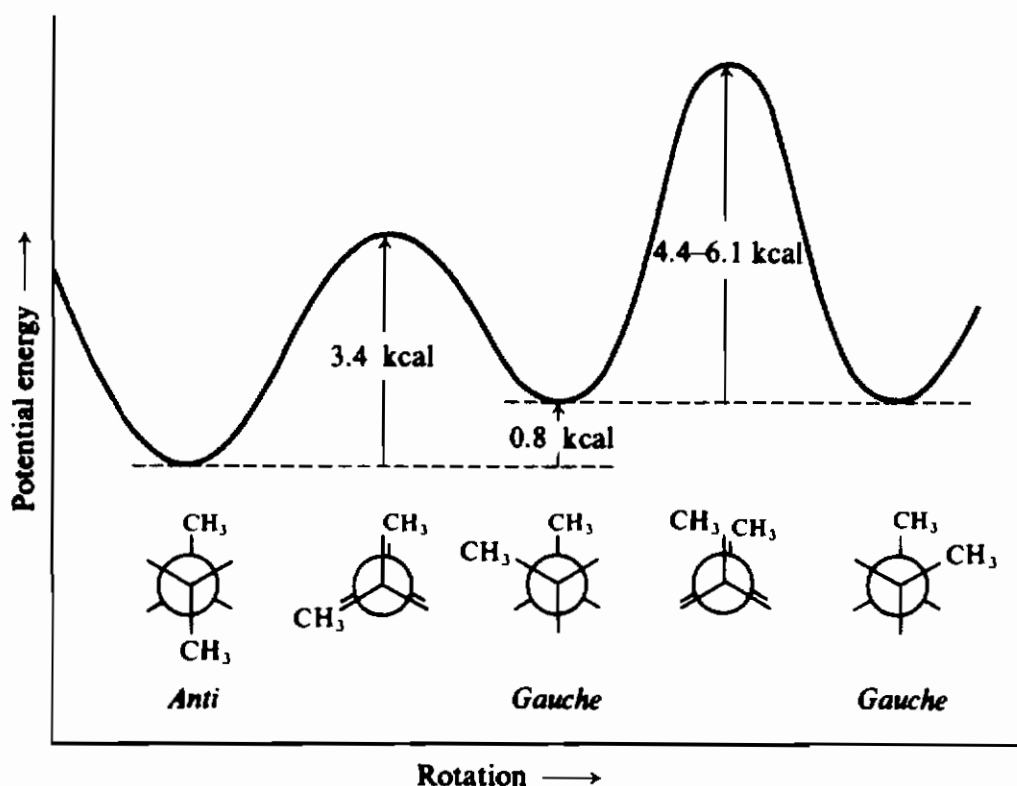
مساله ۲-۳ آیا می‌توان براساس تعداد مشتقات ایزومری مونوکلرو، ساختمان‌هایی به ایزومرهای بوتان نسبت داد؟

۵-۳ کنفورماسیون‌های *n* - بوتان - رانش و اندروالسی**Conformations of *n*-butane. Van der Waals repulsion**

حال مولکول بوتان و کنفورماسیون‌های آن را به طور عمیق‌تری بررسی می‌نمائیم. با توجه به پیوند میانی C—C، می‌بینیم که این مولکول شبیه اتان است و لیکن یک گروه متیل به جای یک هیدروژن در هر کربن قرار گرفته است. مانند اتان، کنفورماسیون‌های نپوشیده دارای انرژی چرخشی پایین‌تری بوده و بنابراین از کنفورماسیون‌های پوشیده پایدارترند. اما به علت حضور گروه‌های متیل، در اینجا دو نکته جدید باید مورد نظر قرار گیرد: اولاً، "چندین کنفورماسیون نپوشیده مختلف وجود دارند، و ثانیاً" علاوه بر کشش چرخشی عامل دیگری وجود دارد که پایداری کنفورماسیونی را تحت تاثیر قرار می‌دهد.



کنفورماسیونی به نام کنفورماسیون آنتی، I، وجود دارد که در آن گروه‌های متیل تا آنجا که ممکن است از یکدیگر فاصله دارند (زاویه دو وجهی 180°). دو کنفورماسیون گوش II و III وجود دارند که در آنها گروه‌های متیل فقط به اندازه 60° از یکدیگر فاصله دارند. (کنفورماسیون‌های II و III تصاویر آینه‌ای یکدیگرند و پایداری یکسانی دارند، بهر حال آنها متفاوتند). (مدل‌های آنها را بسازید و خود را متقاعد نمائید که چنین است). معلوم شده که کنفورماریون آنتی، پایدارتر (به اندازه $8/8$ کیلوکالری بر مول) از گوش است (شکل ۴-۳). هر دو آنها آزاد از کشش چرخشی هستند. اما در کنفورماسیون گوش، گروه‌های متیل نسبت بهم فشرده بوده، یعنی از شعاع‌های و اندروالسی‌شان به یکدیگر نزدیک‌ترند؛ تحت این شرایط نیروهای و اندروالسی از نوع رانشی هستند (بخش ۱۹-۱) و انرژی کنفورماسیون را افزایش می‌دهند. به عبارت دیگر رانش و اندروالسی (یا رانش فضائی) بین مولکول‌های متیل وجود دارد. و مولکول به علت کشش و اندروالسی (کشش فضائی) پایداری کمتری دارد.

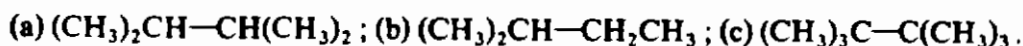


شکل ۳-۴ تغییرات انرژی پتانسیل در ضمن چرخش حول پیوند C_2-C_3 از n بوتان

کشش و اندر والسی نه فقط پایداری نسبی کنفورماسیون‌های گوناگون نپوشیده را تحت تاثیر قرار می‌دهد بلکه ارتفاع سدهای بین آنها را نیز تغییر می‌دهد. هنگامی که دو گروه متیل از مقابل همدیگر عبور می‌کنند - بجای عبور از مقابل هیدروژن‌ها - انرژی به حداکثر می‌رسد و سد چرخشی به بالاترین مقدار خود رسیده و مقدار آن بین $4/4$ تا $6/1$ کیلوکالری برمول تخمین زده می‌شود. با این همه این مقدار انرژی نیز آنقدر پائین است که حداقل در درجه حرارت معمولی انرژی برخورد‌های مولکولی موجب چرخش سریع می‌شوند. مولکول لحظه‌ای در کنفورماسیون گوش و در لحظه بعدی در کنفورماسیون آنتی قرار می‌گیرد. ما به روابطی از این قبیل که بین کنفورماسیون‌های n -بوتان وجود دارد در بخش ۲۰ - ۴ بازخواهیم گشت.

مساله ۳-۳ محاسبات و همچنین شواهد تجربی نشان می‌دهند که، زاویه دو وجهی بین گروه‌های متیل در کنفورماسیون گوش n -بوتان قدری بیشتر از 60 درجه است. چگونه آن را توجیه می‌کنید؟

مساله ۴ - ۳ فقط با در نظر گرفتن چرخش حول پیوند نشان داده شده، منحنی انرژی پتانسیل ترکیبات زیر را برحسب چرخش به صورت شکل ۴ - ۳ رسم کنید :

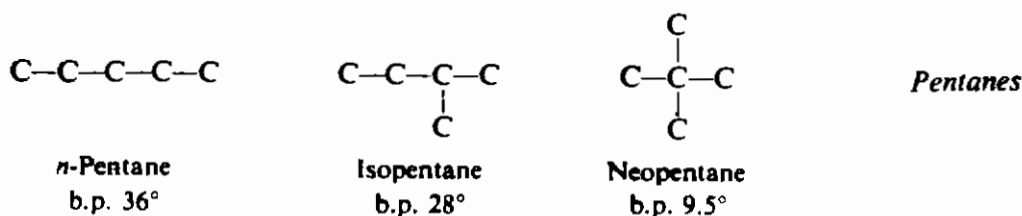


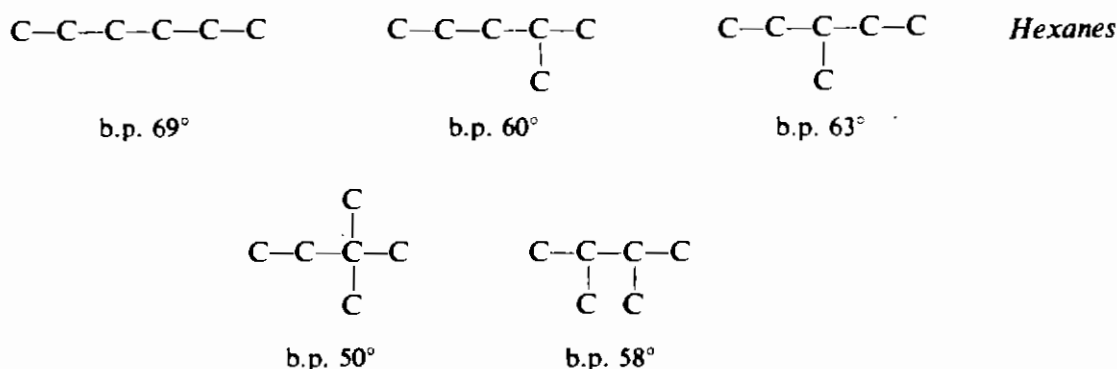
(d) ارتفاع سدهای انرژی آنها را با یکدیگر و با آنهایی که در شکل ۴ - ۳ هستند، مقایسه کنید .

۶ - ۳ آلکانهای بالاتر ، سریهای همرده Higher alkanes. The homologous series

اگر فرمولهای مولکولی آلکانها را که تاکنون ملاحظه کرده ایم ، مورد بررسی قرار دهیم ، مشاهده خواهیم کرد که بوتان یک کربن و دو هیدروژن بیش از پروپان و پروپان به نوبه خود یک کربن و هیدروژن بیش از اتان دارد و بقیه آلکانها نیز چنین ترتیبی دارند . یک سری از ترکیبات که در آنها هر عضو با عضو بعدی به میزان ثابتی اختلاف دارد یک سری همرده نامیده می شود و اعضاء سری را هم شکل می نامند . خانواده آلکانها چنین سریهای همرده را تشکیل می دهند ، اختلاف ثابت بین دو عضو متوالی یک CH_2 است . همچنین توجه داریم که در هر یک از این آلکانها تعداد اتمهای هیدروژن دو تا بیشتر از دو برابر تعداد اتمهای کربن است ، به طوری که ممکن است فرمول عمومی اعضاء این سری را به صورت $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ نشان داد . همان طور که بعداً خواهیم دید سریهای همرده دیگر نیز دارای فرمول عمومی مختص بخود هستند .

مطابق این فرمول عمومی ، آلکان بعدی ، پنتان ، دارای فرمول عمومی C_5H_{12} و بعد از آن هگزان C_6H_{14} ، هپتان ، C_7H_{16} است و بقیه نیز به همین ترتیب ادامه می یابند . انتظار می رود که هرچه تعداد اتمها افزایش می یابد ، تعداد آرایشهای ممکن اتمها نیز زیادتر شود . به تدریج که در سری آلکانها پیش می رویم به واقعیت این موضوع پی می بریم که ، تعداد ایزومرها در همردههای متوالی به میزان شگفت آوری افزایش می یابند . سه ایزومر برای پنتان ، پنج ایزومر برای هگزان ، نه ایزومر برای هپتان و هفتاد و پنج ایزومر برای دکان (C_{10}) وجود دارد . برای ای کوزان بیست کربنی ، ۳۶۶۳۱۹ ایزومر امکان پذیر است . اسکلت کربنی ایزومرهای پنتان و هگزان در زیر نشان داده شده اند .





تمرین در رسم ساختمان‌های ایزومری مربوط به فرمول مولکولی واحد، حائز اهمیت است. برای انجام آن، داشتن یک سری از مدل‌های مولکولی می‌تواند مفید باشد زیرا نشان می‌دهند، بسیاری از ساختمان‌ها که در موقع رسم روی کاغذ یکسان به نظر می‌رسند در واقع یکسان نیستند.

مساله ۵-۳ ساختمان‌های (a) نه ایزومر پنتان (C_5H_{12})، (b) هشت ایزومر کلروپنتان ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$)؛ (c) نه ایزومر دی برومو بوتان ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$) را رسم کنید.

Nomenclature

۳-۷ نامگذاری

دیدیم که نام‌های متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان برای آلکان‌هایی استفاده می‌شود که به ترتیب شامل یک، دو، سه، چهار و پنج اتم کربن هستند. جدول ۲-۳ اسامی تعداد زیادی از آلکان‌های بزرگتر را نشان می‌دهد. بجز در مورد چهار عنصر اول این خانواده، نام بقیه به سادگی از پیشوند یونانی (یا لاتین) برای تعداد معینی کربن در آلکان مشتق می‌شوند، بنابراین پنتان برای پنج، هگزان برای شش، هپتان برای هفت، اکتان برای هشت و غیره به کار می‌رود.

جدول ۲-۳ نام آلکان‌ها

CH_4 methane	C_9H_{20} nonane
C_2H_6 ethane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ decane
C_3H_8 propane	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ undecane
C_4H_{10} butane	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ dodecane
C_5H_{12} pentane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ tetradecane
C_6H_{14} hexane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ hexadecane
C_7H_{16} heptane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ octadecane
C_8H_{18} octane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ eicosane

دانشجویان باید اسامی حداقل ۱۰ آلکان اول را حفظ کنند. همزمان با آن، اسامی ده عضو اولیه آلکان‌ها، آلکین‌ها، الکل‌ها و غیره را فرامی‌گیرند زیرا اسامی بسیاری از خانواده‌های ترکیبات با یکدیگر ارتباط نزدیک دارند. برای مثال نامهای پروپان، پروپین و پروپین مختص آلکان، الکن و آلکین سه کربنه می‌باشند.

اما تقریباً "هر آلکانی می‌تواند تعدادی ایزومر ساختمانی داشته باشد و لذا باید یک اسم دیگر برای هر ایزومر وجود داشته باشد. بوتان‌ها و پنتان‌ها با استفاده از پیشوندهای: *n*- بوتان و ایزوبوتان؛ *n*- پنتان، ایزوپنتان، و نئوپنتان مشخص می‌شوند. اما پنج هگزان، نه هپتان و هفتادوپنج دکان وجود دارند؛ ابداع یک پیشوند متفاوت برای هر یک از ایزومرها مشکل خواهد بود و مشکل‌تر از آن به خاطر سپردن این پیشوندها می‌باشد. واضح است که برای نامگذاری ایزومرها باید از یک روش سیستماتیک استفاده نمود.

با توسعه شیمی آلی روشهای مختلفی نیز برای نامگذاری اعضاء هر طبقه از ترکیبات آلی ابداع شده است؛ هر روشی، وقتی ابداع شده که سیستم نامگذاری قبلی به خاطر افزایش تعداد ترکیبات آلی، ناکافی تشخیص داده شده است. متأسفانه هنوز هم چندین سیستم نامگذاری باقی مانده‌اند و در حال حاضر به‌کار برده می‌شوند. حتی اگر خود را قانع کنیم که فقط از یک سیستم استفاده کنیم مجبور خواهیم شد اسامی به‌کار برده شده به وسیله شیمیدان‌های دیگری را نیز درک نمائیم؛ بنابراین لازم است که بیش از یک سیستم نامگذاری را یاد بگیریم، اما قبل از آن باید اسامی برخی از گروههای آلی را فراگیریم.

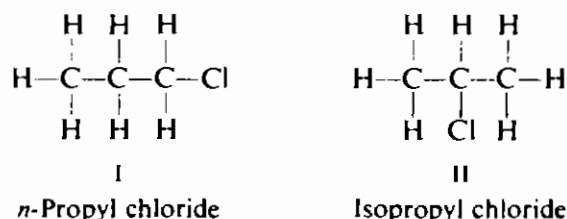
Alkyl groups

۸-۳ گروههای آلکیل

با مطالعه شیمی معدنی، دریافتیم که برای بعضی از گروه‌ها که فقط قسمتی از مولکول را می‌سازند، و با این حال در بسیاری از اوقات به عنوان یک واحد ظاهر می‌شود، نامی قایل می‌شویم. برای مثال، NH_4^+ آمونیوم؛ NO_3^- نیترات؛ SO_3^{2-} سولفیت نامیده می‌شوند. برخی از گروه‌هایی که مداماً "به عنوان واحد ساختمانی مولکول‌های آلی ظاهر می‌شوند به همین طریق نامگذاری می‌شوند. دیدیم که کلرومتان، CH_3Cl ، به نام متیل کلرید نیز معروف است. گروه CH_3 در هرجا که ظاهر شود متیل نامیده می‌شود، CH_3Br متیل برومید CH_3I متیل یدید، و CH_3OH متیل الکل نام دارند. به طریق مشابه، گروه C_2H_5 اتیل، C_3H_7 پروپیل، و C_4H_9 بوتیل نامیده می‌شود.

این گروهها با حذف آن *-ane* از نام آلکان مربوطه و جایگزین نمودن آن بوسیله "ایل" *-yl* نامگذاری می‌شوند، مجموع آنها گروه آلکیل نام دارند. فرمول عمومی یک گروه آلکیل

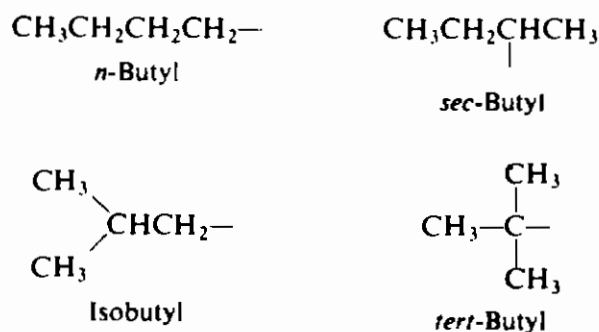
C_nH_{2n+1} است، زیرا یک اتم هیدروژن کمتر از آلکان مربوطه به خود C_nH_{2n+2} دارد. در میان گروههای آلکیل مجدداً " با مسأله ایزومری مواجه می‌شویم. فقط یک نوع متیل کلرید یا اتیل کلرید وجود دارد، و بنابراین فقط یک گروه متیل یا اتیل وجود دارد. بهر حال می‌توان مشاهده کرد که دو نوع پروپیل کلرید، I و II وجود دارد و بنابراین وجود دو گروه پروپیل امکان پذیر است. این گروه‌ها هر دو دارای زنجیر پروپان هستند، اما از نظر محل اتصال



کلر، بایکدیگر متفاوتند؛ آنها را *n*- پروپیل و ایزوپروپیل می‌نامند. می‌توانیم به وسیله اسامی *n*- پروپیل کلرید و ایزوپروپیل کلرید دو نوع کلرید را از یکدیگر تشخیص دهیم؛ دو



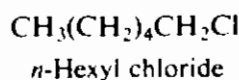
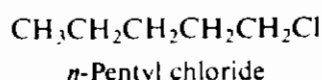
نوع پروپیل برومید، یدید، الکل‌ها، و مانند آنها را به همین طریق از یکدیگر متمایز می‌کنیم. همچنین چهار گروه بوتیل وجود دارد که دو تا از آنها از *n*- بوتان راست زنجیر و دو تای دیگر از ایزوبوتان زنجیری شاخه‌دار مشتق می‌شوند. آنها را همچنان که در زیر نشان داده شده *n*- (نرمال)، *sec* (نوع دوم)، ایزو- و *tert* (نوع سوم) می‌نامند. در اینجا نیز اختلاف بین *n*- بوتیل و *sec*-بوتیل و بین ایزوبوتیل و *tert*-بوتیل مربوط به محل اتصال گروه آلکیل با بقیه مولکول است.



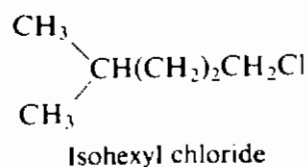
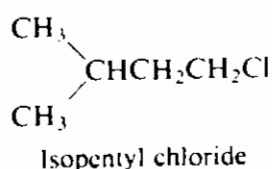
بعد از بوتیل تعداد گروه‌های ایزومری مشتق از هر آلکان آن قدر زیاد است که نامگذاری آنها به وسیله پیشوندهای مختلف، عملی نیست. هر چند این روش محدود است ولی برای

گروه‌های کوچکی که ذکر شدند، کاربرد وسیعی دارد، سایر این دانشجویان باید این نام‌ها را به خاطر سپرده و این گروه‌ها را در یک نظر به هر طریقی که‌شان داده شده باشند بتوانند تشخیص دهند.

وقتی که گروه بزرگی مورد بررسی است، یکی از چندین آرایش ممکنه‌اش را می‌توان سوسله این سیستم ساده نشان داد. پیشوند n - را برای گروه آلکیلی سه‌کار می‌برند که در آن تمام کربن‌ها تشکیل یک زنجیر مستقیم را داده و در آن محل اتصال در انتهای کربن فرار می‌گیرد؛ به‌عنوان مثال:



پیشوند ایزو – برای نشان دادن هر گروه آلکیلی (با ۶ کربن یا کمتر) به کار می‌رود که دارای یک شاخه یک کربنی جنب کربن ماقبل آخر زنجیر باشد و محل اتصال آن در انتهای دیگر زنجیر باشد. برای مثال:

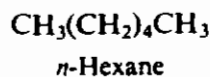
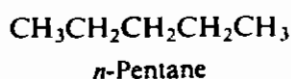


اگر شاخه در موضع دیگری وجود داشته باشد، یا اگر نقطه اتصال در هر موضع دیگری باشد، این نام را نمی‌توان به کار برد. حال که اسامی بعضی از گروه‌های آلکیل را یاد گرفتیم، به مساله اصلی، نامگذاری آلکان‌ها برمی‌گردیم.

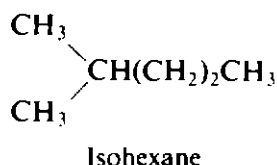
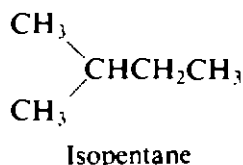
Common names of alkanes

۹-۳ اسامی عمومی آلکانها

همان طوری که قبلاً دیده‌ایم، پیشنهادها n ، ایزو-، و نئو- برای تشخیص بوتان‌ها و پنتان‌های گوناگون از یکدیگر کافی هستند، اما در مورد ترکیبات بعدی تعداد پیشنهادها زیادی مورد نیازند که کاربردشان عملاً "غیرممکن" است. با وجود این برای هر آلکانی صرفنظر از اندازه‌اش، اگر کربن‌هایش تشکیل یک زنجیر مستقیم بدون شاخه بدهند پیشوند n - به کار برده می‌شود.



ایزو آلکان ترکیبی است ۶ کربنه یا کمتر که در آن تمام کربن‌ها بجز یکی، تشکیل یک زنجیر مستقیم را می‌دهند و آن یک کربن به کربن ماقبل آخر متصل است.



برای نامگذاری آلکان‌های بالاتر دیگر، از سیستم ایوپاک IUPAC که در قسمت بعدی بررسی می‌گردد، استفاده می‌شود (بعضی اوقات برای سادگی، آلکان‌ها را به صورت مشتقی از متان نامگذاری می‌کنند؛ (به عنوان مثال، I در همین صفحه)).

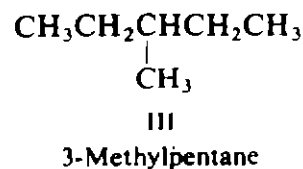
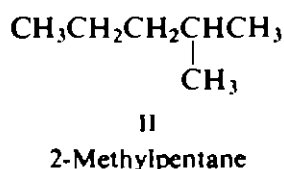
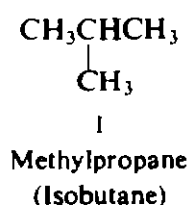
IUPAC names of alkanes

۱۰-۳ نامگذاری آلکان‌ها به روش آیوپاک

برای ابداع یک سیستم نامگذاری که بتواند حتی در مورد پیچیده‌ترین ترکیبات به کار برده شود، کمیته‌ها و کمیسیون‌های مختلفی تشکیل شده‌اند که شیمی‌دانان از سال ۱۸۹۲ هر ساله در آنها شرکت داشته‌اند. در وضعیت فعلی، سیستم آیوپاک (جامعه بین‌المللی شیمی نظری و کاربردی) سیستمی است که مورد تأیید قرار گرفته است. از آنجا که این سیستم شیوه‌یکسانی را برای تمام خانواده‌های ترکیبات آلی اعمال می‌کند، آن را به‌طور مفصل برای آلکانها بررسی می‌کنیم.

قواعد اصلی سیستم آیوپاک به قرار زیرند:

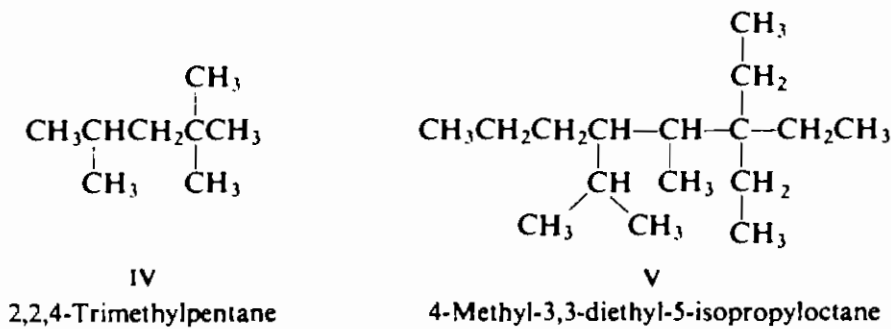
۱- طولانی‌ترین زنجیر مستقیم را به عنوان ساختمان اصلی انتخاب می‌کنیم، و ترکیب را به عنوان مشتقی از این ساختمان در نظر می‌گیریم که در آن جایگزینی هیدروژن توسط گروه‌های آلکیل صورت گرفته است. ایزوبوتان (I) را می‌توان نتیجه جایگزینی یک اتم هیدروژن پروپان بوسیله یک گروه متیل در نظر گرفت و بنابراین می‌توان آن را متیل پروپان نامید.



۲- جایی که لازم باشد، همچون در ایزومرهای متیل پنتان (II و III)، شماره کربنی که گروه آلکیل به آن متصل است ذکر می‌گردد.

۳ - در شماره‌گذاری زنجیر کربن اصلی، از انتهای شروع می‌کنیم که منتج به استفاده از کمترین رقم‌ها گردد، بنابراین II را بجای ۴ - متیل پنتان، ۲ - متیل پنتان می‌نامیم.

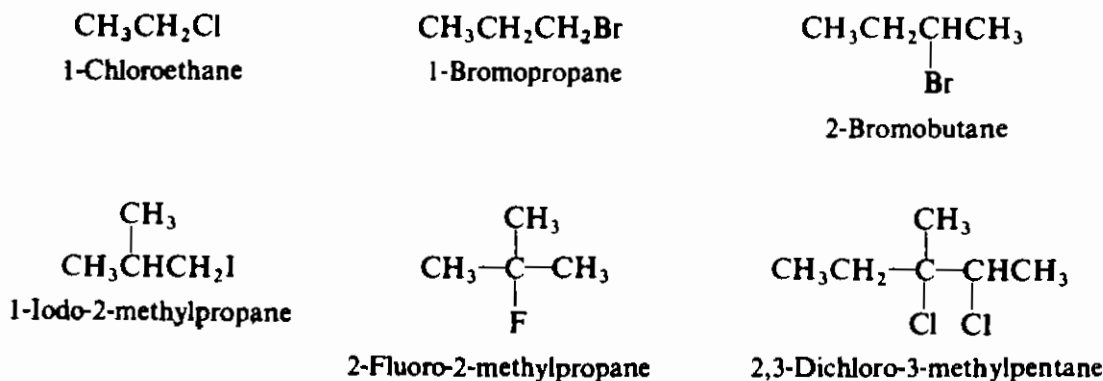
۴ - اگر بیش از یک گروه آلکیل یکسان، به عنوان شاخه، بر روی زنجیر وجود داشته باشد، آنها را بوسیله پیشوندی، تری، تترا و غیره که نشان دهنده تعداد گروه‌های آلکیل می‌باشند مشخص می‌کنند و موقعیت گروه‌ها را، همانند ۲، ۲، ۴ - تری متیل پنتان (IV)، بوسیله اعداد نشان می‌دهند.



۵ - اگر چندین گروه آلکیل مختلف متصل به زنجیر اصلی باشند، آنها را به ترتیب از زیاد اندازه یا به ترتیب حروف الفباء نام می‌بریم مانند: ۴ - متیل - ۳، ۳ - دی اتیل - ۵ - ایزوپروپیل اکتان (V).

قواعد و قراردادهای اضافی برای نامگذاری آلکان‌های خیلی پیچیده‌تر وجود دارند. اما پنج قاعده اصلی ذکر شده در اینجا برای ترکیباتی که ما با آنها برخورد می‌کنیم کافی هستند.

آلکیل‌هالیدها که اغلب در شیمی آلکانها ذکر می‌شوند، هالوآلکان نامیده می‌شوند؛ یعنی هالوژن به عنوان یک زنجیر جانبی در نظر گرفته می‌شود. در ابتدا نام آلکان را بدون توجه به حضور هالوژن ذکر کرده، سپس فلوئور و، کلرو، برومو، یا یدور را همراه با اعداد و پیشوندهای لازم اضافه می‌کنیم.

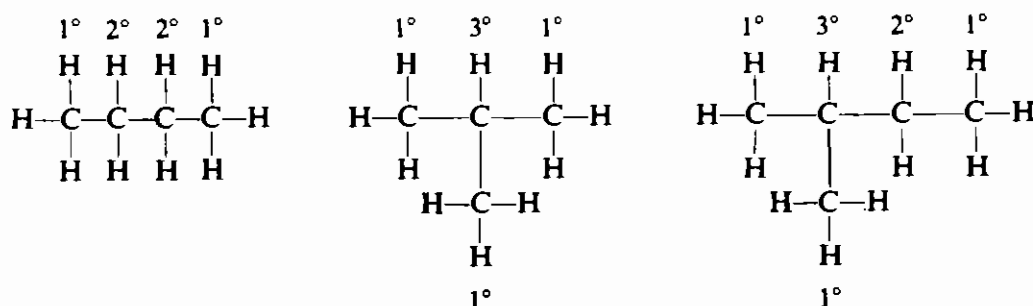


- مساله ۶-۳ اسامی آیوپاک (a) ایزومرهای هگزان نشان داده شده در صفحه (b) نه ایزومر هپتان (تمرین ۵-۳ صفحه ۱۱۷ را ببینید) را بنویسید .
- مساله ۷-۳ اسامی آیوپاک (a) هشت ایزومر کلروپنتان ؛ (b) نه ایزومر دی - بروموبوتان (تمرین ۵-۳ صفحه ۱۱۷ را ببینید) را بنویسید .

۱۱-۳ طبقه بندی اتم‌های کربن و اتم‌های هیدروژن

Classes of carbon atoms and hydrogen atoms

طبقه‌بندی هر اتم کربن از یک آلکان با توجه به تعداد اتم‌های کربن متصل به آن فوق‌العاده مفید است . یک اتم کربن نوع اول (1°) فقط به یک اتم کربن دیگر وصل است . کربن نوع دوم (2°) به دو اتم کربن دیگر ؛ و کربن نوع سوم (3°) به سه اتم کربن دیگر متصل است . به عنوان مثال :



به‌طور مشابه هر اتم هیدروژن را نیز با در نظر گرفتن نوع اتم کربنی که به آن متصل است به نوع اول ، دوم ، یا سوم ، طبقه‌بندی می‌کنند .
از این طبقه بندی به طور مداوم در بررسی فعالیت‌های نسبی قسمت‌های مختلف یک مولکول آلکان استفاده خواهیم کرد .

Physical properties

۱۲-۳ خواص فیزیکی

خواص فیزیکی آلکانها مانند خواص فیزیکی متان است ، و با ساختمان آلکان مطابقت دارد . یک مولکول آلکان کلا " به وسیله پیوندهای کووالانسی ساخته شده است . این پیوندها یا دو اتم مشابه را به یکدیگر متصل می‌کنند و در نتیجه غیرقطبی می‌باشند و یا دو اتمی را به

هم ربط می‌دهند که اختلاف الکترونگاتیوی کمی دارند و بنا بر این به مقدار جزئی قطبی هستند. علاوه بر این، این پیوندها به طریقی بسیار متقارن آرایش یافته‌اند به طوری که، قطبیت جزئی پیوند نیز تا حدودی حذف می‌شود. در نتیجه مولکول آلکان یا غیرقطبی است و یا قطبیت خیلی ضعیفی دارد.

همان‌طور که دیده‌ایم (بخش ۱۹ - ۱) نیروهای که مولکول‌های غیرقطبی را به‌همدیگر مرتبط می‌کنند (نیروهای واندروالس) نیروهای ضعیف و با دامنه کوتاه هستند؛ آنها فقط بین قسمت‌هایی از مولکول‌های مختلف که در تماس نزدیک با یکدیگرند، یعنی بین سطح مولکول‌ها عمل می‌کنند. بنا بر این انتظار داریم در یک خانواده، هرچه مولکول بزرگتر باشد و بنا بر این سطح تماس آنها بیشتر است - نیروها بین مولکولی قویتر باشند.

در جدول ۳ - ۳ بعضی از ثابت‌های فیزیکی برای تعدادی از n -آلکانها ذکر شده است. همان‌طوری که می‌توان دید، نقاط جوش و ذوب با افزایش تعداد کربن، زیاد می‌شود. فرآیند ذوب و جوش نیاز به غلبه بر نیروهای بین مولکولی در مایع و جامد دارد؛ هر چه مولکول بزرگتر شود، نیروهای بین مولکولی زیاد شده و لذا نقطه جوش و ذوب افزایش می‌یابد.

بجز برای آلکانهای خیلی کوچک، نقطه جوش به ازاء افزایش یک‌کربن به زنجیر ۲۰ تا ۳۰ درجه زیاد می‌شود؛ در خواهیم یافت که این افزایش ۲۰ تا ۳۰ درجه به ازاء هر کربن، نه تنها در مورد آلکانها بلکه همچنین در مورد کلیه سری‌های هم‌رده‌ای که مطالعه می‌کنیم، صادق است.

افزایش در نقطه ذوب کاملاً "مرتب نیست"، زیرا نیروهای بین مولکولی در بلور نه فقط بستگی به اندازه مولکول‌ها دارد بلکه همچنین به چگونگی قرار گرفتن آنها در شبکه بلوری وابسته است.

چهار n -آلکان اول به صورت گاز می‌باشند، اما در اثر افزایش نقطه جوش و نقطه ذوب به واسطه طولانی‌تر شدن زنجیر، ۱۳ آلکان بعدی (C_5-C_{17}) مایع و از ۱۸ کربن به بالا به صورت جامدند.

مساله ۸ - ۳ با استفاده از داده‌های جدول ۳ - ۳ منحنی تغییرات: (a) نقطه جوش نسبت به تعداد کربن؛ (b) نقطه ذوب نسبت به تعداد کربن و (c) دانسیته نسبت به تعداد کربن‌های n - آلکانها را رسم کنید.

جدول ۳ - ۳ آلکانها .

Name	Formula	M.p., °C	B.p., °C	Density (at 20°)
Methane	CH ₄	- 183	- 162	
Ethane	CH ₃ CH ₃	- 172	- 88.5	
Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	- 187	- 42	
<i>n</i> -Butane	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	- 138	0	
<i>n</i> -Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	- 130	36	0.626
<i>n</i> -Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	- 95	69	.659
<i>n</i> -Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	- 90.5	98	.684
<i>n</i> -Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	- 57	126	.703
<i>n</i> -Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	- 54	151	.718
<i>n</i> -Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	- 30	174	.730
<i>n</i> -Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	- 26	196	.740
<i>n</i> -Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	- 10	216	.749
<i>n</i> -Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	- 6	234	.757
<i>n</i> -Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	5.5	252	.764
<i>n</i> -Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	10	266	.769
<i>n</i> -Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	18	280	.775
<i>n</i> -Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	22	292	
<i>n</i> -Octadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	28	308	
<i>n</i> -Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	32	320	
<i>n</i> -Eicosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	36		
Isobutane	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	- 159	- 12	
Isopentane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	- 160	28	.620
Neopentane	(CH ₃) ₄ C	- 17	9.5	
Isohexane	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	- 154	60	.654
3-Methylpentane	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	- 118	63	.676
2,2-Dimethylbutane	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	- 98	50	.649
2,3-Dimethylbutane	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	- 129	58	.668

در نقاط جوش آلکان‌هایی که ساختمان‌های متفاوتی دارند و تعداد کربن آنها مساوی است اختلاف نسبتاً کمتری وجود دارد. در صفحات ۱۱۳، ۱۱۶ و ۱۱۷ نقاط جوش ایزومرهای بوتان، پنتان، و هگزا داده شده است. مشاهده می‌کنیم که در هر مورد، یک ایزومر شاخه‌ای نقطه جوش کمتری از ایزومر راست زنجیر دارد، علاوه بر این، هرچه تعداد شاخه‌ها بیشتر باشد، نقطه جوش پائین‌تر است. به این جهت *n*- بوتان دارای نقطه جوش صفر درجه و ایزوبوتان ۱۲- درجه می‌باشد. نقطه جوش *n*- پنتان ۳۶ درجه، ایزوپنتان با یک شاخه، ۲۸ درجه و نتوپنتان با دو شاخه ۹/۵ درجه می‌باشد. در تمام خانواده‌های ترکیبات آلی، تاثیر شاخه‌بر روی نقطه جوش مشاهده می‌شود. پائین آمدن نقطه جوش در اثر شاخه‌های شدن یک پدیده قابل توجیه است؛ با شاخه‌ای شدن شکل مولکول به کروی شدن میل می‌کند، در این صورت

اندازه سطح کاهش می‌یابد، در نتیجه نیروهای بین مولکولی ضعیف‌تر شده و در درجه حرارت‌های پائین‌تری مغلوب می‌شوند (بخش ۲۵ - ۱) .

طبق قاعده " همجنس، همجنس را حل می‌کند " آلکان‌ها در حلال‌های غیرقطبی مانند بنزن، اتر، و کلروفرم حل می‌شوند و در آب و سایر حلال‌های خیلی قطبی نامحلول می‌باشند. در صورتی که آلکان‌ها را به عنوان حلال در نظر بگیریم، آلکان‌های مایع، ترکیبات کم قطبی را در خود حل می‌کنند و ترکیبات خیلی قطبی را حل نمی‌نمایند.

با افزایش اندازه آلکان‌ها دانسیته بالایی رود، اما در حدود ۰/۸ ثابت می‌ماند؛ بنابراین این تمام آلکان‌ها دانسیته کمتری از آب دارند. جای تعجب نیست که تقریباً " تمام ترکیبات آلی دانسیته کمتری از آب دارند زیرا مانند، آلکان‌ها، به طور عمده از کربن و هیدروژن تشکیل می‌شوند. به طور کلی، برای این که این نوع ترکیبات از آب سنگین‌تر باشند باید شامل یک اتم سنگین مانند برم یا ید، یا چندین اتم مانند کلر باشند.

۱۳ - ۳ منبع صنعتی

Industrial source

منبع اصلی آلکان‌ها نفت و گاز طبیعی همراه آن می‌باشد. تجزیه و فشارهای ژئولوژیکی در طی میلیون‌ها سال، ترکیبات آلی پیچیده‌ای که زمانی گیاهان و موجودات زنده را تشکیل می‌دادند تبدیل به مخلوطی از آلکان‌هایی کرده است که از یک کربن تا ۳۰ یا ۴۰ کربن دارند در نفت کالیفرنیا علاوه بر آلکانها، سیکلو آلکانها نیز (فصل ۵) وجود دارند که در صنعت نفت به نفتن‌ها معروف می‌باشند.

ذغال سنگ، سوخت فسیلی دیگری است، که دومین منبع آلکان‌ها را تشکیل می‌دهد. تبدیل ذغال سنگ از طریق هیدروژنه کردن به بنزین، مازوت و گاز سنتزی روش‌هایی است که برای جبران کمبود گاز طبیعی توسعه پیدا کرده‌اند.

گاز طبیعی صرفاً " آلکان‌های فرارتر یعنی آلکان‌های با وزن مولکولی پائین را شامل می‌شود، که به طور عمده از متان و به مقدار جزئی از اتان، پروپان و آلکان‌های بالاتر تشکیل شده است. به عنوان مثال نمونه‌ای که از یک خط لوله ارتباطی بسیاری از چاه‌های نفت پنسیلوانیا گرفته شده، دارای متان، اتان، پروپان به نسبت‌های ۱۲ : ۲ : ۱، و آلکان‌های بالاتر به میزان ۳٪ کل می‌باشد. جزء پروپان - بوتان را به روش میعان از ترکیبات فرارتر جدا می‌کنند و در استوانه‌های مخصوص تحت فشار قرار می‌دهند و به عنوان گاز کپسول در مناطقی که لوله‌کشی گاز وجود ندارد به فروش می‌رسانند.

اجزاء مختلف نفت که به وسیله تقطیر جدا می‌شوند در جدول ۴ - ۳ درج شده‌اند. به علت رابطه موجود بین نقطه جوش و وزن مولکولی در عمل تقطیر جداسازی تقریبی متناسب با تعداد کربن صورت می‌گیرد. از این رو هر جزئی هنوز که مخلوط بسیار پیچیده است، زیرا شامل آلکان‌هایی به تعداد کربن‌هاست و هر یک از آنها دارای تعدادی ایزومر می‌باشند. مورد استفاده هر جزء عمدتاً " بستگی به فراریت یا ویسکوزیته آن دارد و پیچیدگی مخلوط یا خالص بودن آن، اهمیت چندانی ندارد (همان طوری که در بخش ۳ - ۳ در مورد بنزین خواهیم دید، ساختمان اجزاء اهمیت ویژه‌ای دارند) .

جدول ۴ - ۳ اجزاء تشکیل دهنده نفت .

Fraction	Distillation Temperature, °C	Carbon Number
Gas	Below 20°	C ₁ -C ₄
Petroleum ether	20-60°	C ₅ -C ₆
Ligroin (light naphtha)	60-100°	C ₆ -C ₇
Natural gasoline	40-205°	C ₅ -C ₁₀ , and cycloalkanes
Kerosine	175-325°	C ₁₂ -C ₁₈ , and aromatics
Gas oil	Above 275°	C ₁₂ and higher
Lubricating oil	Non-volatile liquids	Probably long chains attached to cyclic structures
Asphalt or petroleum coke	Non-volatile solids	Polycyclic structures

بجز اجزاء غیر فرار، از سایر اجزاء اساساً " به‌عنوان سوخت استفاده می‌شود. جزء گازی، گاز طبیعی، عمدتاً " به‌عنوان سوخت حرارتی مصرف می‌شود. بنزین در موتورهای احتراق داخلی که احتیاج به سوخت نسبتاً " فرار دارند به کار برده می‌شود، نفت سفید در موتورهای تراکتور و جت، نفت گاز در موتورهای دیزل مورد استفاده قرار می‌گیرد، نفت سفید و نفت گاز همچنین مصارف حرارتی دارند و سوخت آخری به‌عنوان " نفت کوره " معروف است .

جزء روغن روان کننده، به‌ویژه آنچه از نفت خام پنسیلوانیا بدست می‌آید (نفت با مبنای پارافین)، غالباً " شامل تعداد زیادی از آلکان‌های با زنجیر بلند (C₂₀- C₃₄) است که نقطه ذوب نسبتاً " بالایی دارند. اگر این آلکانها در نفت باقی بمانند ممکن است در هوای سرد در لوله‌های نفت به صورت جامد مومی شکل متبلور شوند. برای جلوگیری از این عمل، نفت را خنک کرده و موم را بوسیله صافی جدا می‌کنند. پس از خالص کردن آن را به عنوان پارافین جامد (نقطه ذوب ۵۵° - ۵۰°) به فروش می‌رسانند و یا در واژلین به کار می‌برند. آسفالت را برای پوشاندن سقف و جاده‌سازی مورد استفاده قرار می‌دهند. کک به

دست آمده از نفت خام با مبنای پارافین شامل هیدروکربن‌های پیچیده‌ای می‌باشد که نسبت کربن به هیدروژن آن خیلی بالاست؛ این ماده به عنوان سوخت و یا در تولید الکترودهای زغالی در صنایع الکتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اتر نفت و لیگروئین حلال‌های مفیدی برای بسیاری از مواد آلی با قطبیت پائین می‌باشند.

علاوه بر مورد استفاده مستقیم از نفت که در بالا توضیح داده شد، بعضی از اجزاء نفت را به انواع دیگر ترکیبات شیمیایی تبدیل می‌کنند. ایزومریزاسیون کاتالیتیکی، آلکان‌های راست زنجیر را به آلکان‌های زنجیری شاخه‌دار تبدیل می‌کند. فرآیند کراکینگ (بخش ۳۱-۳) آلکان‌های سنگین‌تر را به آلکان‌ها و آلکن‌های سبک‌تر تبدیل می‌کند، بنابراین راندمان بنزین را بالا می‌برد؛ آن را حتی می‌توان برای تولید "گاز طبیعی" مورد استفاده قرار داد. علاوه بر این آلکن‌های تشکیل شده مهمترین مواد اولیه برای سنتز ترکیبات آلی در مقیاس بزرگ هستند. فرآیند اصلاح کاتالیتیکی (قسمت ۱۲-۴) آلکان‌ها و سیکلوآلکان‌ها را به هیدروکربن‌های آروماتیکی تبدیل کرده و بنابراین به تهیه مواد اولیه برای سنتز طبقه وسیع دیگری از ترکیبات شیمیایی در مقیاس بزرگ کمک می‌کند.

۱۴-۳ مقایسه منبع صنعتی با تهیه آزمایشگاهی

Industrial source vs. laboratory preparation

روش‌های تهیه یک ترکیب آلی خاص معمولا "به دو دسته تقسیم می‌شوند؛ منبع صنعتی و تهیه آزمایشگاهی. این دو روش را می‌توان به طریق زیر مقایسه کرد، اگر چه استثناهای زیادی برای این تصحیح وجود دارد.

یک منبع صنعتی، باید مقادیر زیادی از ماده مورد نظر را با کمترین قیمت ممکن در اختیار بگذارد. در تهیه آزمایشگاهی ممکن است به تولید چند صد گرم یا حتی چند گرم نیاز باشد؛ در اینجا معمولا "قیمت تمام شده محصول اهمیت کمتری نسبت به زمان صرف شده جهت تهیه آن دارد.

برای بسیاری از مقاصد صنعتی یک مخلوط ممکن است به اندازه یک ترکیب خالص مناسب باشد؛ حتی وقتی یک ترکیب واحد مورد نیاز باشد، ممکن است از نظر اقتصادی جدا کردن آن از مخلوط مقرون به صرفه باشد. مخصوصا "وقتی که ترکیبات دیگر موجود در آن نیز بازار فروش داشته باشند. یک شیمیدان در آزمایشگاه تقریبا "همیشه به دنبال یک ترکیب خالص می‌گردد. جدا کردن یک ترکیب واحد از مخلوط مواد مشابه به صرف وقت زیاد احتیاج داشته و غالبا "ماده با خلوص مورد نظر را بدست نمی‌دهد. علاوه بر این ماده اولیه برای یک سنتز خاص ممکن است

از سنتزی دیگر یا حتی از سری سنتزهای دیگر تهیه شده باشد و سپس به ماده مورد نظر تبدیل شود. در یک مقیاس صنعتی، اگر یک ترکیب را نتوانیم از مواد طبیعی جدا کنیم ممکن است آن را همراه با تعدادی از ترکیبات مربوطه به کمک بعضی از واکنش‌های کم هزینه تهیه کرد. در آزمایشگاه، در صورت امکان، واکنشی انتخاب می‌شود که تشکیل یک ترکیب واحد یا راندمان بالا بدهد.

در صنعت، ابداع روش کار و طراحی دستگاههایی که ممکن است برای سنتز تنها یک عضو از یک خانواده بوسیله یک روش خاص و برای ساختن فقط یک عضو یک خانواده شیمیایی به کار رود حائز اهمیت است. در آزمایشگاه یک شیمیدان بندرت به تهیه یک ترکیب به دفعات علاقه‌مند است، بنابراین از روش‌هایی استفاده می‌کند که قابل اجراء برای تعدادی زیاد یا تمامی اعضاء یک خانواده خاص هستند.

در مطالعه شیمی آلی باید به جای روشهای محدود صنعتی توجه خود را به روشهای آزمایشگاهی قابل تغییر معطوف نمائیم. برای یادگیری این موارد، ممکن است، به عنوان مثال تهیه ترکیباتی را که ممکن است هرگز با روش نشان داده شده تهیه نشوند در نظرگیریم، ممکن است در مورد سنتز اتان بوسیله هیدرژناسیون اتیلن بحث نمائیم، گرچه می‌توانیم همه اتان مورد مصرفمان را از صنعت نفت تهیه نمائیم. به هر حال اگر بدانیم که چگونه می‌توان اتیلن را به اتان تبدیل نمود، در صورت نیاز می‌توان ۲ - متیل ۱ - هگزن را به متیل هگزان یا کلوسترول را به کلستانول و یا روغن پنبه‌دانه را به مارگارین تبدیل کرد.

Preparation

۱۵ - ۲ تهیه

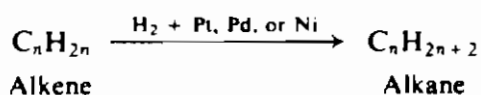
هریک از آلکانهای کوچکتر، از متان تا n - پنتان و ایزوپنتان را می‌توان بوسیله تقطیر جزء به جزء از نفت و گاز طبیعی بدست آورد. نئوپنتان به طور طبیعی ایجاد نمی‌شود. در آلکان‌های بالاتر از پنتان تعداد ایزومرهای هر تشابه‌الترکیب آنقدر زیاد و تفاوت نقطه جوش آنها آنقدر کم است که تفکیک هر یک از ترکیبات مقدور نخواهد بود؛ این آلکان‌ها را بایستی به یکی از روش‌های مشروحه زیر سنتز کرد.

در بعضی از این معادلات از علامت **R** برای نشان دادن گروه آلکیل استفاده می‌شود. این طرح مناسب، کمک به خلاصه کردن واکنش‌هایی می‌کند که نشان دهنده کل خانواده هستند و بر شباهت اساسی اعضای مختلف تاکید می‌نماید.

بهرحال در نوشتن این معادلات تعمیم یافته، ما نباید یک نکته مهم را نادیده انگاریم به عنوان مثال، یک واکنش شامل **RCI** بدین معناست که در دوره‌ای از واکنش در آزمایشگاه

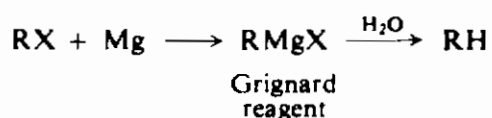
PREPARATION OF ALKANES

1. Hydrogenation of alkenes. Discussed in Sec. 8.3.

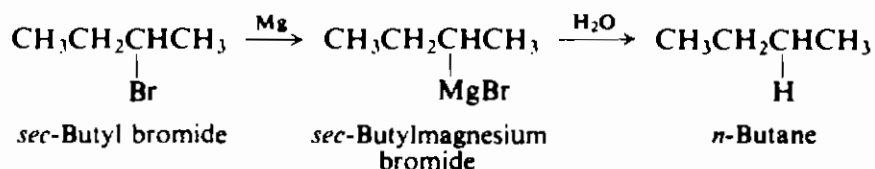


2. Reduction of alkyl halides

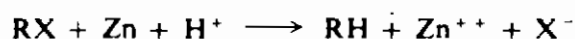
(a) Hydrolysis of Grignard reagent. Discussed in Sec. 3.16.



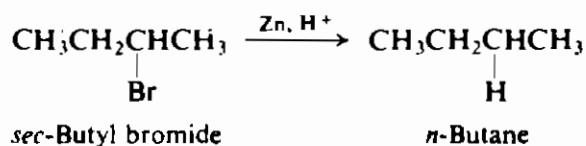
Example:



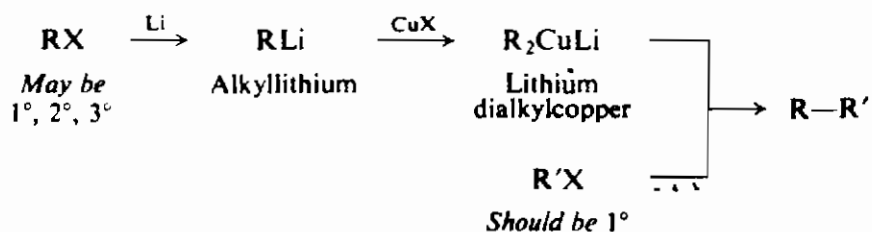
(b) Reduction by metal and acid. Discussed in Sec. 3.15.



Example:

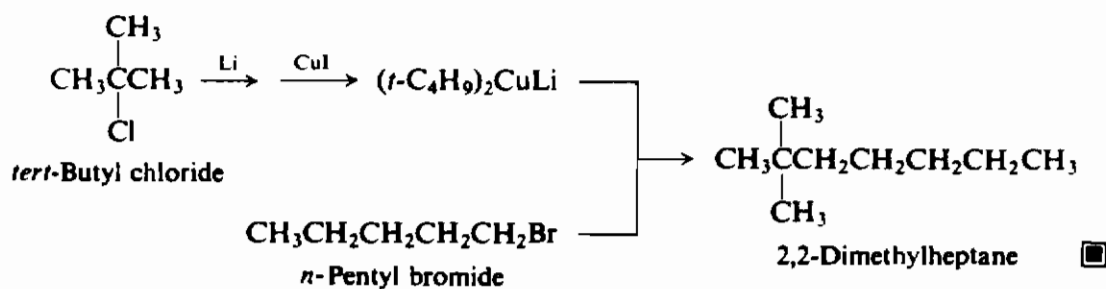
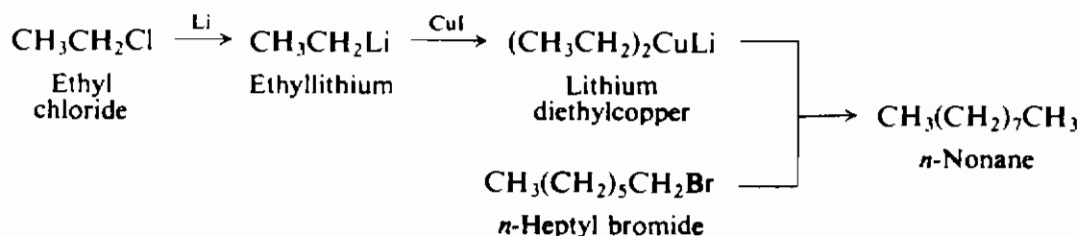


3. Coupling of alkyl halides with organometallic compounds. Discussed in Sec. 3.17.



CONT.

Examples:



با استفاده از یک ترکیب واقعی مثل متیل کلرید یا بوتیل کلرید نوع سوم انجام می‌گیرد. یک واکنش ممکن است از نظر سرعت یا راندمان، بسته به نوع گروه آلکیل، فرق زیادی بکند و البته این نوع واکنش ویژه آلکیل هالیدهاست. ممکن است از روشهای تجربی کاملاً متفاوتی برای متیل کلرید نسبت به بوتیل کلرید نوع سوم استفاده نمائیم. در یک مورد خاص، واکنشی که با متیل کلرید خوبی انجام می‌شود ممکن است با بوتیل کلرید نوع سوم آنقدر آهسته انجام گردد و یا آنقدر ماده جانبی ایجاد نماید که واکنش مزبور غیرمفید باشد.

تاکنون مهم‌ترین این روش‌ها هیدروژنه کردن آلکن‌ها می‌باشد. وقتی که آلکن‌ها در حضور مقدار کمی از یک کاتالیزور و فشار کمی از گاز هیدروژن قرار گیرند به آرامی و به طور کمی به آلکن‌هایی با همان اسکلت کربنی تبدیل می‌شوند. تنها محدودیت این روش میزان دسترسی به آلکن مناسب است. همچنان که خواهیم دید این محدودیت خیلی جدی نیست زیرا همان طوری که مشاهده خواهیم کرد بخش (۷-۱۱)، آلکن‌ها به آسانی از الکلها تهیه می‌شوند، که آنها هم به نوبه خود به اشکال و اندازه‌های متنوعی سنتز می‌گردند (بخش ۶-۱۰).

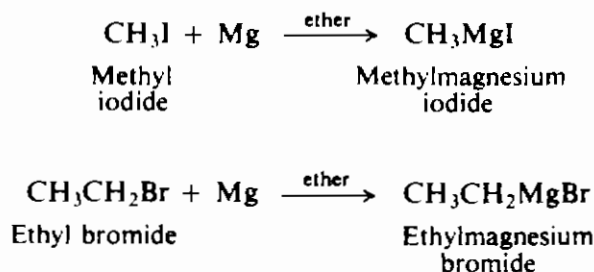
احیاء یک الکیل هالید یا از طریق واکنشگر گرینیارد و یا به طور مستقیم با فلز و اسید، شامل جایگزینی یک اتم هالوژن با یک اتم هیدروژن است؛ اسکلت کربن، دست نخوده باقی می‌ماند. این روش همان مورد استفاده روش قبلی را دارد زیرا، آلکیل هالیدها را مانند آلکن‌ها معمولاً از الکلها تهیه می‌کنند. وقتی که امکان استفاده از هر دو روش وجود داشته

باشد، هیدروژنه شدن آلکن‌ها به علت سادگی و راندمان بیشتر برتر است. از بین روش‌های دگر شده تنها روشی که در آن پیوندهای کربن - کربن با ساختمان حدید و با تعداد کربن بیشتر تشکیل می‌شود، جفت شدن آلکیل هالیدها با ترکیبات آلی فلزی است.

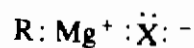
۱۶-۳ واکنشگر گرینیارد: یک ترکیب آلی فلزی

The Grignard reagent: an organometallic compound

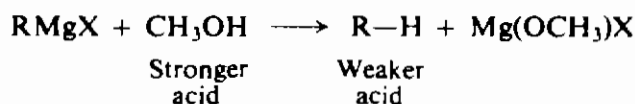
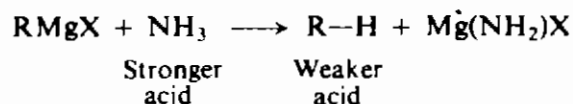
هنگامی که در محلول یک الکیل هالید در اتر خشک $(C_2H_5)_2O$ قطعات بوار منیزیم ریخته شود واکنش شدیدی به وقوع می‌پیوندد؛ محلول کدر شده و شروع به جوشیدن می‌کند و فلز منیزیم به تدریج ساپدید می‌شود، محلول به دست آمده به واکنشگر گرینیارد معروف است، ویکتور گرینیارد (از دانشگاه لیون) در سال ۱۹۱۲ موفق به دریافت جایزه نوبل برای کشف خود شد. این یکی از مفیدترین و مهم‌ترین واکنشگرهای شناخته شده برای شیمیدان‌ها می‌باشد.



واکنشگر گرینیارد دارای فرمول عمومی $RMgX$ بوده، و نام عمومی آن آلکیل منیزیم هالید است. پیوند کربن - منیزیم کووالانس بوده اما بسیار قطبی است زیرا که کربن، الکترون‌ها را از منیزیم الکتروپوزیو به طرف خود می‌کشد؛ پیوند هالوژن - منیزیم اساساً یونی است.



از آنجا که منیزیم به همان کربنی که قبلاً "هالوژن را نگهداری می‌کرد متصل است، گروه آلکیل در طول تهیه واکنشگر، دست نخورده باقی می‌ماند. بنابراین n - پروپیل کلرید تولید n - پروپیل منیزیم کلرید و ایزوپروپیل کلرید تولید ایزوپروپیل منیزیم کلرید می‌کند.



بنابر این می‌تواند واکنشگر گرینیارد را متلاشی کند. برای مثال، آمونیاک یا متیل الکل، کلیه اسیدها برای تهیه یک آلکان یکسان عمل می‌کنند، بنابر این طبیعی است که آب را به عنوان فراوان‌ترین و مناسب‌ترین آنها انتخاب کنیم.

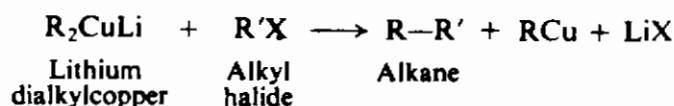
مساله ۹-۳ (a) چه آلکانی از اثر آب بر n - پروپیل منیزیم کلرید قابل انتظار است؟ (b) برای پروپیل منیزیم کلرید چطور؟ (c) به (a) و (b) در مورد اثر دو تریوم اکسید ("آب سنگین" D_2O) پاسخ گوئید.

مساله ۱۰-۳ در تبدیل به واکنشگر گرینیارد و متعاقب آن واکنش با آب، چند نوع آلکیل بزومید بدست می‌آید: (a) n - پنتان (b) ۲- متیل بوتان (c) ۲، ۳- دی متیل بوتان (a) نتوپنتان؟ در هر مورد ساختمان‌های آنها را رسم کنید.

۱۷-۲ جفت شدن آلکیل هالیدها با ترکیبات آلی فلزی

Coupling of alkyl halides with organometallic compounds

برای ساختن یک آلکان با تعداد کربن بیشتر از ماده اولیه، نیاز به تشکیل پیوندهای کربن-کربن داریم، که از همه مستقیم‌تر جفت شدن دو گروه آلکیل به هم می‌باشد. با ارزش‌ترین روش برای انجام آن، سنتزی است که در اواخر دهه ۱۹۶۰ به وسیله ای. جی - کری^۱ و هربرت هاوس^۲ که مستقل از یکدیگر در دانشگاه‌های هاروارد و انستیتو تکنولوژی ماسوچوست کار می‌کردند توسعه یافت؛ جفت شدن در واکنش بین لیتیم دی آلکیل مس R_2CuLi ، و یک آلکیل هالید، $\text{R}'\text{X}$ انجام می‌شود (R' بجای یک گروه آلکیل است که ممکن است مشابه یا مخالف R باشد).



مساله ۱۱-۳ (a) دو سنتز قابل قبول برای تهیه ۲ - متیل پنتان از ترکیبات سه کربنه پیشنهاد کنید . (b) کدام یک از این دو طریق واقعا " به کار گرفته می شوند؟ چرا؟

Reactions

۱۸-۳ واکنشها

گاهی به آلکان ها نام قدیمی پارافین داده می شود. این نام (لاتین) : *parum affinis*

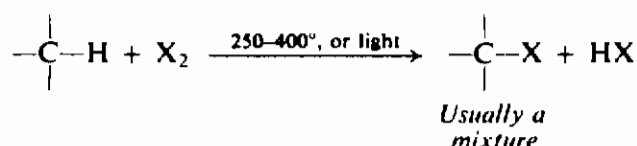
میل ترکیبی کم) و برای توجیه فعالیت کم به این هیدروکربن ها داده شده است . اما فعالیت بستگی به انتخاب واکنشگر دارد . آلکان ها در مقابل هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید بی اثر هستند ، اما با اسیدهایی مانند : HF-SbF_5 و $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ (" اسید جادویی ") به آسانی ترکیب می شوند و ترکیبات متنوعی را به وجود می آورند. اگرچه آلکان ها در مقابل اکسید کننده هایی مانند پتاسیم پرمنگنات یا سدیم دی کرمات بی اثر هستند ولی قسمت اعظم این فصل به اکسیداسیون آنها توسط هالوژن ها اختصاص یافته است . برخی مخمرها از آلکان تغذیه کرده و پروتئین ایجاد می کنند ، که مطمئنا " یک واکنش شیمیائی است پروفوسورام . اس خاراش ا هم بی اثر بودن آنها را بدین صورت توجیه کرد که چه اتفاقی می افتد اگر در اتاقی حاوی گاز طبیعی کبریتی را روشن نمائیم . با وجود این در مقایسه ، فعالیت این ترکیبات هنوز هم محدود است . " اسید جادویی " از قوی ترین اسیدهای شناخته شده است ؛ هالوژناسیون احتیاج به حرارت یا نور دارد ؛ شروع احتراق نیاز به شعله یا جرقه دارد .

قسمت زیادی از شیمی آلکان ها شامل واکنش های زنجیری رادیکال آزاد می باشد که تحت شرایط سخت انجام شده و معمولا " مخلوطی از چند محصول می دهد . معمولا " یک ذره فعال - یک اتم یا رادیکال آزاد مورد احتیاج است . تا حمله را بر روی مولکول آلکان شروع کند ، ایجاد همین ذره فعال است که احتیاج به شرایط سخت دارد ؛ مثلا " تفکیک یک مولکول هالوژن به دو اتم و یا حتی تفکیک خود مولکول آلکان (مثلا " در پیرولیز) .

ذره فعال در ضمن حمله ، یک هیدروژن از آلکان جدا می کند ؛ بنابراین خود آلکان به ذره فعال تبدیل می شود و ادامه مراحل واکنش یعنی زنجیر را ممکن می سازد . اما یک مولکول آلکان دارای تعداد زیادی اتم هیدروژن است و محصول بدست آمده به اتم های هیدروژنی که جدا می شوند بستگی دارد . اگر چه ذره حمله کننده ممکن است تا اندازه ای انتخابی عمل کند ، ولی می تواند یک هیدروژن از هر قسمت مولکول جدا کند ، و بنا بر این ایزومرهای زیادی تشکیل می شوند .

REACTIONS OF ALKANES

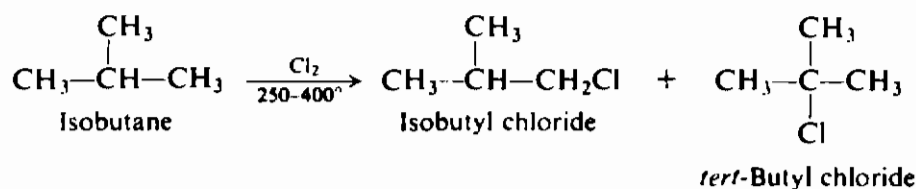
1. Halogenation. Discussed in Secs. 3.19-3.22.



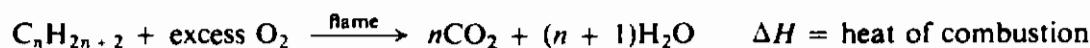
Reactivity X_2 : $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$

H: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3-\text{H}$

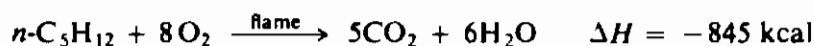
Example:



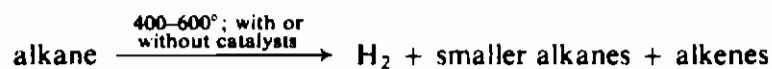
2. Combustion. Discussed in Sec. 3.30.



Example:



3. Pyrolysis (cracking). Discussed in Sec. 3.31.



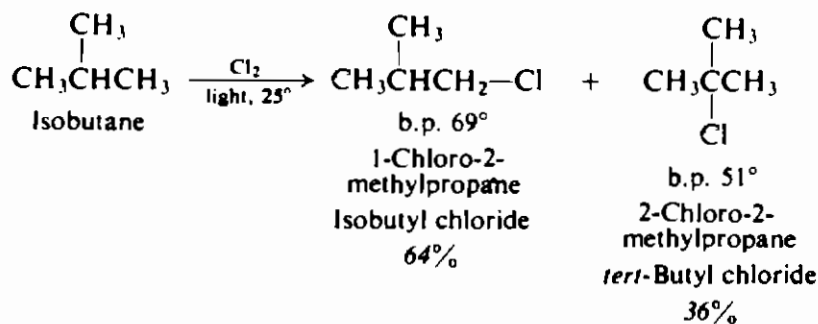
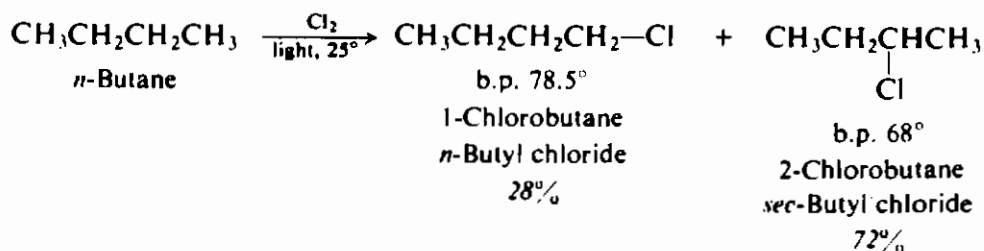
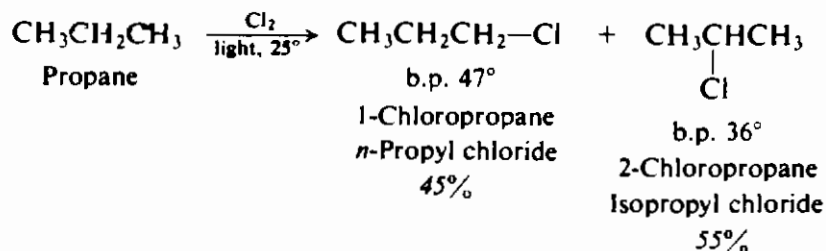
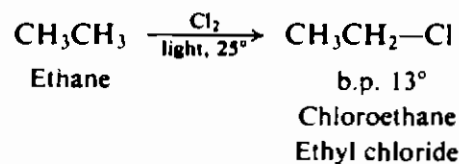
Halogenation

۱۹-۳ هالوژناسیون

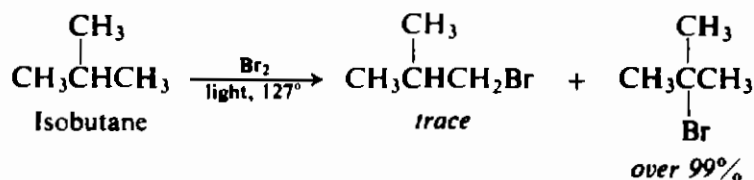
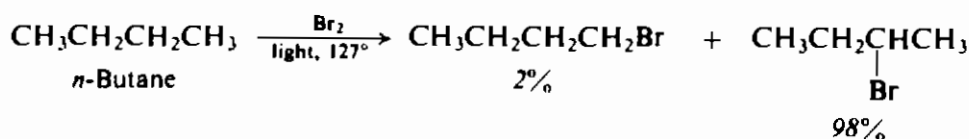
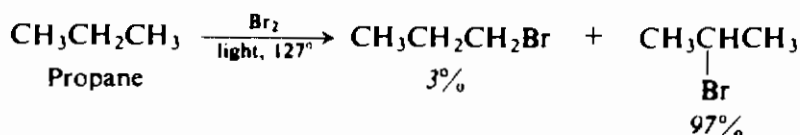
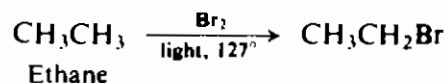
همان طوری که انتظار می‌رود، هالوژناسیون آلکان‌های بالاتر مانند هالوژناسیون متان است با وجود این می‌تواند با تشکیل مخلوطی از ایزومرها پیچیده‌تر شود. تحت تاثیر نور ماوراء بنفش یا در ۲۵۰-۴۰۰ درجه، کلر یا برم، آلکان‌ها را به کلرو آلکان‌ها (الکیل کلریدها) یا برم‌آلکان‌ها (الکیل برومیدها) تبدیل می‌کنند، به همان

مقداری هیدروژن کلزید یا هیدروژن برومید به‌طور همزمان تشکیل می‌شود. وقتی که با یک گاز بی‌اثر رقیق شود و از دستگاہی که بتوان حرارت ایجادشده را به‌خارج انتقال داد استفاده شود. اخیراً "دیده شده که، فلوئور نتایج مشابهی می‌دهد. یدیناسیون در متان اصلاً اتفاق نمی‌افتد.

بسته به این که کدام یک از اتم‌های هیدروژن تعویض شوند، تعدادی از محصولات ایزومری می‌توانند از یک آلکان واحد بدست آیند. اتان می‌تواند فقط یک هالواتان بدهد؛ پروپان، n - بوتان و ایزوبوتان می‌توانند هر کدام دو ایزومر، n - پنتان می‌تواند سه ایزومر ایزوپنتان ۴ ایزومر تولید کنند. تجربه نشان داده است که هالوژناسیون یک آلکان مخلوطی از تمام محصولات ممکنه را می‌دهد، که نشان می‌دهند همه اتمهای هیدروژن قابل تعویضند. به عنوان مثال، برای کلریناسیون.



برومیناسیون تولید برومیدهای ، مورد نظر با نسبت‌های متفاوت می‌کند :



مساله ۱۲-۳ ساختمان‌های (a) سه مشتق منوکلره ، از *n*-پنتان : (b) چهار مشتق منوکلره از ایزوپنتان را رسم کنید .

اگر چه هم کلریناسیون و هم برومیناسیون مخلوطی از ایزومرها را تولید می‌کنند ، و لیکن نتایج بدست آمده در فوق نشان می‌دهند که مقادیر نسبی ایزومرهای مختلف با یکدیگر اختلاف چشمگیری داشته و به نوع‌ها لوژن به‌کار برده شده بستگی دارد . کلریناسیون ، مخلوطی می‌دهد که در آن هیچ ایزومری بر دیگری برتری ندارد ، اما برعکس در برومیناسیون یک ایزومر ممکن است چنان بر دیگری برتری داشته‌باشد که یک محصول را نتیجه‌داده و بیش از ۹۹-۹۷% کل مخلوط را تشکیل دهد . برومیناسیون بسیار انتخابی است و به نوع هیدروژن تعویض شده بستگی دارد . (همان طوری که در بخش ۲۸-۳ خواهیم دید ، این خصلت برومیناسیون به علت فعالیت نسبتاً کم اتم‌های برم است و مثالی از رابطه عمومی بین فعالیت و انتخاب می‌باشد) .

کلریناسیون یک آلکان معمولاً " روش مناسبی برای تهیه یک آلکیل کلرید در آزمایشگاه نیست ، هر یک از محصولات الزاماً " به مقدار کمی تشکیل شده و جدا کردن آن از ایزومرهایش که نقاط جوششان به ندرت با یکدیگر اختلاف دارند مشکل است . معمولاً " برومیناسیون ، یک آلکیل برومید تقریباً " خالص با راندمان بالا را بدست می‌دهد . همان طوری که خواهیم دید این امکان وجود دارد که پیش بینی کنیم کدام ایزومر غالب می‌باشد ، اگر این محصول ، ترکیب

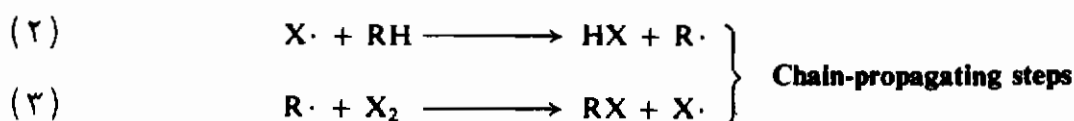
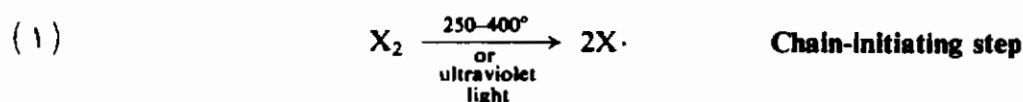
مورد نظر باشد پرومیناسیون، مستقیم، یک راه سنتزی مناسب است. کلریناسیون آلکان‌ها از نظر صنعتی بسیار مهم است. برای مقاصد زیادی - مثلاً - به عنوان حلال - مخلوطی از ایزومرها به اندازه ترکیب خالص، مناسب بوده و هم ارزاتر تهیه می‌شود. حتی گاهی ممکن است با صرفه باشد که در صورت نیاز هر یک از ایزومرها را که در بازار فروش دارند از مخلوط جدا ساخت.

مساله ۱۳ - ۳ این حقیقت را که نه فقط برومیناسیون بلکه همچنین کلریناسیون نیز، یک روش آزمایشگاهی مناسب برای تهیه نئوپنتیل هالید $(CH_3)_3CCH_2X$ می‌باشد، چگونه توجیه می‌کنید؟

Mechanism of halogenation

۲۰ - ۳ مکانیسم هالوژناسیون

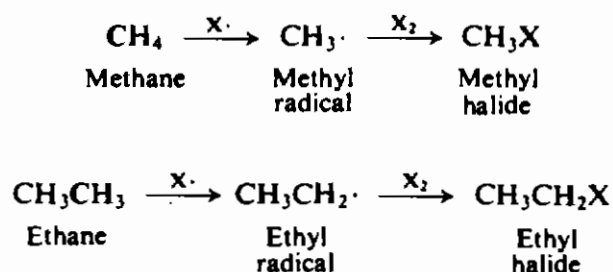
مکانیسم هالوژناسیون آلکان‌ها همانند هالوژناسیون متان است:



then (2), (3), (2), (3), etc., until finally a chain is terminated (Sec. 2.13)

یک اتم هالوژن، هیدروژن را از آلکان (RH) برای تشکیل رادیکال آلکیل ($R\cdot$) جدا می‌کند. رادیکال هم به نوبه خود یک اتم هالوژن را از مولکول هالوژن برای تولید آلکیل هالید (RX) جدا می‌کند.

نوع آلکیل هالید تشکیل شده بستگی به نوع رادیکال آلکیل ایجاد شده دارد.

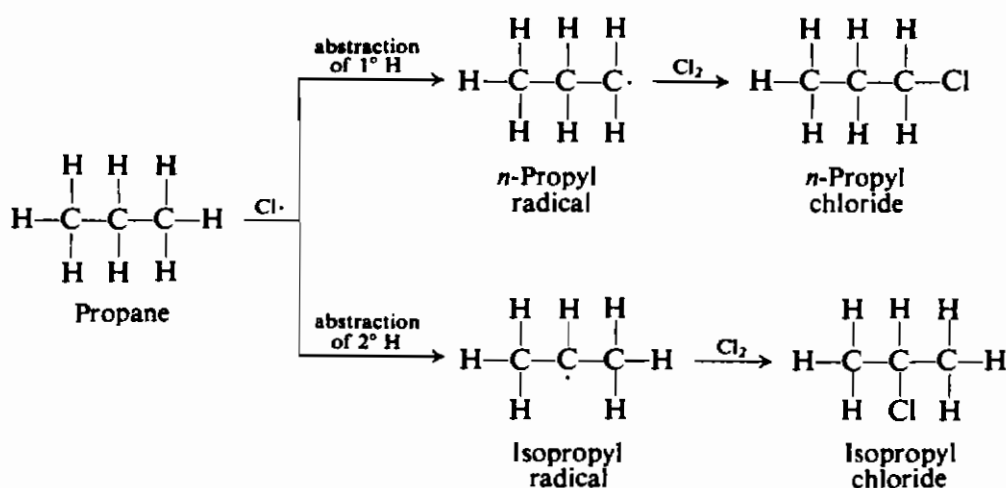


Orientation of halogenation

۲۱-۳ جهت‌گیری در هالوژناسیون

با این مقدمه به مشکل جهت‌گیری برمی‌گردیم؛ یعنی عواملی را بررسی می‌کنیم که تعیین می‌کنند، احتمال انجام واکنش در گجای مولکول وجود دارد. وقتی که یک ترکیب بیشتر از یک موضع واکنش‌پذیر برای حمله واکنشگر داشته باشد، مشکلی را ایجاد می‌کند که مکرراً "با آن مواجه خواهیم شد زیرا جهت‌گیری، نوع محصول بدست آمده را تعیین می‌کند."

به عنوان مثال کلریناسیون پروپان را بررسی می‌کنیم. مقادیر نسبی n -پروپیل کلرید و ایزوپروپیل کلرید حاصل بستگی به سرعت‌های نسبی تشکیل رادیکال‌های n -پروپیل و ایزوپروپیل دارد. اگر گفته می‌شود رادیکال‌های ایزوپروپیل سریع‌تر تشکیل می‌شوند پس ایزوپروپیل کلرید نیز سریع‌تر تشکیل شده و بخش بزرگتری از محصول را تشکیل می‌دهد. همان طوری که دیدیم، رادیکال‌های n -پروپیل بوسیله جدا شدن هیدروژن‌های نوع اول و رادیکال‌های ایزوپروپیل از جدا شدن هیدروژن‌های نوع دوم تشکیل می‌شوند.



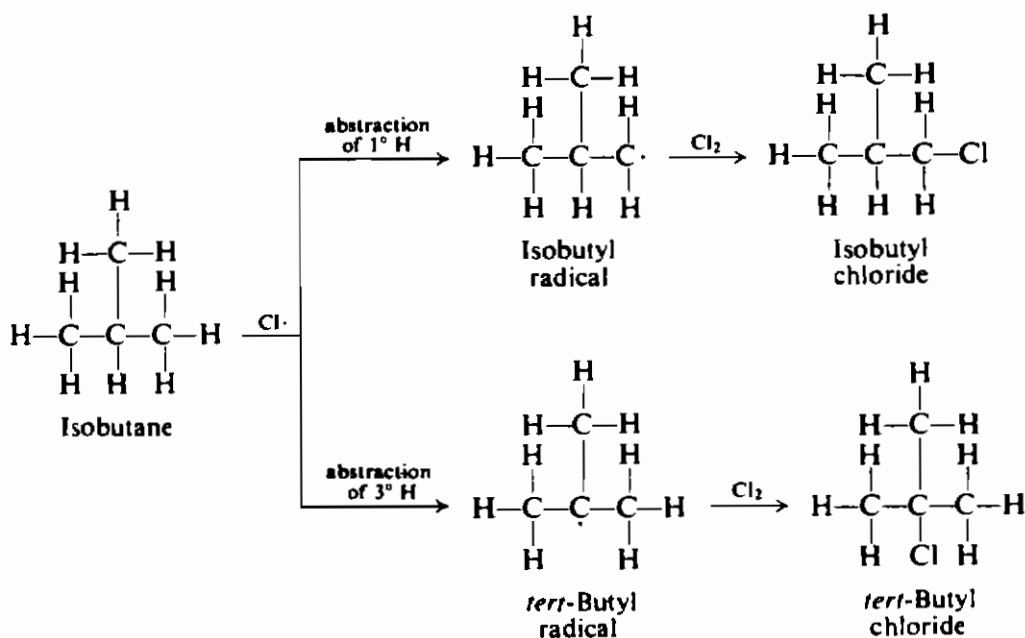
بنابر این جهت‌گیری به وسیله سرعت نسبی واکنش‌های در حال رقابت تعیین می‌شود. در این مورد سرعت جدا شدن هیدروژن‌های نوع اول را با سرعت جدا شدن هیدروژن‌های نوع دوم مقایسه می‌کنیم. چه عواملی سرعت‌های این دو واکنش را تعیین می‌کنند و این دو واکنش در کدام یک از این عوامل با هم اختلاف دارند.

قبل از هر چیز فرکانس برخورد را در نظر می‌گیریم. این عامل برای هر دو واکنش یکسان است، زیرا هر دو شامل برخورد ذرات یکسانی هستند: یک مولکول پروپان و یک اتم کلر. سپس عامل احتمال را بررسی می‌کنیم. برای این که هیدروژن نوع اول جدا شود، مولکول پروپان باید در لحظه برخورد طوری قرار گیرد که اتم کلر با هیدروژن نوع اول برخورد کند، برای

جدا شدن هیدروژن نوع دوم، پروپان باید طوری قرارگیرد که کلر با هیدروژن نوع دوم برخورد کند. چون که شش هیدروژن نوع اول و دو هیدروژن نوع دوم در هر مولکول وجود دارد، ممکن است ما عامل احتمال را به نفع جدا شدن هیدروژن های نوع اول به نسبت ۶ : ۱ یا ۳ : ۱ تخمین بزنیم.

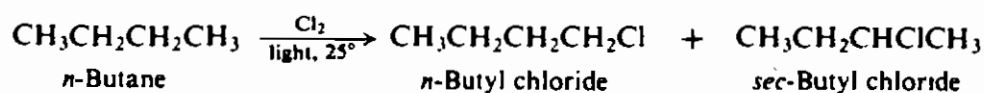
فقط با در نظر گرفتن فرکانس برخورد و تخمین عوامل احتمال، پیش بینی می کنیم که کلریناسیون پروپان تولید n -پروپیل کلرید و ایزوپروپیل کلرید به نسبت ۳ : ۱ کند. با وجود این همان طوری که در صفحه ۱۳۸ نشان داده شده، دو کلرید تقریباً به مقدار مساوی تشکیل می شوند، یعنی، به نسبت ۱ : ۱ یا ۳ : ۳. نسبت ایزوپروپیل کلرید ۳ برابر مقدار پیش بینی شده است. مسلماً "برخوردها با هیدروژن های نوع دوم حدود سه بار موفقیت آمیزتر از برخوردها با هیدروژن های نوع اول است. اگر فرض ما، در باره عامل احتمال صحیح باشد این معنی را می دهد که E_{act} برای جدا شدن هیدروژن نوع دوم کمتر از جدا شدن هیدروژن نوع اول است.

کلریناسیون ایزوبوتان مشکل مشابهی را ایجاد می کند. در این مورد، جدا شدن یکی از ۹ هیدروژن نوع اول منجر به تشکیل ایزوبوتیل کلرید می شود، در صورتی که جدا شدن تنها یک هیدروژن نوع سوم منجر به تشکیل بوتیل کلرید نوع سوم می شود. پس ما تخمین می زنیم



که عامل احتمال به نفع تشکیل ایزوبوتیل کلرید به نسبت ۱ : ۹ است. نتایج تجربی داده شده در صفحه ۱۳۸ نشان می دهند که نسبت تقریباً " ۱ : ۲ یا ۴/۵ : ۹ است، برخوردها با هیدروژن نوع سوم به اندازه ۴/۵ برابر موفقیت آمیزتر از برخوردها با هیدروژن نوع اول است.

این به نوبه خود احتمالا " به این معنی است که E_{act} برای جدا شدن هیدروژن نوع سوم کمتر از نوع اول است و در حقیقت حتی کمتر از E_{act} جدا شدن هیدروژن نوع دوم می باشد. مطالعه کلریناسیون تعداد زیادی از آلکان ها نشان می دهد که این نتایج در مورد تمامی آلکان ها صادق است. صرف نظر از تفاوت هایی که در عامل احتمال وجود دارد، سرعت جدا شدن اتم های هیدروژن، همیشه ترتیب زیر را دارد $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. مثلا " در دمای اتاق سرعت نسبی بازاء هر اتم هیدروژن $1/5 : 3/8 : 5/0$ است. با به کار بردن این مقادیر می توانیم نسبت محصولات ایزومری حاصل از کلریناسیون یک آلکان را به خوبی پیش بینی کنیم. برای مثال:



$$\frac{n\text{-butyl chloride}}{sec\text{-butyl chloride}} = \frac{\text{no. of } 1^\circ \text{ H}}{\text{no. of } 2^\circ \text{ H}} \times \frac{\text{reactivity of } 1^\circ \text{ H}}{\text{reactivity of } 2^\circ \text{ H}}$$

$$= \frac{6}{4} \times \frac{1.0}{3.8}$$

$$= \frac{6}{15.2} \text{ equivalent to } \frac{28\%}{72\%}$$

با وجود این اختلافات در فعالیت، کلریناسیون به ندرت یک ایزومر تنها می دهد. در مثال هایی که مطالعه شد، تقریبا " در هر آلکانی، هیدروژن هایی که فعالیت کمتری دارند تعدادشان بیشتر است؛ فعالیت کمتر آنها به وسیله عامل احتمال بزرگتر جبران می شود و در نتیجه مقادیر قابل توجهی از هر ایزومر بدست می آید.

مساله ۱۴-۳ نسبت ایزومرهای بدست آمده از کلریناسیون ترکیبات زیر را در دمای اتاق پیش بینی کنید: (a) پروپان؛ (b) ایزوبوتان؛ (c) ۲،۳-دی متیل بوتان، (d) n -پنتان (توجه: سه محصول ایزومری وجود دارد؛ (e) ایزوپنتان (۲،۲،۳-تری متیل بوتان؛ (g) ۲،۲،۳-تری متیل پنتان. برای (a) و (b) محاسبات خود را با مقادیر تجربی داده شده در صفحه ۶ مقایسه کنید.

همان ترتیب فعالیت $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ ، در برومیناسیون نیز صادق است، اما نسبت های فعالیت خیلی بیشتر است. مثلا " در 127° درجه، سرعت های نسبی بازاء هر اتم هیدروژن $1 : 82 : 1600$ است. در اینجا اختلاف فعالیت ها چنان زیاد است که عوامل احتمال را مغلوب می سازند.

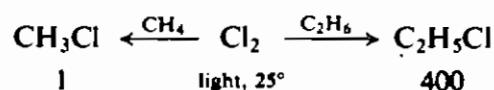
مساله ۱۵ - ۳ تمرین ۱۴ - ۳ را برای برومیناسیون در 127° درجه پاسخ دهید .

۲۲ - ۳ فعالیت‌های نسبی آلکان‌ها در مقابل هالوژناسیون

Relative reactivities of alkanes toward halogenation

روش رقابت بهترین روش برای اندازه‌گیری فعالیت‌های نسبی ترکیبات مختلف در مقابل یک واکنشگر است ، زیرا اجازه می‌دهد که یک مقایسه کمی تحت شرایط یکسان واکنش انجام شود . مقادیر اکی مولار از دو ترکیب مورد مقایسه ، با یکدیگر مخلوط شده و با مقدار محدودی از یک واکنشگر خاص وارد واکنش می‌شود . از آنجا که مقدار واکنشگر برای هر دو ترکیب کافی نیست ، آن‌دو با یکدیگر رقابت می‌کنند . آنالیز محصولات واکنش نشان می‌دهد که کدام ترکیب مقدار بیشتری از واکنشگر را مصرف کرده و بنابراین فعالیت بالاتری دارد .

مثلا " اگر مقادیر اکی مولار از متان و اتان با مقدار کمی کلر واکنش دهند ، اتیل کلرید بدست آمده ۴۰۰ برابر متیل کلرید خواهد بود که نشان می‌دهد اتان ۴۰۰ برابر از متان فعالیت بالاتری دارد . با در نظر گرفتن تعداد نسبی هیدروژن‌ها در این دو نوع مولکول ، می‌بینیم که هر هیدروژن اتان حدود ۲۷۰ برابر فعالیت بالاتری از هر هیدروژن متان دارد .



مساله ۱۶ - ۳ به علت وجود اختلاف فعالیت نسبتا " زیاد بین اتان و متان در آزمایش‌های رقابتی از مخلوط‌هایی استفاده شده است که در آن متان بیش از اتان است . اگر نسبت مولی متان به اتان ۱ : ۱ باشد چه نسبتی از اتیل کلرید به متیل کلرید حاصل می‌شود . این آزمایش چه برتری عملی ، نسبت به آزمایشی که نسبت‌ها ۱۰ : ۱ باشد ، دارد ؟

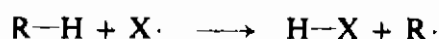
داده‌های حاصل از مطالعات مشابه ، روی ترکیبات دیگر با این قاعده کلی ساده مطابقت می‌کنند . فعالیت یک هیدروژن عمدتا " بستگی به نوع آن دارد و نه به آلکانی که به آن پیوسته است . مثلا " هر هیدروژن نوع اول روپان تقریبا " به همان آسانی هیدروژن نوع اول در n بوتان یا n -پنتان جدا می‌شود و در مورد سایر هیدروژن‌ها نیز به همین قرار است . همان طوری که در بالا ضمن واکنش رقابتی با اتان نشان داده‌ایم ، اتم‌های هیدروژن متان ، که در طبقه ویژه‌ای قرار می‌گیرند حتی فعالیت کمتری از هیدروژن‌های نوع اول دارند .

مساله ۱۷ - ۳ کلریناسیون مخلوطی یکی مولار از اتان و نئوپنتان، تولید نئوپنتیل کلرید و اتیل کلرید به نسبت ۱ : ۲/۳ می‌کند. چگونه فعالیت هیدروژن نوع اول در نئوپنتان را با هیدروژن نوع اول در اتان مقایسه می‌کنید؟

۲۳ - ۳ سهولت جدا شدن اتم‌های هیدروژن. انرژی فعالیت

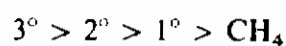
Ease of abstraction of hydrogen atoms. Energy of activation

در این مرحله می‌توانیم اثر ساختمان را روی هالوژناسیون آلکان‌ها به طریق زیر خلاصه کنیم. مرحله کنترل‌کننده در هالوژناسیون، مرحله جدا شدن هیدروژن به وسیله اتم‌هالوژن است:



سهولت نسبی جدا شدن انواع مختلف اتم‌های هیدروژن به قرار زیر است:

سهولت جدا شدن
اتم‌های هیدروژن



این ترتیب: (a) برای هیدروژن‌های مختلف در یک آلکان به کار برده می‌شود و بنابراین جهت‌گیری و واکنش را رهبری می‌کند؛ (b) برای هیدروژن‌های آلکان‌های مختلف به کار برده شده و بنا بر این فعالیت‌های نسبی را تعیین می‌کند.

قبلاً " نتیجه گرفتیم که این تفاوت‌ها در سهولت جدا شدن - مانند بیشتر اختلافات در سرعت واکنش‌های خیلی نزدیک بهم (بخش ۱۹ - ۲) - احتمالاً در نتیجه تفاوت‌هایی در E_{act} است. با مطالعه هالوژناسیون در یک سری درجه حرارت (بخش ۱۸ - ۲) مقادیری برای E_{act} بدست آمده که در جدول ۳ - ۵ درج شده است. در تائید نتیجه‌گیری مان، افزایش سرعت واکنش در سری متیل، 1° ، 2° ، 3° با کاهش E_{act} همراه است در کلریناسیون اختلافات در E_{act} مانند اختلافات سرعت کوچکند؛ در برومیناسیون هر دو اختلاف بزرگ هستند.

جدول ۳ - ۵ انرژی فعالیت، کیلوکالری بر مول.

R-H + X· → R· + H-X		
R	X = Cl	X = Br
CH ₃	4	18
1°	1	13
2°	0.5	10
3°	0.1	7.5

قبلاً" دیدیم (بخش ۱۸ - ۲) که هرچه E_{act} یک واکنش بزرگتر باشد با افزایش درجه حرارت، سرعت آن بیشتر افزایش می‌یابد. می‌دانیم که تفاوت در سرعت جدا شدن هیدروژن‌های نوع اول، دوم، سوم بر اثر اختلاف در E_{act} آنهاست، بنابراین پیش‌بینی می‌کنیم که بالاتر رفتن درجه حرارت باید در افزایش سرعت جدا شدن هیدروژن نوع اول (با بالاترین E_{act}) بیشترین و هیدروژن نوع سوم (با حداقل E_{act}) کمترین تاثیر را داشته باشد، پس سه نوع هیدروژن باید فعالیت خیلی نزدیک بهم داشته باشند.

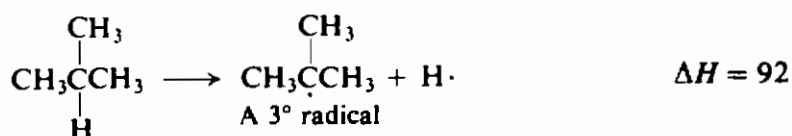
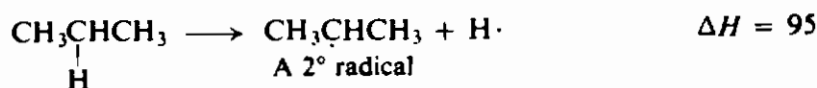
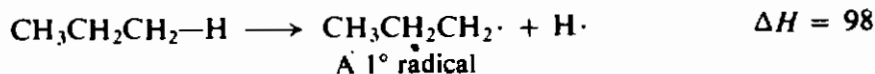
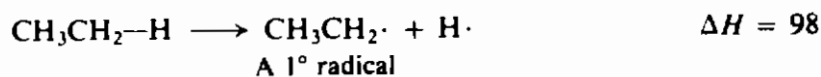
این اثر همترازکنندگی، عملاً" مشاهده شده است: با افزایش درجه حرارت سرعت‌های نسبی بازهٔ هراتم هیدروژن $1/0 : 3/8 : 5/0$ به $1 : 1 : 1$ تغییر می‌کند. در درجات حرارت خیلی بالا هر برخوردی، دارای انرژی کافی حتی برای جدا کردن هر یک از هیدروژن‌های نوع اول است. این قاعده کلی است که هرچه درجه حرارت افزایش پیدا می‌کند یک واکنشگر در موضع حمله، کمتر انتخابی عمل می‌کند. برعکس هر اندازه درجه حرارت کمتر می‌شود، بیشتر انتخابی عمل می‌کند.

چگونه می‌توانیم اثر ساختمان را روی سهولت جدا شدن اتم‌های هیدروژن توجیه کنیم؟ چون این موضوع مربوط به E_{act} است، بنابراین باید برای جواب دادن به آن، طبق معمول به حالت گذرا توجه کنیم. به این منظور باید توجه خود را از اتم هیدروژنی که جدا می‌شود به رادیکالی که تشکیل می‌شود معطوف داریم.

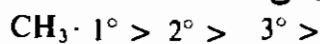
Stability of free radicals

۲۴ - ۳ پایداری تشکیل رادیکال‌های آزاد

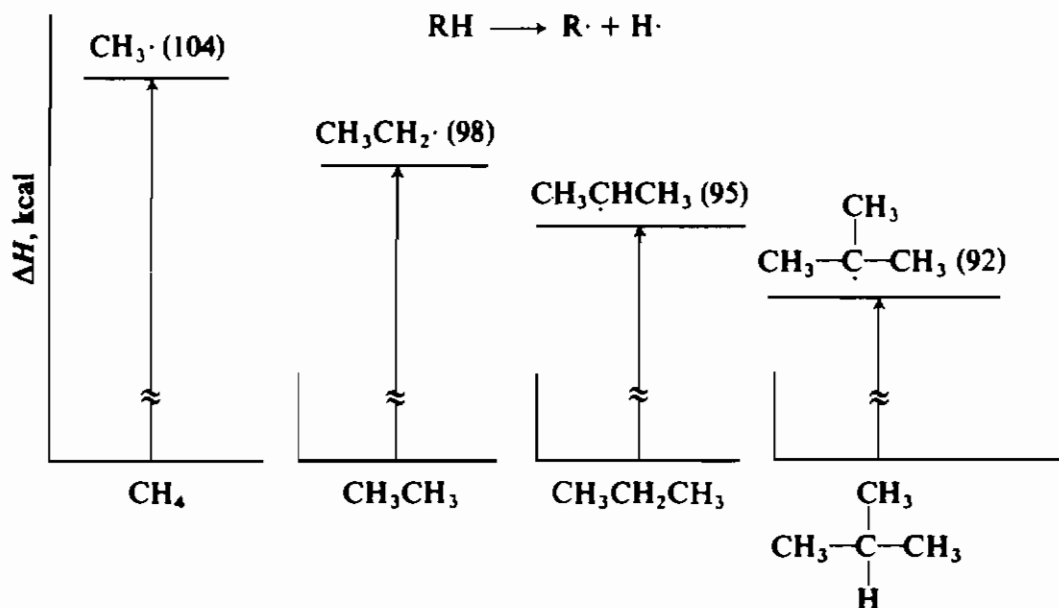
در جدول ۲ - ۱ (صفحه ۲۸) انرژی تفکیک پیوندهایی که اتم‌های هیدروژن را به تعدادی از گروه‌ها متصل می‌کنند درج شده است. این مقادیر ΔH واکنش‌های زیر هستند:



طبق تعریف، انرژی تفکیک پیوند مقدار انرژی است که برای تبدیل یک مول آلکان به رادیکال‌ها و اتم‌های هیدروژن، لازم است. همان طوری که مشاهده می‌کنیم مقدار انرژی لازم برای تشکیل انواع مختلف رادیکال‌ها به ترتیب زیر کاهش می‌یابند:



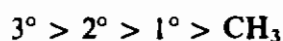
اگر برای تشکیل یک رادیکال نسبت به رادیکال دیگر انرژی کمتری لازم باشد، فقط می‌تواند به این معنی باشد که یک رادیکال، نسبت به آلکانی که از آن تشکیل شده، انرژی کمتری از دیگری دارد، یعنی می‌توان گفت پایدارتر است (شکل ۶-۳ را ببینید).



شکل ۶-۳ پایداری نسبی رادیکال‌های آزاد. (برای سهولت مقایسه، نمودارها در کنار هم رسم شده‌اند)

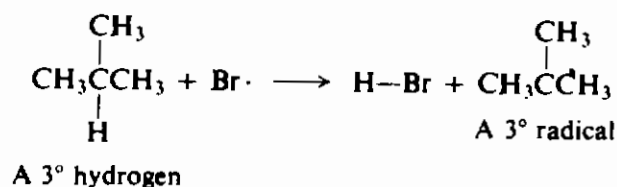
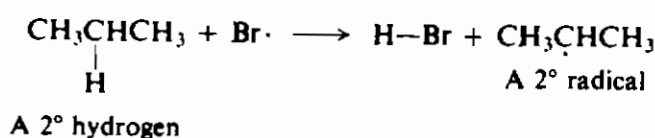
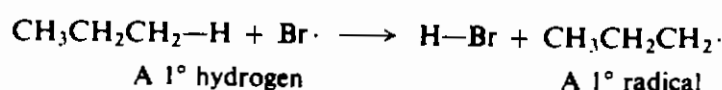
مقایسه مقادیر مطلق انرژی رادیکال‌هایی از قبیل متیل و اتیل با یکدیگر هدف نیست، ما به طور ساده می‌گوئیم که اختلاف انرژی بین متان و رادیکال متیل از اختلاف انرژی بین اتان و رادیکال اتیل بزرگتر است. وقتی که پایداری رادیکال‌های آزاد را مقایسه می‌کنیم، باید متوجه باشیم که، استاندارد ما برای هر رادیکال، آلکانی است که رادیکال از آن تشکیل شده است. همچنان که خواهیم دید، این همان نوع پایداری است که مورد نظر ما می‌باشد. ترتیب پایداری رادیکال‌های آزاد نسبت به آلکان تشکیل دهنده‌شان به‌قرار زیر است:

سهولت تشکیل
رادیکال‌های آزاد



۲۵-۳ سهولت تشکیل رادیکال‌های آزاد Ease of formation of free radicals

حال به هالوژناسیون آلکان‌ها برمی‌گردیم. دیدیم که جهت‌گیری و فعالیت (بخش ۲۳-۳) به سهولت نسبی جدا شدن انواع اتم‌های هیدروژن بستگی دارد. اما طبق تعریف، هیدروژن جدا شده و رادیکال آزاد شده به طبقه مشابهی تعلق دارند. جدا شدن هیدروژن نوع اول، رادیکال نوع اول و جدا شدن هیدروژن نوع دوم، رادیکال نوع دوم را ایجاد می‌کند و همین ترتیب ادامه دارد. مثلاً:



اگر سهولت جدا شدن اتم‌های هیدروژن به ترتیب $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ باشد سهولت جدا شدن رادیکال‌های آزاد نیز باید همان ترتیب را داشته باشد:



در نوشتن رادیکال‌های آزاد به ترتیب سهولت تشکیل‌شان، درمی‌یابیم که همزمان آنها را به ترتیب فعالیت‌شان نیز مرتب کرده‌ایم. هر قدر رادیکال آزاد پایدارتر باشد، آسانتر تشکیل می‌شود.

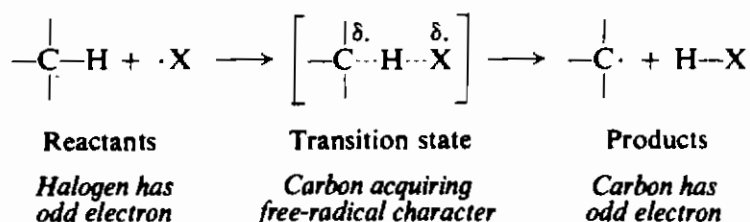
این یک قاعده کلی فوق‌العاده مفید است. به نظر می‌رسد که پایداری رادیکال جهت‌گیری و فعالیت را در اغلب واکنش‌هایی که در آنها رادیکال آزاد تشکیل می‌شود، کنترل کند، مثلاً "افزایش اتم‌های برم به آلکن‌ها (بخش ۱۳-۸) یک نوع واکنش متفاوت از واکنش مورد بحث است. با وجود این، در اینجا هم جهت‌گیری و فعالیت بوسیله پایداری رادیکال هدایت می‌شود. (حتی در آن مواردی هم که عوامل دیگری - ممانعت فضایی، اثرهای قطبی، مهم بوده یا حتی غالب باشند، باز هم منطقی است که اساس را بر پایداری رادیکال قرار دهیم).

Transition state for halogenation

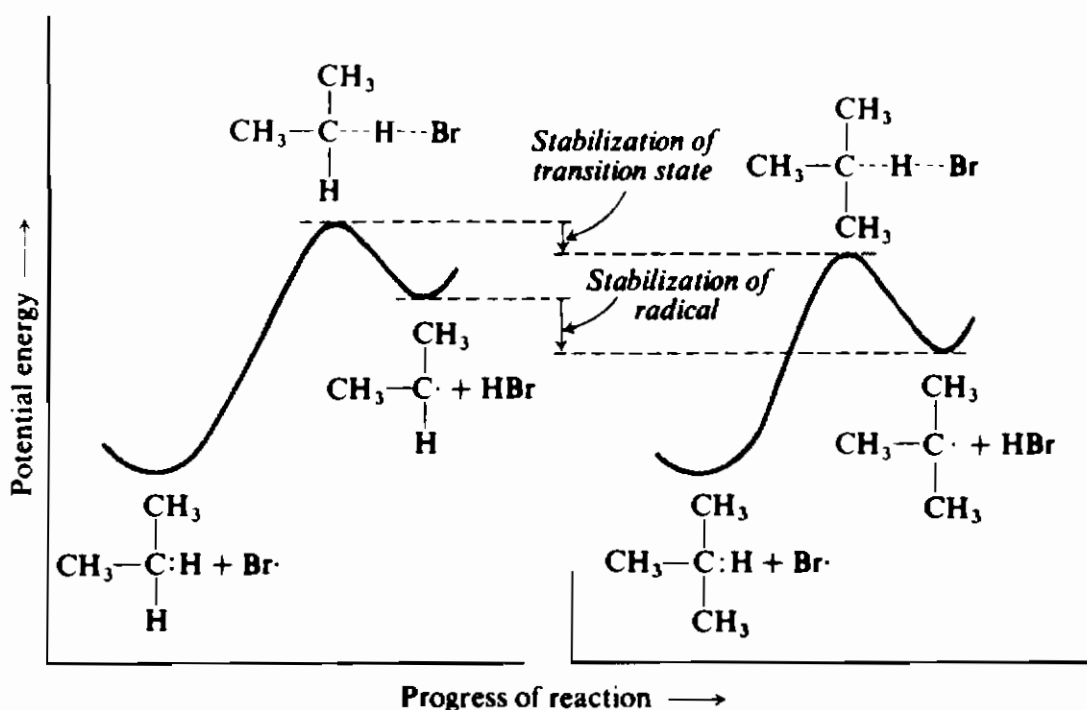
۲۶-۳ حالت گذرا برای هالوژناسیون

آیا این مطلب قابل قبول است که هرچه رادیکال پایدارتر باشد آسانتر تشکیل می‌شود؟ قبلاً "مشاهده کردیم که اختلاف فعالیت در مقابل اتم‌های هالوژن عمدتاً" به واسطه اختلاف در E_{act} است. پس، رادیکالی که پایدارتر باشد E_{act} تشکیل آن نیز پائین‌تر است. این، به نوبه خود چنین معنی می‌دهد که هرچه رادیکال پایدارتر باشد حالت گذرای آن که منجر به تشکیل‌اش می‌شود نیز به همان نسبت پایدار می‌باشد - باید هر دو پایداری با یک استاندارد و در مقابل یک واکنش دهنده اندازه‌گیری شوند. (به خاطر دارید که: E_{act} عبارت است از اختلاف در گنجایش گرمایی بین واکنش دهنده‌ها و حالت گذرا).

بررسی حالت گذرا نشان می‌دهد که این دقیقاً "همان چیزی است که مورد نظر ماست همان طوری که قبلاً" دیدیم (بخش ۲۳-۲) پیوند هیدروژن - هالوژن به‌طور جزئی تشکیل شده و پیوند کربن - هیدروژن به‌طور جزئی شکسته می‌شود. به اندازه‌ای که پیوند شکسته می‌شود، گروه آلکیل خصلت رادیکال آزاد پیدا می‌کند. عواملی که به رادیکال آزاد پایداری می‌بخشند، به رادیکال آزاد در حال تشکیل در حالت گذرا نیز پایداری می‌بخشند.



دیدیم که ترتیب پایداری رادیکال‌های آزاد به صورت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$ است. عامل ویژه‌ای (عدم استقرار الکترون فرد، بخش ۱۱-۹) باعث می‌شود که مثلاً "اختلاف انرژی بین ایزوبوتان و رادیکال بوتیل نوع سوم کوچکتر از اختلاف انرژی بین پروپان و رادیکال ایزوپروپیل باشد. غیرمنطقی نیست که همین عامل باعث شود، اختلاف انرژی بین ایزوبوتان و رادیکال بوتیل نوع سوم در حالت گذرا کوچکتر از اختلاف انرژی بین پروپان و رادیکال ایزوپروپیل در حالت گذرا باشد (شکل ۷-۳).



شکل ۲-۳ ساختمان مولکولی و سرعت واکنش-پایداری حالت گذرا با پایداری رادیکال آزاد هم جهت است. رادیکال پایدارتر سریعتر تشکیل می‌شود (برای سهولت مقایسه نمودارها در کنار هم رسم شده‌اند)

Orientation and reactivity

۲۷-۳ جهت‌گیری و فعالیت

در بررسی شیمی آلی با مساله جهت‌گیری و فعالیت به طریق زیر مواجه می‌شویم. هر دو مساله متضمن مقایسه سرعت واکنش‌های نزدیک بهم هستند. در مورد جهت‌گیری مقایسه سرعت واکنش‌ها در مواضع گوناگون یک ترکیب، و در مورد فعالیت، مقایسه سرعت واکنش‌ها با ترکیبات مختلف مدنظر است. برای چنین واکنش‌هایی که بسیار بهم نزدیکند، تغییرات سرعت بیشتر به واسطه اختلاف در E_{act} است؛ طبق تعریف، E_{act} اختلاف در مقدار انرژی، بین واکنش دهنده‌ها و حالت گذرا است.

برای حالت گذرا محتملترین ساختمان را بررسی می‌کنیم، سپس می‌بینیم چه جنبه‌هایی از ساختمان، پایداری آن را تحت تاثیر قرار می‌دهند بدون این‌که در همین حال همان مقدار اثر را بر روی پایداری واکنش‌دهنده‌ها داشته باشند؛ یعنی، عواملی را جستجو می‌کنیم که اختلاف انرژی بین واکنش دهنده‌ها و حالت گذرا را افزایش یا کاهش می‌دهند. هنگامی که روشن شد چه جنبه‌هایی از ساختمان E_{act} را تحت تاثیر قرار می‌دهند، حالت گذرا را برای واکنش‌هایی که می‌خواهیم سرعت آنها را با یکدیگر مقایسه کنیم، می‌سنجیم؛ هرچه حالت گذرا پایدارتر باشد واکنش سریع‌تر انجام می‌شود.

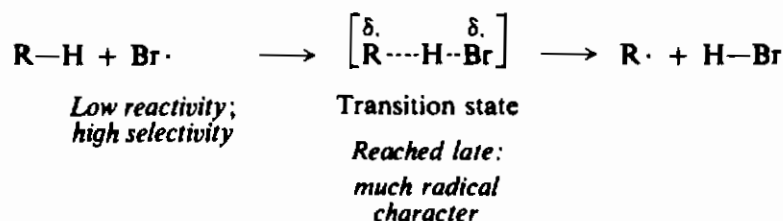
در بسیاری از واکنش‌ها، اگر نه در همه آنها، که مانند مورد اخیر یک رادیکال آزاد تشکیل می‌شود، حالت گذرا با واکنش‌دهنده‌ها اختلاف داشته و قسمت عمده این اختلاف به خاطر شباهت زیاد حالت گذرا به محصول است. پس منطقی است، عاملی که دارای بیشترین اثر روی E_{act} است باید خصلت رادیکالی حالت گذرا باشد. بنابراین در می‌یابیم که هر چه رادیکال پایدارتر باشد حالت گذرائی که منجر به تشکیل آن می‌شود پایدارتر بوده و رادیکال سریع‌تر تشکیل می‌شود.

Reactivity and selectivity

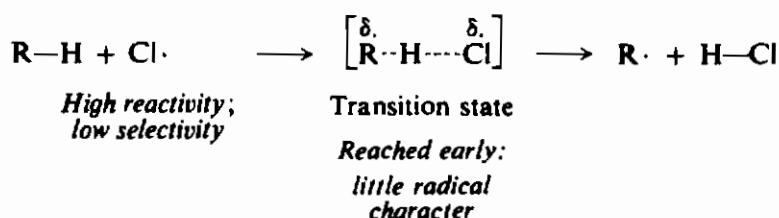
۲۸-۳ فعالیت و انتخاب

حمله اتم برم روی آلکان‌ها بسیار انتخابی‌تر از اتم کلر است (با عوامل سرعت نسبی ۱ : ۸۲ : ۱۶۰۰ در مقایسه با ۱ : ۳/۸ : ۵/۰). همچنین برم فعالیت کمتری از اتم کلر دارد (مثلاً، همان‌طور که در بخش ۱۹-۲ دیدیم، فعالیتش در مقابل متان فقط $\frac{1}{375000}$ کلر است). این تنها یک مثال از یک رابطه کلی است: در یک سری از واکنش‌های مشابه، هر چه واکنشگر فعالیت کمتری داشته باشد در حمله‌اش انتخابی‌تر عمل می‌کند. برای توجیه این رابطه، باید آنچه را که در قسمت ۲۴-۲ فرا گرفتیم، به‌خاطر آوریم. حالت گذرا در واکنشی که به‌واسطه حمله برم نسبتاً "غیرفعال" بوقوع می‌پیوندد دیر فرا می‌رسد، یعنی بعد از این که گروه آلکیل به‌طور قابل ملاحظه‌ای خصلت رادیکالی پیدا کرد. در حمله بوسیله اتم کلر خیلی فعال، حالت گذرا زود فرار می‌رسد، یعنی وقتی که گروه آلکیل خصلت رادیکالی بسیار کمی را کسب کرده است.

Bromination



Chlorination



منظور ما از " انتخاب " اختلاف‌های موجود در سرعت تشکیل انواع رادیکال‌ها است . گفتیم که هر چه رادیکال پایدارتر باشد سریع‌تر تشکیل می‌شود ، زیرا عاملی که پایداری آنرا موجب می‌شود - عدم استقرار الکترون فرد (بخش ۱۱ - ۹) - رادیکال اولیه را نیز در حالت گذرا پایدار می‌سازد . اگر این موضوع صحیح باشد ، هر چه خصلت رادیکالی حالت گذرا رشد بیشتری داشته باشد ، عدم استقرار در پایداری حالت‌گذرا موثرتر خواهد بود . مثلاً " رادیکال ایزوپروپیل به اندازه ۳ کیلوکالری پایدارتر از رادیکال π - پروپیل است . اگر در حالت گذرا این دو رادیکال به طور کامل تشکیل شده باشند ، اختلاف در E_{act} آنها برابر ۳ کیلوکالری خواهد بود . در برومیناسیون اختلاف در E_{act} برابر ۳ کیلوکالری است ؛ معادل ، در محدوده خطای آزمایش ، با ماکسیم بتاسیل پایدارکنندگی می‌باشد و همان طوری که انتظار می‌رود به اندازه زیادی خصلت رادیکالی را نشان می‌دهد . برعکس ، در کلریناسیون ، اختلاف در E_{act} فقط ۵/۰ کالری است که فقط خصلت رادیکالی خیلی کمی را نشان می‌دهد .

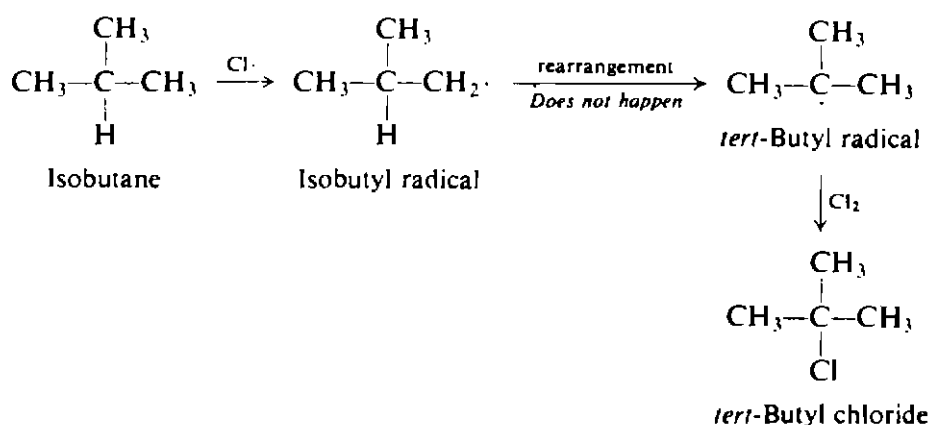
برای انواع دیگر واکنش‌ها وضع مشابهی وجود دارد . هر عاملی که باعث اختلاف در پایداری بین یک سری از حالات گذرا باشد - خواه عدم استقرار الکترون فرد ، یا اسکان بار مثبت یا منفی ، یا شاید تغییری در ازدحام اتم‌ها - وقتی موثرتر خواهد بود که حالت‌گذرای آن رشد بیشتری کرده باشد ، یعنی ، وقتی که واکنشگر ، فعالیت کمتری دارد .

۲۹-۳ عدم نوآرایی رادیکال‌های آزاد . ردیاب‌های ایزوتوپی

Non-rearrangement of free radicals. Isotopic tracers

تفسیر ما از جهت‌گیری (بخش ۲۱ - ۳) بر اساس فرضیه‌ای می‌باشد که تاکنون نتوانسته‌ایم آن را اثبات کنیم ؛ یعنی مقادیر نسبی هالیدهای ایزومری که در محصول یافتیم منعکس‌کننده سرعت‌های نسبی انواع رادیکال‌های آزادی است که از آلکان ایجاد شده‌اند . برای مثال ، مقدار ایزوبوتیل کلرید حاصل از ایزوبوتان دو برابر مقدار بوتیل کلرید نوع سوم است ، بنابر این نتیجه می‌گیریم که با جدا شدن هیدروژن ، سرعت تشکیل رادیکال ایزوبوتیل دو برابر رادیکال‌های بوتیل نوع سوم است .

حال ، چگونه می‌توان مطمئن شد که هر رادیکال ایزوبوتیل تشکیل شده نهایتاً " به یک مولکول ایزوبوتیل کلرید تبدیل می‌شود ؟ فرض کنید ، تعدادی از رادیکال‌های ایزوبوتیل تبدیل به - بوسیله نوآرایی اتم‌ها - رادیکال‌های بوتیل نوع سوم شوند ، و سپس با کلر برای ایجاد بوتیل کلرید وارد عمل گردند ؛ با اطلاعاتی که تا اینجا کسب کرده‌ایم این فرض زیاد دور از ذهن نیست ، ولیکن شک در مورد آن نیز بی‌مورد نمی‌باشد . بزودی نوع دیگری از ذره واسطه‌ای



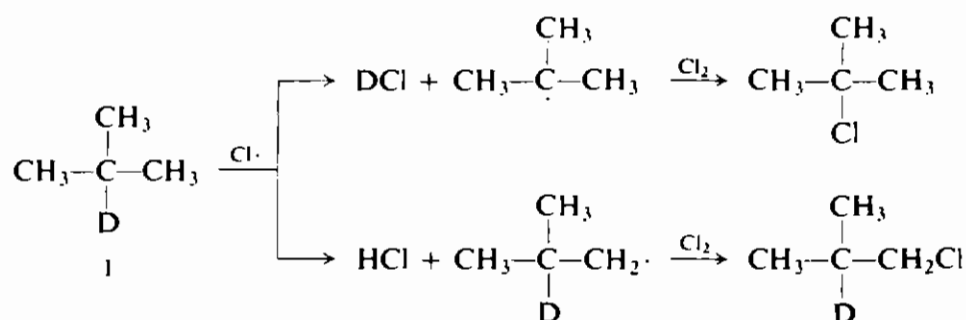
فعال، یون کربونیوم، را خواهیم دید که میل زیادی به نوآرایی - یعنی یون‌هایی که پایداری کمتری دارند به آسانی به یون‌های پایدارتر تبدیل می‌شوند (بخش ۲۶ - ۶) دارد. اچ. سی. براون^۱ (صفحه ۱۵۵) و گلن راسل^۲ (در حال حاضر در دانشگاه ایالتی آیووا) امکان نوآرایی رادیکال‌های آزاد را، همانند یون‌های کربونیوم، را مورد بررسی قرار دادند. برای این کار کلریناسیون ایزوبوتان را به علت وجود اختلاف زیاد در پایداری رادیکال‌های بوتیل نوع سوم و ایزوبوتیل به عنوان مثال خوبی در نظر گرفتند. اگر نوآرایی رادیکال‌های آلکیل واقعا "امکان‌پذیر باشد، مطمئناً" در این مورد نیز انجام خواهد شد.

مشکلی که پیش می‌آید این است که: آیا جدا شدن هر هیدروژن نوع اول منجر به ایجاد ایزوبوتیل کلرید و جدا شدن هر هیدروژن نوع سوم منتهی به ایجاد بوتیل کلرید نوع سوم می‌شود؟ جواب این سؤال ممکن است چنین باشد که ما نمی‌دانیم، زیرا تمام هیدروژن‌ها کاملاً "شبه هم هستند. اما آیا این، حقیقت دارد؟ برای هیدروژن سه ایزوتوپ وجود دارد: ^1H ، پروتیوم، هیدروژن معمولی؛ ^2H یا D ، دوتریوم، هیدروژن سنگین، و ^3H یا T ، تریتیوم، پروتیوم و دوتریوم در طبیعت به نسبت ۱:۵۰۰۰ وجود دارند (تریتیوم، ایزوتوپ ناپایدار، رادیواکتیو به مقدار خیلی جزئی وجود داشته اما می‌توان آن را به وسیله بمباران نوترونی از ^6Li بدست آورد). یا جدا کردن ایزوتوپ‌ها با روش‌های جدید، دوتریوم خیلی خالص، به شکل دوتریوم اکسید، D_2O ، آب سنگین، با قیمت مناسب بدست می‌آید.

براون و راسل ایزوبوتان نشاندار شده دوتریوم را تهیه کرده و سپس آن را با روش فوتوشیمیایی کلره کرده و محصولات را مورد بررسی قرار دادند. نسبت $\text{DCl}:\text{HCl}$ (بوسیله طیف سنجی جرمی تعیین شده) معادل با (محدوده خطای تجربی) نسبت بوتیل کلرید

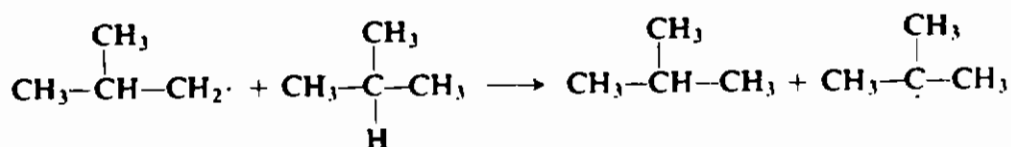
۱- H. C. Brown

۲- Glen Russell



نوع سوم به ایزوبوتیل کلرید بود. واضح است که جدا شدن هر هیدروژن نوع سوم (دوتریوم) یک مولکول بوتیل کلرید نوع سوم و جدا شدن هر هیدروژن نوع اول (پروتیوم) یک مولکول ایزوبوتیل کلرید ایجاد می‌کند. بنابراین نوآرایی رادیکال‌های واسطه‌ای آزاد صورت نمی‌گیرد. تمامی دلایل موجود به طور جدی نشان می‌دهند که اگر چه گاهی نوآرایی رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود اما خیلی متداول نبوده و رادیکال‌های آلکیل ساده را در بر نمی‌گیرد.

مساله ۱۸-۳ (a) اگر مقداری از رادیکال‌های ایزوبوتیل بوسیله نوآرایی به رادیکال‌های بوتیل نوع سوم تبدیل شده باشند، چه نتایجی را بدست می‌آوریم؟ (b) به فرض این که رادیکال‌های ایزوبوتیل، به جای نوآرایی، بوسیله واکنش به رادیکال‌های بوتیل نوع سوم تبدیل می‌شدند.



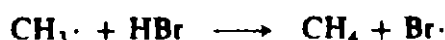
براون و راسل چه نتایجی را بدست می‌آوردند؟

مساله ۱۹-۳ به فرض این که D_2O وجود داشته باشد، راهی را برای ساختن I از بوتیل کلرید نوع سوم پیشنهاد کنید. (راهنمایی: بخش ۱۶-۳ را ببینید).

کار براون و راسل یک نمونه از روشی است که می‌توان از طریق آن و با به‌کاربردن ترکیبات نشان دار شده ایزوتوپی، اطلاعاتی در مورد یک واکنش شیمیایی بدست آورد. ما با مثال‌های متعدد دیگری برخورد خواهیم کرد که از ایزوتوپ‌ها، مثل مورد اخیر، به‌عنوان ردیاب استفاده شده و یا برای تشخیص، اثرهای ایزوتوپی (بخش ۱۸-۷) به کار رفته‌اند، و از این طریق اطلاعاتی در باره مکانیسم واکنش‌ها بدست می‌آید که به هیچ طریق دیگری انجام پذیر نیست.

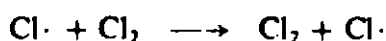
علاوه بر دوتریوم و تریتیوم، ایزوتوپ‌های دیگری که معمولاً "در شیمی آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل: ^{14}C به صورت $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ و $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ؛ ^{18}O به صورت H_2^{18}O ؛ ^{15}N به صورت $^{15}\text{NH}_3$ ، $^{15}\text{NO}_3^-$ و $^{15}\text{NO}_2^-$ ، ^{36}Cl ، به صورت کلر یا کلرید؛ ^{131}I به صورت یدید در دسترس هستند.

مساله ۲۰-۳ با اضافه شدن HBr ، برومیناسیون متان کند می‌شود (تمرین ۱۳، صفحه ۱۰۶): این موضوع به انجام واکنش زیر نسبت داده شده است:



که، مانند عکس یکی از مراحل پیشرفت زنجیر، برومیناسیون را کند می‌کند. چگونه می‌توانید ثابت کنید که این واکنش در مخلوط برومیناسیون انجام می‌شود؟

مساله ۲۱-۳ در بخش ۱۲-۲ واکنش



به عنوان پدیده محتمل اما بدون محصول ذکر شد، با به کار بردن کلر معمولی (متشکل از ^{35}Cl و ^{37}Cl) و یک دستگاه طیف سنج جرمی، چگونه درمی‌یابید که این واکنش واقعا "انجام پذیر است، یا خیر؟

Combustion

۳-۳۰ احتراق

واکنش آلکان‌ها با اکسیژن برای تشکیل کربن دی‌اکسید و آب و از همه مهمتر گرما، یک واکنش اصلی است که در موتورهای درون‌سوز صورت می‌گیرد، و اهمیت عملی فوق‌العاده‌ی زیاد آن مشخص است.

مکانیسم این واکنش فوق‌العاده پیچیده بوده و هنوز شناخته نشده است؛ با وجود این شکی نیست که یک واکنش زنجیری رادیکال آزاد است. این واکنش فوق‌العاده گرمازا است ولی برای شروع به درجه حرارت خیلی بالا یعنی به شعله احتیاج دارد، مانند کلریناسیون، نیاز به انرژی زیادی برای شکستن پیوند و در نتیجه تولید ذرات فعال دیگر دارد، به محض این که سد انرژی شکسته شد، مراحل پیشرفت زنجیر به آسانی با تولید انرژی پیش می‌رود.

موتورهای بنزینی جدید به واسطه فشار بیشتر، در مقایسه با موتورهای قدیمی، بازده بیشتری داشته و در عین حال مشکل جدیدی را هم ایجاد می‌کنند. تحت بعضی شرایط، به

جای انفجار ملایم، به مخلوط سوخت - هوا در سیلندر ضربه زده می شود که به مقدار زیاد قدرت موتور را کاهش می دهد .

مشکل ضربه زدن به طور موفقیت آمیزی به دو طریق کلی زیر حل شده است: (a) انتخاب هیدروکربن های مناسب که به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می گیرند، و (b) اضافه کردن تترا اتیل سرب .

آزمایش هایی که با ترکیبات خالص انجام شده نشان داده است که هیدروکربن ها، با ساختمان های گوناگون تمایل بسیار متفاوتی نسبت به ضربه زدن از خود نشان می دهند. تمایل نسبی سوخت به ضد ضربه، عموماً "به وسیله عدد اکتان مشخص می شود. از یک استاندارد قراردادی استفاده می شود که در آن به ۱۰۰- هپتان که خیلی بد ضربه می زند عدد اکتان صفر و به ۲،۲، ۴ - تری متیل پنتان (" ایزواکتان ") عدد اکتان ۱۰۰ نسبت داده می شود. امروزه سوخت هایی وجود دارند که دارای کیفیت ضد ضربه بهتری از " ایزوکتان " هستند .

جزء بنزین حاصل از تقطیر مستقیم نفت (بنزینی که مستقیماً بدست می آید) با اضافه کردن ترکیباتی با عدد اکتان بالاتر، مرغوب می شود؛ بعضی اوقات بجای این سوخت از سوخت های بهتر استفاده می شود؛ آلکان های زنجیری شاخه دار و آلکن ها و هیدروکربن های آروماتیک معمولاً "خصلت ضد ضربه خیلی خوبی دارند، این ترکیبات از هیدروکربن های نفتی بوسیله گراکینگ کاتالیتیکی (بخش ۳۱ - ۳) و تبدیل کاتالیتیکی (بخش ۵ - ۱۶) تولید می شوند . آلکان های بسیار شاخه دار را از آلکان ها و آلکن ها بوسیله آلکیلاسیون سنتز می کنند (بخش ۲۱ - ۸) .

در سال ۱۹۲۲ تی . سی . میگلی^۱ و تی . ا . بوید^۲ (آزمایشگاه تحقیقاتی جنرال موتور) دریافتند که عدد اکتان سوخت با اضافه کردن مقدار کمی از تترا اتیل سرب $(C_2H_5)_4Pb$ تا حد زیادی اصلاح می شود، این نوع بنزین را اتیل بنزین یا بنزین سربی می نامند . پس از قریب پنجاه سال تحقیق بالاخره نشان داده شده است که احتمالاً "تترا اتیل سرب با ایجاد ذرات کوچک اکسید های سرب که بر روی سطح آنها و بعضی از واکنش های زنجیری شکسته می شوند، عمل خود را انجام می دهد .

به هر حال، موتور های بنزینی، علاوه بر کربن دی اکسید و آب، مواد دیگری را به هوا وارد می کنند که موجب آلودگی و مسمومیت می گردند . این مواد عبارتند از: هیدروکربن های نسوخته، کربن مونوکسید، اکسید های نیتروژن و از بنزین سربی یک سری ترکیبات مختلف سرب - در ایالات متحده آمریکا روزانه صدها تن سرب در هوا پخش می شود . عدم رضایت

۱- T. C. Midgley

۲- T. A. Boyd

عمومی نسبت به این آلودگی‌ها باعث دگرگونی در صنایع نفت شده است. مبدل‌هایی برای تصفیه موادی که از آگروز خارج می‌شوند ساخته شده است. بوسیله اکسایش کاتالیتیکی هیدرو-کربن‌ها و کربن منوکسید، و بوسیله شکستن اکسیدهای نیتروژن به نیتروژن و اکسیژن - اما بیشتر این کاتالیزرهای اکسایشی دارای پلاتین بوده که بوسیله سرب مسموم می‌گردند. برای خارج کردن سرب از بنزین اقداماتی انجام شده است - این عمل برای کاستن از آلودگی سرب نبوده، بلکه اجازه می‌دهد که مبدل‌ها عمل خود را انجام دهند. این هم به نوبه خود باعث اشکال ضربه زدن می‌شود که آن را به دوروش برطرف می‌کنند: (a) با پائین آوردن میزان فشار در اتومبیل‌هایی که جدیداً ساخته شده‌اند و (b) با افزایش عدد اکتان بنزین از طریق تغییر در اجزاء سازنده هیدروکربن، مثلاً با اضافه کردن ترکیبات آروماتیک و با کاربرد روزافزون ایزومریزاسیون (بخش ۱۳ - ۳) .

Pyrolysis: cracking

۳-۲۱ پیرولیز: کراکینگ

تجزیه یک ترکیب بوسیله حرارت تنها پیرولیز خوانده می‌شود. این کلمه از لغت یونانی *pyr*، به معنی آتش و *lysis*، به معنی، شل شدن، گرفته شده، و بنابراین برای یک شیمی‌دان به مفهوم "گسستگی بر اثر حرارت" است؛ در مقایسه با هیدرو-لیز "گسستگی بوسیله آب می‌باشد".

پیرولیز آلکان‌ها، مخصوصاً وقتی که نفت مورد نظر باشد، به کراکینگ معروف است. در کراکینگ حرارتی، آلکان‌ها را از درون یک محفظه که درجه حرارت بالایی دارد عبور می‌دهند، آلکان‌های بزرگ به آلکان‌های کوچک‌تر، آلکن‌ها، و مقداری هیدروژن تبدیل می‌شوند. این فرآیند مقداری اتیلن (C_2H_4) همراه با مولکول‌های کوچک دیگر می‌دهد. در یک روش اصلاحی به نام کراکینگ با بخار، هیدروکربن را با بخار آب رقیق کرده، و به مدتی کمتر از یک ثانیه تا ۹۰۰ - ۷۰۰ درجه حرارت داده می‌شود و به سرعت خشک می‌شود. کراکینگ با بخار دارای اهمیت زیادی در تولید هیدروکربن‌ها به عنوان مواد شیمیایی، شامل اتیلن، پروپیلن، بوتادی ان، ایزوپرن، سیکلوپنتادی ان، می‌باشد. هیدروکراکینگ منبع دیگر هیدروکربن‌های کوچک است، که در حضور یک کاتالیزور هیدروژن در فشار بالا و درجه حرارت‌های خیلی پائین‌تر ($250 - 450^\circ$) انجام می‌شود.

آلکن‌های با وزن مولکولی پائین را که از این فرآیندهای کراکینگ بدست می‌آیند می‌توان از یکدیگر جدا کرده و خالص کرد. این ترکیبات مهمترین مواد اولیه برای سنتز ترکیبات آلیفاتیک در مقیاس وسیع می‌باشند.

به هر حال از کراکینگ بیشتر به منظور تولید انواع سوخت، استفاده می‌شود و نه مواد شیمیایی. برای مورد اخیر کراکینگ کاتالیتیکی روش اصلی است. اجزایی از نفت با نقطه جوش بالا را (بیشتر نفت گاز) در تماس با ذرات ریز کاتالیزور سیلیکا - آلومینا در ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه و تحت مقدار کمی فشار قرار می‌دهند. کراکینگ کاتالیتیکی نه تنها راندمان تولید بنزین را با شکستن مولکول‌های بزرگتر به مولکول کوچکتر افزایش می‌دهد، بلکه همچنین کیفیت بنزین را نیز بهتر می‌سازد. این فرآیند شامل کربوکاتیون‌هاست (بخش ۲۰ - ۶)، و آلکان‌ها و آلکن‌هایی با ساختمان‌های پرشاخه مورد نیاز در بنزین را تولید می‌کند. از طریق فرآیند *آلکیلاسیون* (بخش ۲۱ - ۸)، برخی از آلکان‌ها و آلکن‌های کوچکتر به سوخت‌های سنتزی با اکتان بالا تبدیل می‌شوند.

بالاخره مقادیر زیادی از هیدروکربن‌های آلیفاتیک را بوسیله فرآیند *اصلاح کاتالیتیکی* (بخش ۵ - ۱۶) به هیدروکربن‌های آروماتیک تبدیل می‌کنند که نه فقط به عنوان سوخت‌های مرغوب به کار می‌روند بلکه به عنوان مواد اولیه در سنتز بیشتر ترکیبات آروماتیک به کار برده می‌شوند (فصل ۱۴).

Determination of structure

۳-۳۲ تعیین ساختمان

تعیین فرمول ساختمانی ترکیبی که سنتز شده یا از یک منبع طبیعی بدست آمده است یکی از معمول‌ترین و مهمترین اعمال در شیمی آلی است. این ترکیب در یکی از دو گروه قرار می‌گیرد، اگرچه احتمالاً "در بدو امر نمی‌دانیم کدام گروه. این ترکیب یا (a) ترکیبی است که قبلاً گزارش شده و ما باید ساختمان آن را تعیین کنیم، یا (b) یک ترکیب جدید است که ساختمان آن را باید اثبات کنیم. اگر ترکیب قبلاً به وسیله شیمی دانان دیگری مورد بررسی قرار گرفته و ساختمان آن تعیین شده باشد، شرح خواص آن را می‌توان در متون شیمی همراه با شواهد مربوط به اثبات ساختمان آن، یافت. در آن صورت، فقط لازم است که نشان دهیم ترکیب مشابه ترکیبی است که قبلاً گزارش شده است.

از سوی دیگر، اگر ترکیب ما ترکیب جدیدی باشد که قبلاً گزارش نشده باشد، بایستی شواهد بیشتری را بر اثبات ساختمان آن ارائه دهیم.

حال ببینیم - در اینجا به طور کلی و بعداً - به طور مفصل‌تر - چگونه باید با این موضوع برخورد کرد. در مقابل ما یک بالن حاوی گاز، یا چند میلی‌لیتر از مایع، یا توده کوچکی از بلور قرار دارد. باید جواب به این سؤال را بیابیم که: این چیست؟

ابتدا ترکیب را خالص نموده و خواص فیزیکی آن را تعیین می‌کنیم: نقطه ذوب، نقطه جوش، دانسیته، ضریب شکست و قابلیت انحلال در حلال‌های مختلف، امروزه در آزمایشگاه، طیف‌های گوناگون ترکیب (فصل ۱۷) به ویژه طیف مادون قرمز و طیف NMR را اندازه می‌گیرند؛ در واقع به علت اطلاعات با ارزشی که به این طریق به دست می‌آید، آزمایش‌های طیف‌سنجی را در مرحله پس از خالص‌سازی انجام می‌دهند. از طیف جرمی وزن مولکولی بسیار دقیق بدست می‌آید. استفاده از روش مستقیم آنالیز اشعه x که توزیع دقیق اتم‌ها را در یک مولکول تعیین می‌کند در حال افزایش است.

ابتدا باید بوسیله تجزیه کیفی عنصری مشخص کنیم که چه عناصری وجود دارند (بخش ۲۶-۲). متعاقب آن تجزیه کمی انجام می‌گیرد و از روی این و وزن مولکولی، فرمول مولکولی را تعیین می‌کنیم (بخش ۲۷-۲)؛ این عمل را در صورتی انجام می‌دهیم که گمان کنیم ترکیب جدید است.

در مرحله بعدی به‌طور سیستماتیک طرز عمل ترکیب را در مقابل بعضی واکنشگرها مطالعه می‌کنیم. این طرز عمل همراه با تجزیه عنصری، قابلیت انحلال، و طیف‌ها، معمولاً "به ما اجازه می‌دهند که ترکیب را مشخص کنیم، یعنی، تصمیم بگیریم که مجهول متعلق به چه خانواده‌ای است. مثلاً "ممکن است دریابیم که ترکیب یک آلکان، آلکن، آلدهید یا استر باشد. حال سؤال این است که: این آلکان چیست؟ یا چه آلدهید و یا چه استری داریم؟ برای یافتن جواب، باید به متون شیمی مراجعه نموده و ترکیبات مربوط به خانواده ترکیب مجهول را بررسی کنیم.

اگر ترکیبی را پیدا کنیم که خواص فیزیکی‌اش مشابه با خواص فیزیکی ترکیب مجهول باشد، در آن صورت شانس این که دو ترکیب، یکسان باشند خیلی زیاد است. برای تأیید آن معمولاً مجهول را به وسیله یک واکنش شیمیایی به ترکیب جدیدی که مشتق آن نامیده می‌شود تبدیل می‌کنیم و نشان می‌دهیم که این مشتق مشابه با ترکیبی است که از روش گزارش شده بدست آمده است.

از طرف دیگر، اگر ما ترکیب گزارش شده‌ای را پیدا نکنیم که خواص فیزیکی آن با جسم مجهول یکسان باشد، در آن صورت کار ما خیلی مشکل‌تر خواهد بود: ما ترکیب جدیدی داریم و باید ساختمان آن را اثبات کنیم. ممکن است عمل تنزل را انجام دهیم: مولکول را به قسمت‌های مختلف شکسته، ساختمان هرجزء را تعیین کرده و ساختمان را نتیجه می‌گیریم. برای تأیید کامل ساختمان، مجهول را به روشی که هیچ شکی در ساختمان آن باقی نگذار دستز می‌کنیم.

مساله ۲۳ - ۳ مرحله نهایی اثبات ساختمان یک آلکان مجهول سنتز آن بوسیله جفت شدن لیتیم دی (بوتیل نوع سوم) مس با n -بوتیل برومید می باشد. آلکان چیست؟
در فصل ۱۷، بعد از این که با جنبه های بیشتری از ساختمان ترکیبات آلی آشنا شدیم، خواهیم دید، چگونه طیف سنجی در روش عمومی که در بالا توضیح داده شد، جای می گیرد.

Analysis of alkanes

۳ - ۳۳ تجزیه آلکانها

یک ترکیب مجهول براساس شواهد منفی آلکان تشخیص داده شده است .
براساس تجزیه کیفی عنصری، یک آلکان برای تمام عناصر به جز کربن و هیدروژن جواب منفی می دهد. انجام احتراق کمی، عدم حضور اکسیژن را نشان می دهد؛ با داشتن وزن مولکولی، عمل احتراق، فرمول مولکولی C_nH_{2n+2} را که ویژه آلکان است، به دست می دهد.

یک آلکان نه تنها در آب بلکه در اسید و باز رقیق و سولفوریک اسید غلیظ نامحلول است. (همان طور که خواهیم دید، بیشتر انواع ترکیبات آلی در یک یا چند تا از این حلالها حل می شوند).

یک آلکان در مقابل بیشتر واکنشگرهای شیمیایی غیرفعال است. طیف مادون قرمز آن، فاقد نوارهای جذبی ویژه گروه اتم های موجود در خانواده های دیگر ترکیبات آلی است (مانند $C=C$ ، $C=O$ ، OH و غیره).

وقتی که مجهول به عنوان یک آلکان مشخص شد قسمت دوم مساله باقی می ماند که: پیدا کردن نوع آلکان است .

براساس خواص فیزیکی اش - نقطه جوش، نقطه ذوب، دانسیته، ضریب شکست و مطمئن تر از همه، طیف مادون قرمز و طیف جرمی، ممکن است آن را به عنوان آلکانی یافت که ساختمان آن قبلاً مطالعه شده و معلوم است .

اگر ترکیب مورد نظر آلکان جدیدی باشد، اثبات ساختمان آن مشکل خواهد بود. بوسیله احتراق و تعیین وزن مولکولی، فرمول مولکولی آن به دست می آید. بوسیله طیف مادون قرمز، و NMR چگونگی آرایش اتم ها مشخص می شود (در مورد ترکیباتی از قبیل آلکانها، می توان بیشتر از پیراشعه - x و طیف سنجی استفاده کرد).

شاهد نهایی در سنتز مجهول نهفته است، آنهم با روشی که بتواند فقط ساختمان ویژه مورد نظر را بماند بدهد .

(آنالیز طیف سنجی آلکانها در فصل ۱۷ مورد بحث قرار خواهد گرفت).

مسائل

۱- فرمول ساختمانی ترکیبات زیر را بنویسید .

- (a) ۳،۳،۲،۲ - تترا متیل پنتان (f) ۵،۲ - دی متیل هگزان
 (b) ۳،۲ - دی متیل بوتان (g) ۲ - متیل - ۳ - اتیل پنتان
 (c) ۵،۴،۴،۳ - تترا متیل هپتان (h) ۴،۲،۲ - تری متیل پنتان
 (d) ۴،۳ - دی متیل - ۴ - اتیل هپتان (i) ۳ - کلرو - ۲ - متیل پنتان
 (e) ۴،۲ - دی متیل - ۴ - اتیل هپتان (j) ۲،۱ - دی برومو - ۲ - متیل

پروپان

۲- فرمول های ساختمانی ترکیبات زیر را رسم کرده و نام آیوپاک آنها را مشخص کنید :

- (a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$ (g) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$
 (b) $CH_3CBr_2CH_3$ (h) $(CH_3)_2CClCH(CH_3)_2$
 (c) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ (i) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(C_2H_5)_2$
 (d) $(C_2H_5)_2C(CH_3)CH_2CH_3$ (j) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2C(C_2H_5)_2CH_3$
 (e) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ (k) $(CH_3)_2CHC(C_2H_5)_2CH_2CH_2CH_3$
- (f) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_3$ (l) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

۳- در مساله ۱ یا ۲ آلکنی را انتخاب کنید که : (a) هیدروژن نوع سوم نداشته باشد ؛
 (b) یک هیدروژن نوع سوم داشته باشد ؛ (c) دو هیدروژن نوع سوم داشته باشد ؛
 (d) هیدروژن نوع دوم نداشته باشد ؛ (e) دو هیدروژن نوع دوم داشته باشد ؛ (f)
 صف تعداد هیدروژن های نوع دوم هیدروژن نوع اول داشته باشد .

۴- در مساله ۱ یا ۲ آلکنی را (اگر وجود داشته باشد) انتخاب کنید که دارای :

- (a) یک گروه ایزوپروپیل (g) یک گروه بوتیل نوع سوم
 (b) دو گروه ایزوپروپیل (h) دو گروه بوتیل نوع سوم
 (c) یک گروه ایزوبوتیل (i) یک گروه ایزوپروپیل و یک گروه -
 بوتیل نوع دوم
 (d) دو گروه ایزوبوتیل (j) یک گروه بوتیل نوع سوم و یک گروه
 ایزوبوتیل
 (e) یک گروه بوتیل نوع دوم (k) یک گروه متیل ، یک اتیل ، یک n-
 پروپیل و یک گروه بوتیل نوع دوم باشند
 (f) دو گروه بوتیل نوع دوم

۵- چه آلکان یا آلکان‌هایی با وزن ملکولی ۸۶ دارای (a) دو مشتق منوبرمه؟
 (b) سه مشتق منوبرمه؟ (c) چهار مشتق منوبرمه؟ (d) پنج مشتق منوبرمه؟ (e)
 آلکان a چه تعداد مشتق دی‌برمه دارد؟ (f) مشتقات منوبرمه در a را نامگذاری نمائید.
 ۶- چه تعداد مشتق مونو، دی و تری کلره برای سیکلوپنتان امکان پذیر است؟ (ساختمان
 آن در بخش ۲-۵ داده شده است).

۷- بدون مراجعه به جداول، هیدروکربن‌های زیر را به ترتیب کاهش نقطه جوش
 مرتب کنید. (هیدروکربن با بالاترین نقطه جوش در بالا و یا پایین‌ترین نقطه جوش در پایین
 نوشته شود):

(a) ۳،۳ - دی‌متیل پنتان (c) ۲ - متیل هپتان (e) ۲ - متیل هگزان
 (b) n - هپتان (d) n - پنتان

۸- معادلات واکنش‌های زیر را موازنه کرده و نام ترکیبات آلی را بنویسید:

(a) ایزوبوتیل برومید + Mg/ether (e) محصول $D_2O + (a)$
 (b) بوتیل برومید نوع سوم + Mg/ether (f) بوتیل کلرید نوع دوم + Li سپس CuI
 (c) محصول $H_2O + (a)$ (g) محصول + اتیل برومید
 (d) محصول $H_2O + (b)$

۹- معادلات تهیه n - بوتان را از ترکیبات زیر بنویسید:

(a) n - بوتیل برومید (d) ۱ - بوتن $CH_3CH_2CH=CH_2$
 (b) بوتیل برومید نوع دوم (e) ۲ - بوتن $CH_3CH=CHCH_3$
 (c) اتیل کلرید

۱۰- ساختمان تمام ترکیباتی را که انتظار دارید از نوکلریناسیون ترکیبات زیر در
 دمای اتاق بدست آیند مشخص کنید:

(a) n - بوتیل برومید (c) ۲، ۲، ۴ - تری متیل پنتان
 (b) ایزوهگزان (d) ۲، ۲ - دی متیل بوتان

۱۱- نسبت‌های ترکیبات بدست آمده از مساله قبل را پیش‌بینی کنید.

۱۲- (a) واکنش یک آلدهید با معرف گرینیارد روش مهمی برای تهیه الکل‌هاست.
 چرا باید آلدهید را قبل از اضافه شدن به معرف گرینیارد کاملاً "خشک کرد"؟ (b) چرا نمی‌توان
 معرف گرینیارد را از $BrCH_2CH_2OH$ تهیه نمود؟

۱۳- بر اساس قدرت پیوندها که در جدول ۲-۱ صفحه ۲۸ داده شده، رادیکال‌های

زیر را برحسب پایداری مرتب نمائید (بخش ۲۴-۳).

(a) وینیلی ، $H_2C=CH$)

(b) آلیلی ، $H_2C=CHCH_2$)

(c) بنزیلی ، $C_6H_5CH_2$)

جواب‌های خود را در بخش ۱۵ - ۱۶ چک نمائید .

۱۴ - براساس جواب مساله ۱۳ ، پیش‌بینی نمائید که چگونه موارد زیر در ترتیبی که (بخش ۲۳ - ۳) نشان دهنده سهولت جدا شدن اتم‌های هیدروژن است ، قرار می‌گیرد :

(a) هیدروژن وینیلی ، $H_2C=CH-H$)

(b) هیدروژن آلیلی ، $H_2C=CHCH_2-H$)

(c) هیدروژن بنزیلی ، $C_6H_5CH_2-H$)

جواب خود را با واقعیت‌های موجود در بخش‌های ۳ - ۹ و ۱۴ - ۱۶ چک کنید .

۱۵ - کلریناسیون رادیکال آزاد n - پروپیل یا ایزوپروپیل برومید ، تولید ۱ - برم - ۲ - کلرو پروپان و یا کلریناسیون رادیکالی ایزوبوتیل یا بوتیل برومید نوع سوم ، تولید ۱ - برم - ۲ - کلرو - ۲ - متیل پروپان می‌کند . ظاهراً " چه اتفاقی می‌افتد؟ آیا هیچ الگویی برای این رفتار وجود دارد ؟

۱۶ - (a) اگر راکتی با نفت سفید و اکسیژن مایع سوخت‌گیری کند ، چه وزنی از اکسیژن برای هر لیتر نفت سفید لازم است ؟ (فرض کنید که نفت سفید دارای ترکیب متوسط $n-C_{14}H_{30}$ باشد) (b) چه مقدار گرما در اثر سوختن یک لیتر نفت سفید ایجاد می‌شود ؟ (فرض کنید که ۱۵۷ کیلوکالری بر مول به ازای هر گروه CH_2 و ۱۸۶ کیلوکالری بر مول برای هر گروه CH_3 ایجاد شود) (c) اگر امکان استفاده از اتم‌های هیدروژن آزاد برای سوخت در راکت باشد ، چه وزنی از سوخت برای تولید همان مقدار گرما به ازای هر لیتر نفت سفید و اکسیژن مورد نیاز است ؟ (فرض کنید که H_2 تنها محصول باشد) .

۱۷ - به وسیله کدام یک از دوروش کمی ، می‌توانید نشان دهید که محصول جدا شده از کلریناسیون پروپان مشتق منوکلرو ، یا دی‌کلرو پروپان است ؟ دقیقاً " چه نتایجی را از هریک از این روش‌ها به دست می‌آورید ؟

۱۸ - براساس بعضی شواهد از جمله طیف مادون قرمز ، ترکیب مجهولی با فرمول $C_{10}H_{22}$ گمان می‌رود که ۲ ، ۷ - دی متیل اکتان باشد . چگونه شما این ساختمان نسبت داده شده به آن را تأیید یا تکذیب می‌کنید ؟

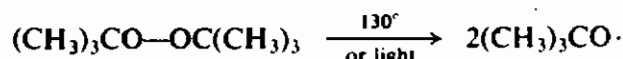
۱۹ - (a) محلولی شامل مقدار نامعینی متیل‌الکل (CH_3OH) که در n -اکتان حل شده است . به مقدار اضافی محلول متیل‌منیزیم یدید در حلالی با نقطه جوش بالا ، n -بوتیل اتر ، اضافه می‌شود . گازی متصاعد می‌شود که جمع‌آوری شده و حجم آن $1/04$ میلی لیتر

(تصحیح شده در شرایط استاندارد) اندازه‌گیری شده است . این گاز چیست و چگونه تشکیل می‌شود ؟ چه وزنی از متیل الکل به معرف گرینیارد اضافه شده است ؟

(b) نمونه‌ای ۴/۱۲ میلی‌گرم از الکل مجهول ROH به متیل منیزیم یدید بالا اضافه می‌شود . ۱/۵۶ میلی‌لیتر از یک گاز (تصحیح شده در شرایط استاندارد) ایجاد می‌گردد . وزن مولکولی الکل چیست ؟ ساختمان با ساختمان‌هایی برای این الکل پیشنهاد کنید .

(c) نمونه‌ای از ۱/۲۹ میلی‌گرم ترکیبی با وزن مولکولی تقریبی ۹۰ ، گازی به حجم ۱/۳۴ میلی‌لیتر (تصحیح شده در شرایط استاندارد) ایجاد می‌نماید . چند هیدروژن فعال (اسیدی) در هر ملکول وجود دارد ؟ به فرض این که همه این هیدروژن‌ها در گروه‌های OH باشند ، ساختمانی برای الکل پیشنهاد کنید . (این یک مثال برای تعیین هیدروژن فعال به روش زرویتینوف^۱ است) .

۲۰ - (a) بوتیل پراکسید نوع سوم مایعی پایدار و در دسترس ، منبع مناسبی برای همه رادیکال‌های آزاد است :



مخلوطی از ایزوبوتان و CCl_4 در $130^\circ - 140^\circ$ کاملاً پایدار است . اگر مقدار کمی از بوتیل پراکسید نوع سوم به آن اضافه شود ، واکنش انجام شده و تولید (عمدتاً) بوتیل کلرید نوع سوم و کلروفرم می‌کند مقدار کمی از بوتیل الکل نوع سوم $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (معادل با پراکسید به کار برده شده) نیز جدا می‌شود . تمام مراحل را در یک مکانیسم احتمالی برای این واکنش بنویسید .

(b) وقتی که مخلوطی از بوتیل هیپوکلریت نوع سوم $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{Cl}$ و آلکان در معرض تابش ماورای بنفش یا در حضور مقدار کمی از پراکسیدها قرار گیرند ، با یکدیگر واکنش داده به مقدار مولی مساوی آلکیل کلرید و بوتیل الکل نوع سوم می‌دهند . تمام مراحل مکانیسم احتمالی این واکنش را بنویسید .

استرئوشیمی

۱-۴ استرئوشیمی و استرئوایزومری Stereochemistry and stereoisomerism

گفتیم که علم شیمی آلی، برپایه رابطه بین ساختمان مولکولی و خواص استوار است. قسمتی از این علم که درباره ساختمان درسه بعد بحث می‌نماید به استرئوشیمی موسوم است (یونانی: استرئوس، جامد).

یک سیمای استرئوشیمی: استرئوایزومری است. به خاطر داریم که ایزومرها ترکیبات مختلفی هستند که دارای فرمول مولکولی یکسان می‌باشند. نوع خاصی از انواع ایزومرها که تنها در نحو قرار گرفتن اتمهایشان در فضا با یکدیگر اختلاف دارند (و لیکن از نظر چگونگی اتصال اتم‌ها به یکدیگر مشابه هستند) استرئوایزومر نامیده می‌شوند.

زوج استرئوایزومرهایی وجود دارند که دارای چنان اختلاف کمی در ساختمان – و از این رو خواص – هستند که از بین همه اندازه‌گیری‌های فیزیکی فقط یک دستگاه خاص، شامل یک نوع نور غیر معمولی، می‌تواند بین آنها تفاوت بگذارد. علیرغم این شباهت بسیار نزدیک وجود چنین استرئوایزومرهایی یکی از مهم‌ترین مدارک برای تأیید مکانیسم واکنش‌های شیمیایی است؛ اغلب یکی از این ایزومرها برای مطالعه انتخاب می‌شود، البته نه به این علت که با ترکیبات معمولی در شیمی سه بعدی اختلاف دارد، بلکه به این علت که می‌تواند مواردی را روشن نماید که یک ترکیب معمولی آنها را مخفی نگاه می‌دارد. همچنین با وجود تشابه خیلی نزدیک‌شان به هم، یک ایزومر از یک زوج ممکن است به عنوان غذایی مقوی، یا آنتی بیوتیک و یا محرک قلب مصرف شود در حالی که ایزومر دیگر بی‌مصرف باشد.

ما پیش از این (بخش‌های ۳-۳ و ۳-۵) مطالعه خود را در شاخه‌ای از استرئوشیمی به نام تجزیه گنفورماسیونی آغاز کردیم. در این فصل ابتدا یاد می‌گیریم که چگونه وجود

انواع استرئوایزومرها، ائانتیومرها و دی‌استرئومرها، را پیش‌بینی نمائیم، چگونه ساختمان آنها را تعیین کرده و نمایش دهیم و به طور کلی، چگونه خواص آنها را مقایسه کنیم؟ سپس در بخش آخر این فصل تاکید بر روی این خواهد بود که چگونه این ایزومرها شکل گرفته‌اند، چگونه عمل می‌نمایند و به ما چه می‌گویند. ولیکن استرئوشیمی در شیمی آلی ریشه دارد، و ما در بقیه این کتاب بارها به آن برخورد خواهیم گشت؛ تا دانش خود را در باره مفاهیم اساسی استرئوشیمی افزایش دهیم؛ همچنین ما را در درک آنچه که در واکنش‌های شیمیایی می‌گذرد کمک کند.

۲-۴ تعداد ایزومر و کربن چهار وجهی Isomer number and tetrahedral carbon

مطالعه خود را در باره استرئوشیمی با متان و بعضی از محصولات جایگزین شده آن شروع می‌کنیم. هر ترکیبی، هر چند پیچیده، که شامل اتم کربن متصل به چهار اتم دیگر باشد می‌تواند به عنوان مشتقی از متان در نظر گرفته شود؛ و هر چه در باره شکل مولکول متان فرا گرفتیم می‌توانیم برای اشکال مولکول‌های بسیار پیچیده‌تر نیز به کار ببریم.

شواهد مربوط به پراش الکترونی، پراش اشعه x و طیف سنجی نشان می‌دهند که وقتی کربن به چهار اتم دیگر متصل باشد پیوندهای آن به سمت گوشه‌های یک چهار وجهی هدایت می‌شوند. ولیکن در سال ۱۸۷۴، سال‌ها قبل از آن که به طریقی مستقیم تعیین ساختمان مولکولی ممکن باشد، اتم کربن چهار وجهی بوسیله جی. اچ. وانت هوف^۱ (در آن موقع دانشجوی دانشگاه اوترخت) و جی. ا. لوبل^۲ مستقل از هم پیشنهاد شد. پیشنهاد وی بر پایه شواهد تعداد ایزومرها بود.

برای هر اتم Y، تابحال فقط یک ترکیب با فرمول CH_3Y پیدا شده است. کلریناسیون متان فقط یک ترکیب با فرمول CH_3Cl ؛ و برمیناسیون فقط یک ترکیب با فرمول CH_3Br می‌دهد. به همین ترتیب تنها یک CH_3F و یک CH_3I شناخته شده است. در واقع Y می‌تواند نه تنها نشان دهنده یک اتم بلکه گروهی از اتم‌ها باشد (مگر این که گروه چنان پیچیده باشد که خود ایجاد ایزومری نماید)؛ فقط یک CH_3OH ، یک CH_3COOH و یک $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ وجود دارد.

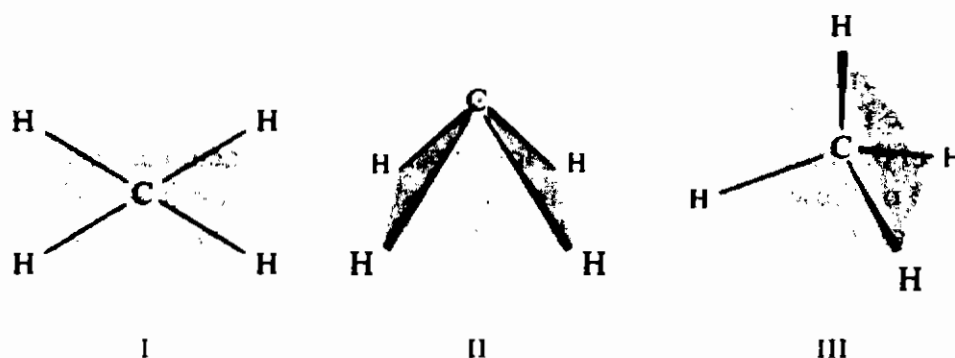
این حقایق چه پیشنهادی در باره آرایش اتم‌ها در متان می‌نماید؟ گمان می‌رود که هر اتم هیدروژن در متان معادل اتم‌های هیدروژن دیگر باشد، به طوری که از جایگزینی هر یک

۱- J. H. van't Hoff

۲- J. A. LeBel.

از آنها محصول یکسانی بدست می‌آید. اگر اتم‌های هیدروژن متان هم‌ارز نمی‌بودند، جایگزینی هر یک از آنها محصولی متفاوت از دیگری ایجاد نموده و در نتیجه محصولات جایگزینی ایزومری ایجاد می‌شود.

به چه طریقی اتم‌ها می‌توانند آرایش یابند تا چهار اتم هیدروژن هم‌ارز باشند؟ سه‌نوع از چنین آرایش‌ها وجود دارند. (a) آرایش مسطح (I) که در آن کربن در مرکز یک راستگوشه (یا مربع) و اتم‌های هیدروژن در گوشه‌های آن قرار دارند؛ (b) آرایش هرمی



(II) که در آن کربن در راس هرم و اتم‌های هیدروژن در گوشه‌های قاعده مربع شکل قرار می‌گیرند؛ (c) آرایش چهار وجهی (III) که در آن کربن در مرکز چهار وجهی و اتم‌های هیدروژن در گوشه‌های آن قرار دارند.

چگونه می‌توانیم بفهمیم که هر یک از این آرایش‌ها تنها منتهی به یک ترکیب با فرمول CH_3Y می‌شود؟ طبق معمول، برای حل مسائلی از این قبیل جواب را در استفاده از مدل‌های مولکولی جستجو می‌نمائیم. (از خمیر و خلال دندان می‌توان برای ایجاد ساختمان‌های I و II که برای آنها زوایای پیوندی مدل‌های مولکولی معمولی مناسب نیستند، استفاده کرد) به عنوان مثال دو مدل مشابه از I را می‌سازیم. در یک مدل مثلاً "H بالایی سمت راست را با اتم دیگری مثل Y که با گلوله‌ای با رنگ متفاوت از هیدروژن نشان داده می‌شود تعویض می‌نمائیم؛ در مدل دیگر به طور مشابهی H پایینی سمت راست را جابجایی‌نمائیم. بعد باید ببینیم که آیا مدل‌های بدست آمده برهم قابل انطباقند یا خیر؛ یعنی باید ببینیم که در تمام حالات بجز این که پیوندها را خیم نمائیم یا آنها را بشکنیم، می‌توانیم همه قسمت‌های مدل‌ها را برهم منطبق نماییم. چنانچه دو مدل بر یکدیگر منطبق شوند، دو مولکول، از یک ترکیب هستند. چنانچه مدل‌ها برهم منطبق نشوند، مولکول‌های ترکیبات مختلف هستند که دارای فرمول مولکولی یکسان می‌باشند از این رو طبق تعریف ایزومرنند (صفحه ۵۴) هر کدام از هیدروژن‌ها در I (یاد II یا III) را که جابجا کنیم، ساختمان یکسانی حاصل می‌شود. هر آرایشی غیر از این

سه آرایش بیش از یک ساختمان را ایجاد می نماید .
تا آنجا که به ترکیباتی با فرمول CH_3Y مربوط می شود، شواهد تعداد ایزومر ، ساختمان
متان را به یکی از این سه ساختمان محدود می نماید .

مساله ۱-۴ اگر متان ساختمان هرمی با قاعده راست گوشه داشته باشد چند ایزومر با
فرمول CH_3Y ممکن است؟ آنها کدامند؟ (راهنمایی: چنانچه در جواب دادن به این سؤال
در این مقطع اشکال دارید، بعد از مطالعه بخش ۷-۴ آن را مورد بررسی قرار دهید)

برای هر اتم Y و هر اتم Z فقط یک ماده با فرمول CH_2YZ تاکنون پیدا شده است .
به عنوان مثال هالوژناسیون متان فقط یک ترکیب با فرمول CH_2Cl_2 ، یک ترکیب با فرمول
 CH_2Br_2 و یک ترکیب با فرمول CH_2ClBr تولید می نماید .
از سه ساختمان محتمل برای متان فقط چهار وجهی با این شواهد منطبق است .

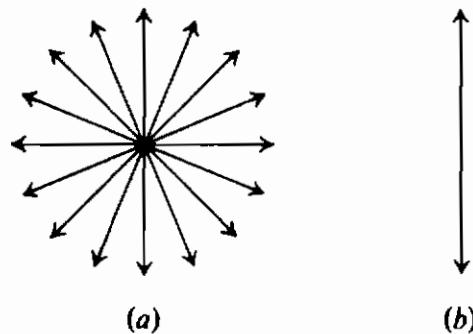
مساله ۲-۴ چند ایزومر با فرمول CH_2YZ برای ساختمان های متان به صورت زیر
انتظار می رود؟ (a) ساختمان I با کربن در مرکز یک راست گوشه؛ (b) ساختمان I با
کربن در مرکز یک مربع؛ (c) ساختمان II؛ و (d) ساختمان III .

بنابر این فقط ساختمان چهاروجهی متان با شواهد موجود از تعداد ایزومر، مطابقت
دارد. البته این یک شاهد منفی است، ممکن است این بحث را به میان آوریم که ایزومرهایی
وجود دارند که به علت مساعد نبودن تکنیک های آزمایشگاهی هرگز جداسازی و تشخیص
داده نشده اند. ولیکن همان طور که قبلاً گفته شد، هر ترکیبی که دارای کربن متصل به
چهار اتم دیگر باشد را می توان به عنوان مشتقی از متان در نظر گرفت؛ در تهیه صدها هزار
ترکیب از این نوع، تعداد ایزومرهای حاصل همیشه با نظریه اتم کربن چهار وجهی منطبق
بوده است .

شاهد مثبت دیگری نیز برای اتم کربن چهار وجهی وجود دارد: وجود نوعی از ایزومرها
-انانتیومرها- که برای ترکیباتی با فرمول CWXYZ قابل پیش بینی است. وجود انانتیومرها
بود که وانتهوف ولی بل را متقاعد نمود که اتم کربن چهار وجهی است. اما برای درک این
که انانتیومرها چه هستند باید ابتدا خاصی را که فعالیت نوری نامیده می شود مورد بررسی
قرار دهیم .

۳-۴ فعالیت نوری: نورپلاریزه مسطح **Optical activity. Plane-polarized light**

نور دارای بعضی از خواص است که به‌بهترین صورت با پدیده موجی که در آن ارتعاشات عمود بر مسیر حرکت نور است، درک می‌گردد. تعداد نامحدودی صفحه وجود دارند که خط انتشار را قطع می‌نمایند و نور معمولی در همه این صفحات ارتعاش می‌نماید. چنانچه فرض شود که مستقیماً به منبع نور نگاه می‌کنیم، شکل ۱-۴ تصویری از نوع ارتعاشاتی را که اتفاق می‌افتد نشان می‌دهد. تمام این ارتعاشات عمود بر خط بین چشم ما و سطح کاغذ (منبع نور) هستند.



شکل ۱-۴ نمایش شماتیک (a) نور معمولی (b) نور پلاریزه مسطح نور عمود بر صفحه حرکت می‌نماید. ارتعاشات در سطح کاغذ.

نور پلاریزه مسطح نوری است که ارتعاشاتش فقط در یکی از این سطوح ممکن صورت می‌پذیرد. چنانچه نور معمولی از داخل یک عدسی که از ماده شناخته شده‌ای به نام پلاروید ساخته شده و یا از بین قطعات کلسیت (شکل بلوری خاصی از CaCO_3) که به منشور نیکول موسوم است عبور داده شود به نور پلاریزه مبدل می‌گردد.

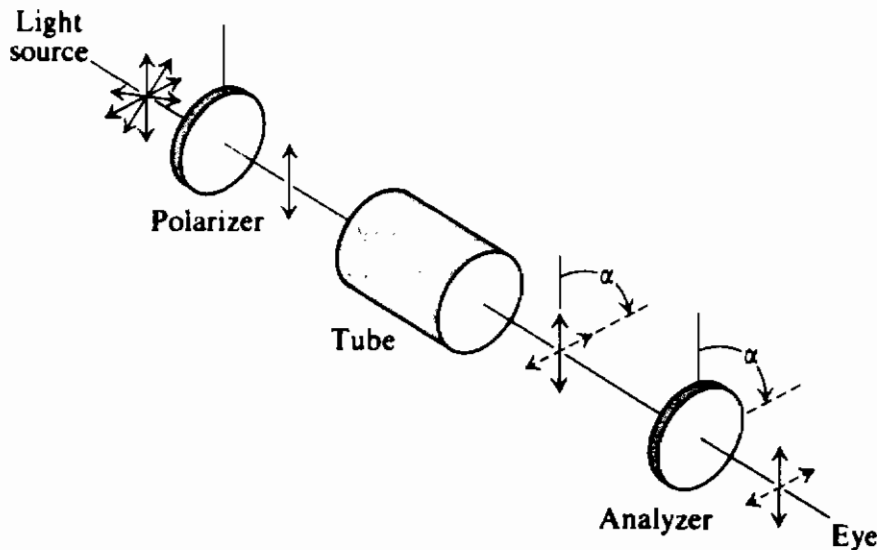
ماده فعال نوری ماده‌ای است که سطح نور پلاریزه را می‌چرخاند. هنگامی که نور پلاریزه که در سطح خاصی ارتعاش می‌نماید، از میان یک ماده فعال نوری عبور داده شود ارتعاش آن در سطحی مختلف از سطح قبلی صورت می‌گیرد.

The polarimeter

۴-۴ پلاریمتر

چگونه این چرخش سطح نور پلاریزه - این فعالیت نوری - قابل پی‌گیری است؟ هر دو بوسیله دستگاهی به نام پلاریمتر که در شکل ۲-۴ نمایش داده شده پی‌گیری و اندازه‌گیری

می‌شود. این دستگاه شامل یک منبع نوری، دو عدسی (پلاروید یا نیکول) می‌باشد و بین عدسی‌ها لوله‌ای قرار دارد که ماده مورد آزمایش فعالیت نوری در آن ریخته می‌شود. این قطعات به نحوی قرار می‌گیرند که ابتدا نور از میان یکی از عدسی‌ها (پلاریزور) و بعد از لوله و سپس از عدسی دوم (آنالیزور) عبور کرده، در انتها به چشم ما می‌رسد.



شکل ۲-۴ نمایش شماتیک یک پلاریمتر. خطوط ممتد: قبل از چرخش. خطوط منقطع: بعد از چرخش. α زاویه چرخش.

هنگامی که لوله خالی است، حداکثر مقدار نور وقتی به چشم می‌رسد که دو عدسی طوری قرار گیرند که نور در یک سطح ارتعاش نماید. چنانچه عدسی نزدیک‌تر به چشم را بچرخانیم، خواهیم دید که نور کم‌سوشده و هنگامی که عدسی عمود بر حالت قبلی خود قرار می‌گیرد مقدار نور حداقل است.

حال عدسی‌ها را طوری تنظیم می‌نمائیم که حداکثر مقدار نور از آنها عبور نماید. (در عمل تشخیص حداقل آسان‌تر از حداکثر است؛ اساس یکی است). اگر ماده بر سطح پلاریزاسیون تأثیری نداشته باشد، عبور نور حداکثر بوده و ماده از نظر نوری غیرفعال است. از طرف دیگر چنانچه ماده سطح پلاریزاسیون را بچرخاند، برای این که باز هم عبور نور حداکثر باشد بایستی عدسی نزدیک‌تر به چشم چرخانده شود تا با این سطح جدید منطبق شود، در این صورت ماده از نظر نوری فعال است. چنانچه چرخش سطح و در نتیجه چرخش عدسی به طرف راست (در جهت حرکت عقربه‌های ساعت) باشد ماده راست‌بر و اگر چرخش به طرف چپ (در جهت عکس حرکت عقربه‌های ساعت) باشد ماده چپ‌بر است.

نه تنها می توان ماده را از نظر چرخاندن سطح و جهت چرخش تعیین نمود، بلکه می توانیم، مقدار آن را نیز تعیین کنیم. مقدار چرخش تعداد درجاتی است که باید عدسی را چرخاند تا با نور منطبق شود. علامت های + و - به ترتیب برای نشان دادن چرخش به طرف راست و چپ به کار می رود.

لاکتیک اسید (صفحه ۱۷۶) که از بافت ماهیچه ای قابل استخراج است نور را به طرف راست چرخانده و از این رو به عنوان لاکتیک اسید راست بر یا (+) - لاکتیک اسید شناخته می شود. ۲ - متیل - ۱ - بوتانول که از روغن فوزل (محصول جانبی تخمیر نشاسته به اتیل الکل) بدست می آید نور را به طرف چپ چرخانده و به عنوان ۲ - متیل - ۱ - بوتانول چپ بر یا (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول شناخته می شود.

Specific rotation

۴ - ۵ چرخش ویژه

از آنجا که چرخش نوری مورد توجه ما به وسیله مولکول های منفرد ترکیب فعال ایجاد می گردد، مقدار چرخش بستگی به آن دارد که چه تعداد از مولکول ها با نوری که از لوله عبور می کند، برخورد می نمایند. تعداد مولکول هایی که با نور در یک لوله ۲ سانتی متری برخورد می کنند دو برابر تعداد آنها در یک لوله ۱۰ سانتی متری است و در نتیجه چرخش نیز دو برابر می باشد.

چنانچه ترکیب فعال، در محلول، باشد تعداد مولکول هایی که با نور برخورد می کنند به غلظت بستگی دارد. بنابراین برای لوله ای با طول معین، تعداد مولکول هایی از محلول ۲ گرم در ۱۰۰ گرم از حلال که با نور برخورد می کنند دو برابر تعداد آنها از محلول ۱ گرم در ۱۰۰ گرم حلال است و در نتیجه چرخش نیز دو برابر می باشد. هنگامی که به طور قراردادی طول لوله و غلظت کمیت معینی در نظر گرفته شود، مقدار چرخش و همچنین جهت آن از ویژگی های هر ترکیب منفرد فعال نوری است. چرخش ویژه عبارت است از تعداد درجات چرخش مشاهده شده اگر لوله ای به طول ۱ دسی متر به کار برده شود و مقدار ترکیب مورد آزمایش ۱ گرم بر سانتی متر مکعب باشد. معمولاً " چرخش ویژه از مشاهدات مربوط به لوله هایی با طول های دیگر و غلظت های مختلف از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d}$$

$$\text{specific rotation} = \frac{\text{observed rotation (degrees)}}{\text{length (dm)} \times \text{g/cm}^3}$$

که d نشان دهنده دانسیته برای یک مایع خالص و یا غلظت یک محلول است .
چرخش ویژه مانند نقطه ذوب ، نقطه جوش ، دانسیته یا ضریب شکست از خواص ویژه
یک ترکیب است . از این رو چرخش ویژه ۲ - متیل - ۱ - بوتانول حاصل از روغن فوزل به قرار
زیر است :

$$[\alpha]_D^{20} = -5.90^\circ$$

در اینجا ۲۰، درجه حرارت و D طول موج نور به کار برده شده در اندازه گیری است (D خط
سديم ، ۵۸۹۳ آنگسترم) .

مساله ۳ - ۴ غلظت کلسترویل محلول در کلروفرم ۶/۱۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلولی
است . (a) قسمتی از این محلول در لوله پلاریمتری به طول ۵ سانتی متر موجب چرخش
 $1/2^\circ$ - می شود چرخش ویژه کلسترویل را محاسبه نمایید . (b) چنانچه همان محلول در
لوله ۱۰ سانتی متری قرار داده شود چه چرخشی را پیش بینی می کنید؟ (c) اگر ۱ میلی لیتر
از همان محلول را تا حجم ۲۰ میلی لیتر رقیق نموده در لوله ۵ سانتی متری قرار دهیم چه
چرخشی را پیش بینی می کنید؟

مساله ۴ - ۴ نمونه ای از یک مایع خالص در لوله ۱۰ سانتی متری از یک پلاریمتر قرار
داده شده است و عدد خوانده شده ۴۵ + می باشد . چگونه می توان ثابت نمود که (α) واقعا "
۴۵ + است و 315° - نیست؟ ۴۵ + است و نه ۴۰۵ + و یا ۷۶۵ +؟

Enantiomerism: the discovery

۴ - ۶ انانتیومری : کشف

فعالیت نوری که در بالا توضیح داده شد در سال ۱۸۱۵ در کالج فرانسه بوسیله ژان -
باپتیست بیوت^۱ کشف شد .

در سال ۱۸۴۸ لوئی پاستور شیمیدان در دانشسرای عالی پاریس مشاهداتی نمود که
چند سال بعد برای وی راهنمایی گردید تا پیشنهاداتی در زمینه اساس استرئوشیمی ارائه
نماید . پاستور که در آن هنگام مرد جوانی بود با درجه دکترا در علوم از کالج سلطنتی بزآنکن
(جایی که موفق به اخذ دیپلم علوم با درجه متوسط در شیمی شده بود) به دانشسرای عالی
آمد . برای بدست آوردن تجربیاتی در زمینه بلورشناسی وی کار قبلی یک شیمیدان دیگر را
بر روی نمک های تارتاریک اسید تکرار نمود . و چیزی را مشاهده نمود که قبلا " به آن توجهی

۱- Jean-Baptiste Biot.

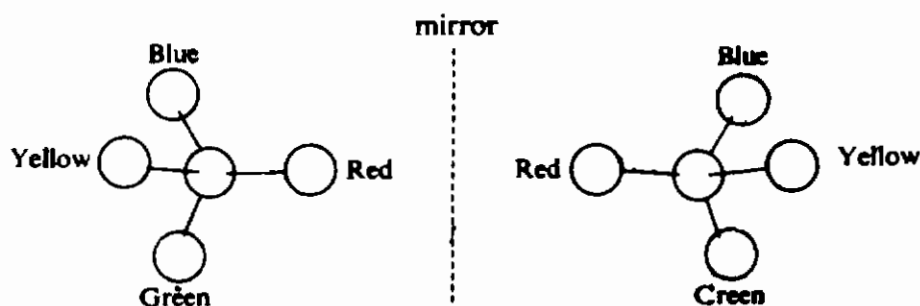
نشده بود؛ سدیم آمونیوم تارتارات غیرفعال نوری مخلوطی از دو نوع بلور متفاوت بود که تصاویر آینه‌ای هم هستند. وی با استفاده از یک عدسی و پنس با دقت و کوشش فراوان مخلوط را به دو توده کوچک مجزا کرد - یکی بلورهای راست دست و دیگری چپ دست - به همان صورتی که دستکشهای دست راست و چپ که در پیشخوان مغازه‌ای بر روی هم انباشته شده‌اند را از هم جدا نمائیم. اگر چه مخلوط اصلی از نظر نوری غیرفعال بود و لیکن هر قسمت از بلورها که در آب حل می‌شدند از خود فعالیت نوری نشان می‌دادند؛ علاوه بر چرخش ویژه هر دو محلول دقیقاً "با هم برابر اما با علامت مخالف بودند". یعنی یکی از محلول‌ها نور پلاریزه مسطح را به راست و محلول دیگر به همان مقدار به طرف چپ می‌چرخاند. در سایر خصوصیات دو ترکیب کاملاً مشابه بودند.

از آنجا که اختلاف در چرخش نوری در محلول مشاهده شد، پاستور نتیجه گرفت که این اختلاف به مولکول‌ها مربوط بوده و به بلور بستگی ندارد. وی پیشنهاد نمود که مولکول‌هایی که آن بلورها را تشکیل می‌دادند مانند خود بلورها تصاویر آینه‌ای یکدیگر هستند. او وجود ایزومرهای را پیشنهاد کرد که ساختمان آنها فقط از نظر تصویر آینه‌ای و خواص آنها فقط در جهت چرخاندن نور پلاریزه متفاوت بود.

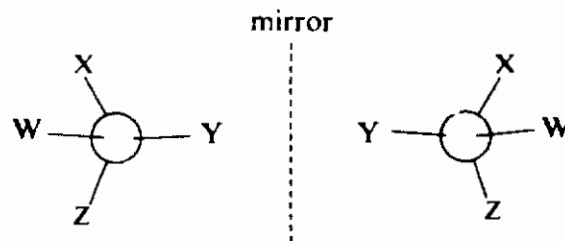
برای وانت هوف ولوبل فقط یک نکته برای توجه نمودن باقی ماند و آن این بود که اتم کربن چهار وجهی نه تنها فقدان ایزومرهایی با فرمول CH_3Y و CH_2YZ بلکه همچنین وجود ایزومرهای تصویر آینه‌ای (انانتیومرها) - تارتاریک اسیدهای پاستور را توجیه می‌کند.

۷-۴ انانتیومری و کربن چهار وجهی Enantiomerism and tetrahedral carbon

اجازه دهید خود را متقاعد سازیم که چنین تصاویر آینه‌ای باید وجود داشته باشند. با شروع از آرایش چهار وجهی واقعی متان اجازه دهید مدلی با استفاده از توپ‌هایی با رنگهای مختلف بسازیم که نشان دهنده گروههای مختلف $\text{W}, \text{X}, \text{Y}$ و Z باشد. بعد تصور کنیم که ما این مدل را در مقابل آینه قرار داده و مدل دیگری را مطابق تصویر آینه‌ای آن بسازیم. حال ما دو مدل داریم که به نظر می‌رسند به شکل زیر باشند:



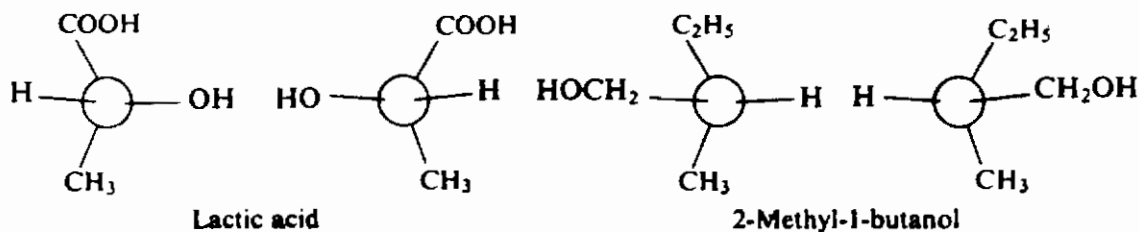
که نشان دهنده ترکیب زیر هستند:



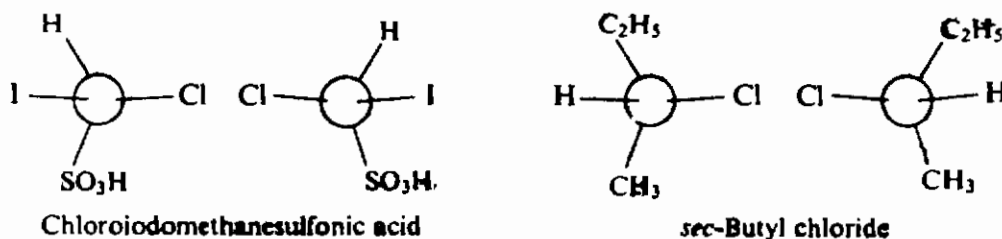
Not superimposable: isomers

آیا این دو مدل بر یکدیگر قابل انطباقند؟ خیر. ممکن است ما آنها را تا اندازه‌ای که مایل باشیم بیچکانیم و بچرخانیم (تا جایی که هیچ پیوندی شکسته نشود)، و لیکن گرچه دو گروه ممکن است بر هم منطبق شوند اما دو گروه دیگر برهم منطبق نمی‌گردند. بنابراین دو مدل بر یکدیگر منطبق نبوده و از این رو باید نشان دهنده دو ایزومر با فرمول $CWXYZ$ باشند.

همان طور که پیش‌بینی شد، ایزومرهای تصویر آینه‌ای واقعا "وجود دارند و هزاران مورد غیر از تارتاریک اسید شناخته شده‌اند. به عنوان مثال دو ایزومر برای لاکتیک اسید، دو ایزومر



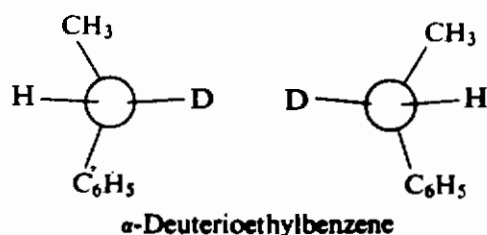
برای ۲-متیل-۱-بوتانول، دو ایزومر برای کلروید و متان سولفونیک اسید و دو ایزومر برای بوتیل کلرید نوع دوم وجود دارد.



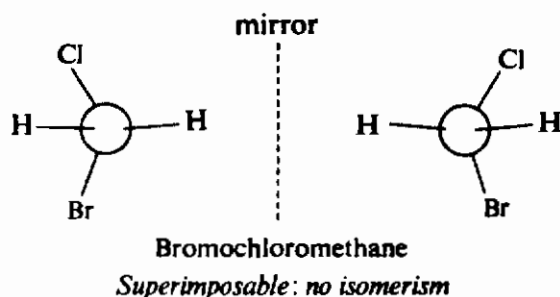
همان طور که مشاهده می‌شود ساختمان‌های هر زوج تصاویر آینه‌ای هستند. همان طور که می‌توان به سادگی با استفاده از مدل پیش‌بینی نمود ساختمان‌های هر زوج بر یکدیگر قابل انطباق نبوده و از این رو نشان دهنده ایزومرها هستند (در حقیقت قبلا "ما آنها را با ساختن

مدلهایی که شبیه مدل CWXYZ است تأیید نموده ایم .

در این مقطع ما نیازی به دانستن شیمی این ترکیبات، یا حتی ساختمان مجموعه ویژه‌ای از حروفی که برای نشان دادن گروهها به کار می‌روند (COOH- یا CH₂OH-) نداریم؛ ما می‌توانیم بگوییم چه وقت اتم‌ها یا گروهها با یکدیگر مشابه یا متفاوتند و مدل‌ها می‌توانند قابل انطباق با تصویر آینه‌ای باشند. حتی دو ایزوتوپ از یک عنصر، مانند پروتیوم (هیدروژن معمولی H) و دو تریوم (هیدروژن سنگین، D) به اندازه کافی اختلاف دارند تا ایزومرهایشان قابل تشخیص باشند:



باید به خاطر داشته باشیم که هر چیزی (البته بجز شبح) از جمله مولکول‌ها دارای تصویر آینه‌ای هستند. به هر حال بسیاری از مولکول‌ها بر تصاویر آینه‌ای شان منطبقند، به عنوان مثال بروموکلرومتان ایزومری تصویر آینه‌ای از خود نشان نمی‌دهد.



ایزومرهای تصویر آینه‌ای انانتیومر خوانده می‌شوند. از آنجا که تفاوت آنها فقط در طرز قرار گرفتن اتم‌ها در فضا است، انانتیومرها به طبقه عمومی استرئوایزومرها تعلق دارند. بعدها ما با استرئوایزومرهایی مواجه خواهیم شد که تصویر آینه‌ای یکدیگر نیستند و دی‌استرئومر نامیده می‌شوند. هر زوج استرئوایزومر، برحسب این‌که تصویر آینه‌ای یکدیگر باشند یا نباشند تحت عنوان انانتیومرها یا دی‌استرئومرها طبقه‌بندی می‌شوند.

عدم تطابق تصاویر آینه‌ای بر یکدیگر باعث ایجاد انانتیومرها شده و همان طور که خواهیم دید موجب فعالیت نوری آنها نیز می‌شود، و از این رو انانتیومرها اغلب به عنوان (نوعی از) ایزومرهای نوری در نظر گرفته می‌شوند. ما از اصطلاح ایزومر نوری استفاده نمی‌کنیم زیرا تعریف آن مشکل است. در واقع اغلب تعریف نمی‌شود - و در مفید بودن آن تردید است.

Enantiomerism and optical activity**۸ - ۴ انانتیومری و فعالیت نوری**

بیشتر ترکیبات سطح نورپلاریزه را نمی چرخانند. چگونه برخی از ترکیبات این عمل را انجام می دهند؟ این خاصیت بواسطه تعلق آنها به خانواده شیمیایی خاصی نیست زیرا ترکیبات فعال نوری در همه خانواده ها یافت می شوند. برای این که بینیم چه سیمای ساختمانی خاصی باعث بوجود آوردن فعالیت نوری می شود اجازه دهید بینیم هنگامی که نورپلاریزه از نمونه ای از یک ترکیب خالص واحد می گذرد چه اتفاقی می افتد.

هنگامی که یک شعاع نور پلاریزه از داخل یک مولکول منفرد می گذرد تقریباً در هر لحظه سطح آن به میزان کمی بوسیله برهم کنش با ذرات باردار مولکول، می چرخد؛ جهت و میزان چرخش با جهت گیری مولکول خاص در مقابل اشعه تغییر می نماید. برای بیشتر ترکیبات به علت توزیع اتفاقی تعداد زیادی از مولکول ها که حتی در کوچکترین نمونه از یک ترکیب خالص واحد وجود دارند، در مقابل هر مولکولی که تابش به آن برخورد می کند یک مولکول (مشابه) دیگر به صورت تصویر آینه ای آن آرایش می یابد که اثر آن را کاملاً خنثی می سازد. نتیجه کلی عدم چرخش و در نتیجه عدم فعالیت نوری است. بنابراین این عدم فعالیت نوری از ویژه گیهای مولکول های منفرد نبوده بلکه به علت توزیع اتفاقی مولکول های است که می توانند به صورت تصاویر آینه ای یکدیگر عمل کنند.

بنابراین لازمه عدم فعالیت نوری آن است که هر مولکول از ترکیب به عنوان تصویر آینه ای دیگری عمل کند. در مورد ترکیبات خاصی به فرمول CWXYZ، دیدیم (بخش ۷ - ۴) که تصویر آینه ای هر مولکول، یک مولکول مشابه با آن نیست بلکه مولکول متفاوتی بوده و نسبت بهم ایزومرنند. در یک نمونه خالص از یک انانتیومر هیچ مولکولی نمی تواند به صورت تصویر آینه ای دیگری باشد؛ بنابراین این هیچ چرخشی که بتواند چرخش دیگر را خنثی کند وجود ندارد و نتیجه کلی وجود فعالیت نوری است. بنابراین، عدم تطابق تصاویر آینه ای بر یکدیگر است که باعث ایجاد انانتیومری و همچنین فعالیت نوری می گردد.

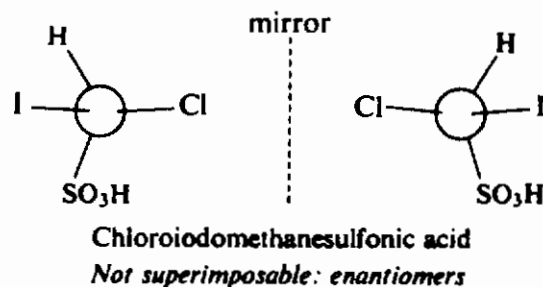
Prediction of enantiomerism: Chirality**۹ - ۴ پیش بینی انانتیومری. کایرالیته**

مولکول هایی که بر تصاویر آینه ای خود منطبق نیستند کایرال می باشند. کایرالیته شرط لازم و کافی برای وجود انانتیومرهاست. یعنی می توان گفت: ترکیبی که مولکول های آن کایرال هستند می توانند به صورت انانتیومر وجود داشته باشد؛ ترکیباتی که مولکول های آنها کایرال نباشند (فاقد کایرالیته) نمی توانند به صورت انانتیومر وجود داشته

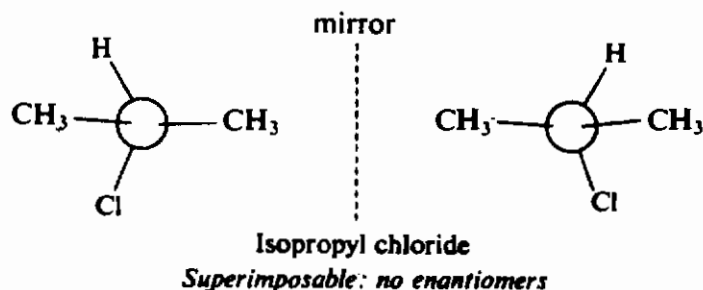
باشند.

هنگامی که می‌گوییم یک مولکول و تصویر آینه‌ای آن بر هم منطبقند، منظورمان این است که اگر - در تصور خود - ما تصویر را از پشت آینه و از جایی که وجود دارد جلویبیاوریم، همه قسمت‌های آن می‌تواند بر مولکول منطبق شود. بنابراین برای این که بدانیم یک مولکول کایرال است یا نه، مدلی از آن و مدلی از تصویر آینه‌ای‌اش ساخته و می‌بینیم که آیا بر هم منطبق می‌شوند یا خیر. این مطمئن‌ترین روش است و اگر به درستی انجام شود باید جواب صحیحی را به ما بدهد. این روشی است که ما تا وقتی کاملاً "با ایده‌های مربوطه آشنایی پیدا نکرده‌ایم، باید از آن استفاده شود. حتی بعد از آن هم این روشی خواهد بود که باید در مورد بررسی هر نوع ترکیب جدیدی به کار گرفته شود.

بعد از آن که ما با مدل‌ها آشنا شدیم، می‌توانیم تصاویر مدل‌ها را رسم نموده و کوشش کنیم تا در تصور خود آنها را بر هم منطبق نماییم. درمی‌یابیم که بعضی آنها مانند زیر بر هم منطبق نیستند:



این مولکول‌ها کایرال هستند و می‌دانیم که کلروید و متان سولفونیک اسید می‌تواند به صورت دو انانتیومر با ساختمان‌هایی که ساخته و یا رسم کرده‌ایم وجود داشته باشد. بعضی دیگر مانند مثال زیر، برهم قابل انطباقند:



این مولکول‌ها کایرال هستند و همان طور که می‌دانیم ایزوپروپیل کلرید نمی‌تواند به صورت انانتیومر وجود داشته باشد.

"من هر شکل هندسی یا هر گروهی از نقاط را کایرال می‌نامم و می‌گویم که کایرالینه دارد به شرط آن که تصاویر آن در آینه سطح به‌طور ایده‌آل نتواند بر خودش منطبق شود."^۸
لرد گلونین ۱۸۹۳.

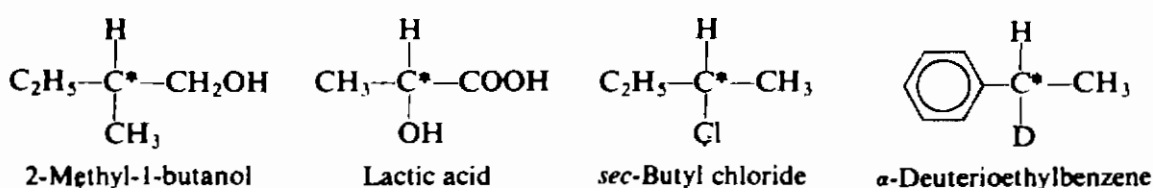
در سال ۱۹۶۴، گاهن، اینگولد و پرلوک (صفحه ۱۸۹ را ببینید) پیشنهاد نمودند که شیمی‌دانان اصطلاحات "کایرال" و "کایرالیته" را همان‌طور که گلونین تعریف کرده است، به‌کار برند. براساس کلمه یونانی برای "دست" (*cheir*) کایرالیته به معنای دستی است که اشاره به زوج‌های تصویر آینه‌ای غیرقابل انطباق بر یکدیگر مانند دو دست دارد. اصطلاحات گلونین مورد قبول همگانی است و در بسیاری موارد جانشین اصطلاحات قدیمی "دی‌سیمتریک" و "دی‌سیمتری" (اصطلاحات قدیمی‌تر کمتر صحیح - "آسیمتریک" و "آسیمتری") شده است، گرچه باید انتظار داشت که با این اصطلاحات در نشریات قدیمی‌تر شیمی مواجه شویم.

خواه از هر نامی استفاده شود، عدم تطابق بر تصویر آینه‌ای است که شرط لازم و کافی برای انانتیومتری می‌باشد، همچنین شرط لازم - ولیکن غیر کافی - برای فعالیت نوری است (بخش ۱۳-۴ را ببینید).

The chiral center

۱۰ - ۴ مرکز کایرال

تا به حال تمام مولکول‌های کایرالی که درباره آن صحبت کردیم به صورت CWXYZ بودند؛ یعنی در هر مولکول یک کربن (C^*) وجود دارد که چهار گروه مختلف به آن متصل هستند.



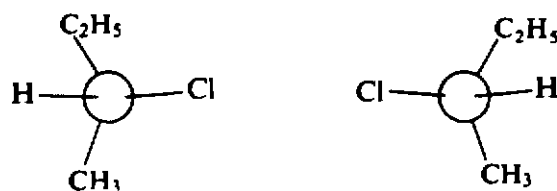
یک اتم کربن که چهار گروه مختلف به آن متصل است یک مرکز کایرال است (گاهی اوقات، در صورتی که لازم باشد از نیتروژن کایرال، فسفر کایرال و غیره متمایز شود، کربن کایرال خوانده می‌شود).

بسیاری - اما نه همه - مولکول‌هایی که شامل یک مرکز کایرال هستند، کایرال می‌باشند. بسیاری - اما نه همه - مولکول‌های کایرال حاوی یک مرکز کایرال هستند. مولکول‌هایی وجود دارند که شامل مراکز کایرال هستند و لیکن آکایرال می‌باشند (بخش ۱۸ - ۴). چنین مولکول‌های آکایرالی همیشه حاوی بیش از یک مرکز کایرال می‌باشند؛ چنانچه فقط یک مرکز کایرال در مولکول وجود داشته باشد می‌توانیم مطمئن باشیم که مولکول کایرال است. مولکول‌های

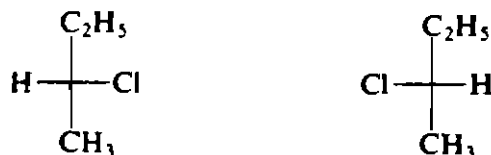
کایرالی وجود دارند که مرکز کایرالی ندارند (به عنوان مثال، مساله ۵ صفحه ۲۶۲ را ببینید).

بنابراین حضور یا فقدان یک مرکز کایرال شرطی برای کایرالیته نیست. به هر حال بیشتر مولکول‌های کایرالی که در باره آنها صحبت شد دارای مراکز کایرال هستند و بنابراین مفید خواهد بود تا در جستجوی چنین مراکزی باشیم؛ چنانچه مرکز کایرالی یافتیم، باید احتمال این که مولکول کایرال است و از این جهت می‌تواند به فرم‌های انانتیومری وجود داشته باشد را بررسی کنیم. بعداً (بخش ۱۸ - ۴) چگونگی تشخیص مولکول‌هایی را که ممکن است با وجود داشتن مراکز کایرال خود آکایرال باشند، یاد خواهیم گرفت. چنین مولکول‌هایی حاوی بیش از یک مرکز کایرال هستند.

بعد از آشنا شدن به استفاده از مدل‌ها و تصاویر مدل‌ها یک دانشجو می‌تواند حتی از نمایش ساده‌تری از مولکول‌های حاوی مراکز کایرال استفاده نماید. به هر حال این روش نامطمئن‌تر است و برای بدست آوردن پاسخ صحیح باید به نحو مناسبی مورد استفاده قرار گیرد. ما به سادگی صلیبی رسم نموده و چهار گروه را به چهار انتهای آن و به مرکز کایرال متصل می‌کنیم. مرکز کایرال در محلی قرار می‌گیرد که خطوط یکدیگر را قطع می‌کند. شیمی‌دانان قبول نموده‌اند که چنین دیاگرامی نشان‌دهنده یک ساختمان خاص است؛ خطوط افقی پیوندهایی را که از خارج سطح کاغذ به طرف ما می‌آیند نشان می‌دهند، در صورتی که خطوط عمودی نشان‌دهنده پیوندهایی هستند که از ما دور بوده و در پشت سطح کاغذ قرار می‌گیرند. یعنی:



can be represented by



برای آزمایش نمودن قابلیت انطباق دو تا از این نمایش‌های سطح دوبعدی از اجسام سه‌بعدی باید از برخی روش‌ها و قواعد پیروی نمائیم. اولاً "این نمایش‌ها را فقط برای مولکول‌هایی که شامل یک مرکز کایرال هستند به کار می‌بریم. دوماً "یکی از آنها را رسم نموده و دیگری را به عنوان تصویر آینه‌ای آن رسم می‌کنیم (رسم این فرمول‌ها بدون مراعات قواعد

مربوطه می‌تواند منتج به نتیجه‌گیری‌های جالب ولی کاملاً "اشتباه" در مورد تعداد ایزومرها گردد (سوما). در تصور خود می‌توانیم این فرمول‌ها را روی یکدیگر بلغزانیم یا آنها را از یک انتها به انتهای دیگر بچرخانیم، ولیکن نباید آنها را از صفحه‌کاغذ جدا نمود. در صورت احتیاط این روش نمایش، روشی مناسب است؛ به هر حال این روش نیز صد در صد مطمئن نیست و در موارد مشکوک، مدل‌ها یا تصاویر مدل‌ها باید مورد استفاده قرار گیرند.

مساله ۵-۴ با استفاده از فرمول‌های صلیبی، تعیین کنید که کدام یک از ترکیبات زیر کایرال هستند. پاسخ‌های خود را با استفاده از فرمول‌های ساخته شده از گلوله و چوب و نهایتاً با استفاده از مدل بررسی نمائید.

- (a) ۱- کلروپنتان (e) ۲- کلرو-۲- متیل پنتان
 (b) ۲- کلروپنتان (f) ۳- کلرو-۲- متیل پنتان
 (c) ۳- کلروپنتان (g) ۴- کلرو-۲- متیل پنتان
 (d) ۱- کلرو-۲- متیل- پنتان (h) ۱- کلرو-۲- بروموبوتان

مساله ۶-۴ (a) با صرف‌نظر از استرئو ایزومرها، همه ایزومرهای با فرمول C_3H_6DCl را رسم نمائید. (b) مانند مساله ۵-۴ تعیین کنید که کدام یک کایرال هستند.

Enantiomers

۱۱-۴ انانتیومرها

ایزومرهائی که تصویر آینه‌ای یکدیگر باشند به انانتیومر موسومند. دو لاکتیک اسید مختلف که مدل‌هایشان را، در بخش ۷-۴ ساختیم انانتیومر هستند (یونانی: انانتیو یعنی مخالف). به همین ترتیب دو تا ۲- متیل-۱- بوتانول، دو تا بوتیل کلرید نوع دوم و غیره وجود دارند. خواص انانتیومرها را چگونه می‌توان مقایسه نمود؟

انانتیومرها بجز در جهت چرخاندن سطح نور پلاریزه دارای خواص فیزیکی یکسان هستند. به عنوان مثال، دو ۲- متیل-۱- بوتانول دارای نقاط ذوب، جوش، دانسیته و ضریب شکست و هر ثابت فیزیکی دیگر قابل اندازه‌گیری یکسانند. بجز آن که یکی از آنها نور پلاریزه مسطح را به طرف راست و دیگری به طرف چپ می‌چرخاند.

	(+)-2-Methyl-1-butanol	(-)-2-Methyl-1-butanol (Fermentation Product)
Specific rotation	+ 5.90°	- 5.90°
Boiling point	128.9°	128.9°
Density	0.8193	0.8193
Refractive index	1.4107	1.4107

این مطلب تعجب‌آور نیست زیرا بر هم کنش‌های هر دو نوع مولکول با مولکول‌های مجاورش باید یکسان باشد. فقط جهت چرخش متفاوت است، مقدار چرخش یکسان است. چرخش ویژه یکی از آنها $5/90 +$ درجه و چرخش ویژه دیگری $5/90 -$ درجه است. منطقی به نظر می‌رسد که این مولکول‌ها چنان با یکدیگر مشابه باشند که بتوانند نور را به یک مقدار بچرخانند. این مولکول‌ها تصاویر آینه‌ای یکدیگر بوده و خواص آنها از همین امر ناشی می‌شود. تصویر آینه‌ای یک چرخش درجه‌های ساعت، چرخش درجه‌های خلاف عقربه‌ساعت بوده و کاملاً "به همان اندازه است".

انانتیومرها بجز در مقابل واکنش‌های فعال نوری، خواص شیمیایی مشابه دارند. دو لاکتیک اسید نه تنها اسیدند بلکه اسیدهایی با قدرت یکسان هستند؛ یعنی در آب به مقدار مساوی حل شده و به یک میزان یونیزه می‌شود. دو ۱ - متیل - ۲ - بوتانول نه فقط محصولات یکسانی بدست می‌دهند - با سولفوریک اسید. داغ به الکن‌ها، با HBr به آلکیل برومیدها و با استیک اسید به استرها تبدیل می‌شوند - بلکه سرعت تبدیل‌ها نیز دقیقاً "یکسان است". علت این امر را می‌توان دریافت: در هر مورد اتم‌هایی که مورد حمله قرار می‌گیرند، فعالیت آنها تحت تاثیر ترکیبی از استخلافات کاملاً "یکسان" می‌باشد. واکنشگری که به هر نوع از این مولکول‌ها مواجه می‌شود در واقع با محیط یکسانی مواجه می‌گردد، البته بجز هنگامی که یکی از محیط‌ها تصویر آینه‌ای دیگری باشد.

(فقط یک راه برای اختلاف در واکنش‌های انانتیومرها با معرف‌های معمولی غیرفعال)

نوری وجود دارد؛ گاهی اوقات آنها محصولات را ایجاد می‌نمایند که یکسان نیستند بلکه انانتیومری هستند. ولیکن به هر حال واکنش با سرعت یکسان انجام می‌شود. همان‌طور که خواهیم دید این مورد می‌تواند از نظر عملی و نظری بسیار مهم باشد.)

از طرف دیگر درحالتی خاص که واکنشگر خود فعال نوری است، اثراتی که برواکنشگر درحمله به دو انانتیومر اعمال می‌شود یکسان نبوده، سرعت‌های واکنش اختلاف خواهند داشت - این اختلاف تا جایی است که در برخی از موارد واکنش با یکی از ایزومرها صورت نمی‌گیرد. به عنوان مثال، در سیستم‌های بیولوژیکی چنین ویژگی استرئوشیمیایی استثناء نبوده بلکه قاعده است، زیرا همه کاتالیزرهای مهم، آنزیم‌ها، و بیشتر ترکیباتی که با آنها وارد واکنش می‌شوند از نظر نوری فعال هستند. قند، $(+)$ - گلوکز نقش منحصر به فردی را در متابولیسم حیوانی ایفاء می‌نماید (بخش ۳ - ۲۸) و پایه صنایع تخمیری چندین میلیون دلاری است (بخش ۴ - ۱۵) در حالی که قند $(-)$ - گلوکز نه بوسیله حیوانات متابولیسم می‌شود و نه بوسیله مخمر تخمیر می‌گردد. هنگامی که قارچ پنی‌سیلیوم گلوکوم بر روی مخلوطی از انانتیومرهای تارتاریک اسید

کشت شود فقط (+) - انانتیومر مصرف شده و (-) - تارتاریک اسید به جای می ماند. فعالیت هورمونی (-) - آدرنالین چندین برابر انانتیومر خود است؛ تنها یکی از استرئوایزومرهای کلرومایستین، آنتی بیوتیک است. (+) - اقدرین نه تنها فعالیت دارویی ندارد بلکه در حقیقت در عمل انانتیومر خود خدشه ایجاد می کند. در میان آمینو اسیدها فقط یک آسپارژین و یک لوسین شیرین است و فقط یک گلوتامیک اسید باعث مطبوع شدن غذا می شود. (-) - کاروون است که به اسانس نعناع بوی خاصی می بخشد در حالی که انانتیومر (+) - کاروون در اسانس زیره وجود دارد.

به عنوان یک تشبیه خام در نظر بگیرید که با دست راست و چپ با قدرت مساوی (انانتیومرها) میخی را می کوبیم (یک واکنشگر غیرفعال نوری) و یا یک پیچ راست دست را می پیچانیم (یک واکنشگر فعال نوری). کوبیدن میخ احتیاج به یک سری از ماهیچه های مربوط به دو دست دارد و می تواند با سرعت های مساوی انجام شود. بیچاندن پیچ به یک سری ماهیچه های متفاوت نیازمند است؛ به عنوان مثال، شست راست فشار می دهد در حالی که شست چپ کشیده می شود.

ما فعالیت را با دقیق ترین طریق ممکن یعنی از طریق حالت گذرا (بخش ۲۳ - ۲) مورد بررسی قرار می دهیم.

ابتدا واکنش های دو انانتیومر را با یک واکنشگر غیرفعال نوری در نظر می گیریم. واکنشگرها در هر دو مورد دقیقاً "دارای انرژی یکسانی هستند؛ یک انانتیومر به اضافه واکنشگر و انانتیومر دیگر به اضافه همان واکنشگر. دو حالت گذرای واکنشها تصاویر آینه ای یکدیگر بوده (انانتیومر هستند) و از این رو دارای انرژی کاملاً "یکسانی می باشند. بدین علت اختلاف انرژی بین واکنش دهنده ها و حالت گذرا - E_{act} آنها - برابر بوده و در نتیجه سرعت واکنش های یکسان است.

حال واکنش های دو انانتیومر را با یک واکنشگر فعال نوری در نظر می گیریم. در اینجهام واکنش دهنده ها دارای انرژی یکسانی هستند. به هر حال دو حالت گذرا تصاویر آینه ای یکدیگر نمی باشند (دی استرئومر می باشند، بخش ۱۷ - ۴) و از این رو دارای انرژی های متفاوتی هستند؛ E_{act} آنها مختلف است و در نتیجه سرعت واکنشها نیز متفاوت می باشد.

اصل کلی که همه این مطالب را در بر می گیرد از این قرار است که: انانتیومرها خواص فیزیکی و شیمیایی - متفاوتی را فقط در یک محیط کایرال نشان می دهند. نور پلاریزه چنین محیطی را ایجاد می نماید و در آن انانتیومرها در یک خاصیت فیزیکی یعنی جهت چرخش نور تفاوت دارند. آنها همچنین ممکن است در یک حلال فعال نوری حلالیت مختلف و یا بر روی یک سطح فعال نوری جذب مختلفی داشته باشند. برای این گسه انانتیومرها با

سرعت‌های مختلفی وارد واکنش شوند، محیط کایرال لازم ممکن است به طرق مختلف ایجاد گردد. بوسیله یک واکنشگر فعال نوری، بوسیله یک حلال کایرال یا سطح کایرال یک کاتالیزور؛ حتی - برای بعضی از واکنش‌ها کاتالیز شده بوسیله نور - بوسیله تابش پلاریزه مسدود. برای سهولت ما اغلب از واژه "واکنشگر فعال نوری" یا "واکنشگر کایرال" در بحث از واکنش تحت هر یک از این شرایط کایرال استفاده می‌نمائیم. ما از واژه "واکنشگر غیرفعال نوری" یا "واکنشگر آکایرال" یا حتی "شرایط معمولی" در صحبت راجع به واکنش در غیاب یک محیط کایرال استفاده می‌نمائیم.

The racemic modification

۱۲ - ۴ مخلوط راسمیک

مخلوطی از قسمت‌های برابر انانتیومرها به مخلوط راسمیک موسوم است. یک مخلوط راسمیک از نظر نوری غیرفعال است؛ هنگامی که انانتیومرها با یکدیگر مخلوط شوند، چرخش حاصل از یک مولکول بوسیله چرخش برابر و مخالف انانتیومر خود خنثی می‌شود.

پیشوند (\pm) را برای مشخص نمودن طبیعت راسمیک یک نمونه به کار می‌برند، به عنوان مثال (\pm) لاکتیک اسید یا (\pm) ۲ - متیل - ۱ - بوتانول.

مقایسه مخلوط راسمیک با ترکیبی که مولکول‌های آن برتصاویر آینه‌ای خود قابل انطباقند، یعنی با یک ترکیب آکایرال مفید خواهد بود. هر دو آنها به دلیل مشابهی غیرفعال نوری هستند. به علت پخش اتفاقی تعداد زیادی از مولکول‌ها، برای هر مولکول که نور را تحت تاثیر قرار می‌دهد مولکول دومی وجود دارد که تصویر آینه‌ای آن بوده و از این رو اثر اولی را خنثی می‌نماید. در یک مخلوط راسمیک این مولکول دوم، ایزومر مولکول اول است؛ برای یک ترکیب آکایرال مولکول دوم ایزومر نبوده بلکه مولکول یکسانی می‌باشد (بخش ۸ - ۴). (در مورد یک ماده فعال نوری که همراه با انانتیومر خود نمی‌باشد مشاهده نمودیم که چنین حذف چرخش نمی‌تواند وجود داشته باشد، زیرا مولکول دیگری که بتواند به عنوان تصویر آینه‌ای آن عمل کند وجود ندارد و البته مهم نیست که تا چه اندازه پخش مولکول‌ها تصادفی باشد.)

مساله ۷ - ۴ برای تائید مطالب سه پاراگراف بالا مدل‌هایی از (a) یک زوج انانتیومر، مانند CHClBrI ؛ (b) یک زوج مولکول آکایرال یکسان، مثل CH_2ClBr ؛ (c) یک زوج مولکول کایرال یکسان، مثل CHClBrI را بسازید. (d) کدام یک از زوج‌ها تصاویر آینه‌ای هستند؟

هویت بیشتر خواص فیزیکی انانتیومرها یک نتیجه دارد که از نظر عملی فوق العاده مهم است. آنها را نمی‌توان با روش‌های معمول نظیر تقطیر حزه به حزه جداسازی نمود. ریرا نقاط حوش آنها یکسان است؛ بوسیله تبلور نوبتی نیز قادر به انجام این کار نیستیم زیرا میزان انحلال آنها در یک حلال یکسان است (مگر این که حلال فعال نوری باشد)؛ بوسیله کروماتوگرافی این امر ممکن نیست زیرا آنها با قدرت‌های مشابهی، بر روی یک حاذب جذب می‌شوند (مگر این که حاذب از نظر نوری فعال باشد)، جداسازی مخلوط راسمیک به انانتیومرها – تفکیک یک مخلوط راسمیک – یک کار خاص بوده و با روش خاصی باید انجام گیرد (بخش ۲۸-۴) .

البته اولین تفکیک همانی است که پاستور با استفاده از عدسی و پنس انجام داد (بخش ۴-۶). ولیکن این روش را تقریباً هیچ وقت نمی‌توان به‌کار برد، زیرا مخلوط‌های راسمیک به‌ندرت تشکیل مخلوطی از بلورها را می‌دهند که قابل تشخیص از تصاویر آینه‌ای‌شان باشند. در واقع حتی سدیم آمونیوم تارتارات ایجاد چنین بلورهائی را نمی‌کند، مگر این که در پائین‌تر از ۲۸ درجه سانتی‌گراد متبلور شود. از این رو پاستور قسمتی از انتبارکشت خود را مدیون هوای سرد پاریس است – و البته فراهم آوردن تارتاریک اسید از شراب‌سازان فرانسوی.

روش تفکیکی که اغلب به‌کار می‌رود – همین طور یک روش بوسیله پاستور کشف شده است – شامل استفاده از واکنشگرهای فعال نوری است که در بخش ۲۸-۴ تریخ شده است. گرچه عموماً "پاستور به‌خاطر کارهای بزرگش در میکروب‌شناسی و پزشکی معروفیت یافته است، ولی در اصل یک شیمیست بود و تنها به‌عنوان یک شیمیدان کارهایش می‌تواند او را در ردیف دانشمندان ممتاز قرار دهد.

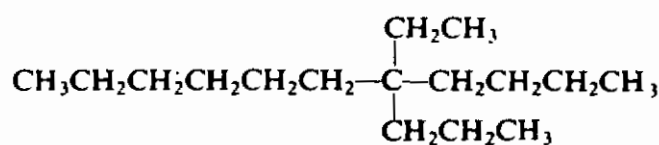
Optical activity: a closer look

۱۳-۴ فعالیت نوری؛ یک نگاه دقیق‌تر

دیدیم (بخش ۸-۴) که فعالیت نوری، مانند انانتیومری، فقط و فقط – از کایرالیت ناشی می‌شود؛ یعنی عدم انطباق عده‌ای از مولکول‌ها بر تصاویر آینه‌ای‌شان. هرگاه فعالیت نوری (مولکولی) مشاهده شود باید بدانیم که با مولکول‌های کایرال سروکار داریم. آیا عکس این هم صحیح است؟ هرگاه با مولکول‌های کایرال مواجه شدیم، با ترکیباتی که به صورت انانتیومرند – آیا باید همیشه فعالیت نوری را شاهد باشیم؟ خیر. هم‌اکنون دیدیم که مخلوط ۵۰:۵۰ انانتیومرها از نظر نوری غیرفعالند. اگر بنا باشد که فعالیت نوری مشاهده شود، در ماده مورد نظر باید مقدار یکی از انانتیومرها از دیگری بیشتر باشد؛ این مقدار اضافی باید به اندازه‌ای باشد تا چرخش نوری کل را بتوان بوسیله پلاریومتر خاصی که در دسترس است ردیابی نمود.

به علاوه این مقدار اضافی از یک انانتیومر بایستی به اندازه کافی قابل دوام باشد تا فعالیت نوری آن اندازه‌گیری شود. اگر انانتیومرها به سرعت به یکدیگر تبدیل شوند، قبل از آن که بتوانیم فعالیت نوری مربوط به یک انانتیومر را اندازه‌گیری نمائیم، تبدیل به یک مخلوط تعادلی شده - چون انانتیومرها دارای پایداری دقیقاً "یکسانی هستند - که بایستی یک مخلوط ۵۰ : ۵۰ بوده و از نظر نوری غیرفعال باشد.

حتی اگر همه این شرایط مهیا شود، بزرگی - و از این رو قابلیت آشکار سازی - چرخش نوری بستگی به ساختمان مولکول خاص مورد نظر دارد. به عنوان مثال، در ترکیب I چهارگروهی که به مرکز کایرال متصلند تنها از نظر طول زنجیر با یکدیگر تفاوت دارند. این ترکیب باید



I

Ethyl-*n*-propyl-*n*-butyl-*n*-hexylmethane

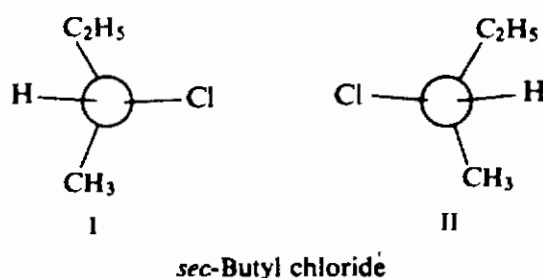
طبق محاسبه چرخش ویژه بسیار کمی در حدود (۰/۰۰۰۰۰) داشته باشد که بسیار پائین‌تر از حدود آشکار سازی پلاریمترهای موجود است. در سال ۱۹۶۵ نمونه‌های انانتیومری خالصی از هر دو انانتیومر I ساخته شده (به مساله ۱۹ فصل ۳۵) مراجعه نمائید) و معلوم گردید که هر دو آنها غیر فعال نوری هستند.

در سطح اطلاعات فعلی، مساله سرعت تبدیل‌های متقابل مشکل خاصی ایجاد نمی‌کند. تقریباً "همه مولکول‌های کایرالی که ما در این کتاب با آنها برخورد می‌نمائیم به یکی از دو قطب دور از هم تعلق دارند که به سادگی قابل تشخیص اند: (a) مولکول‌هایی - نظیر آنها که در این فصل توصیف شده‌اند - که کایرالیت خود را مدیون مراکز کایرال هستند؛ در اینجا تبدیل متقابل انانتیومرها (انانتیومرهای گنفیگور/سیونی) به میزان زیادی کند است زیرا پیوندها باید شکسته شوند - و از این رو ما خود را مقید به در نظر گرفتن تبدیل متقابل نمی‌کنیم؛ (b) مولکول‌هایی که فرم‌های انانتیومری آنها (انانتیومرهای گنفور/سیونی) به سادگی به واسطه چرخش حول پیوندهای یگانه بهم قابل تبدیلند؛ در اینجا - در مورد ترکیباتی که با آنها برخورد خواهیم کرد - تبدیل متقابل به قدری سریع است که در شرایط معمول احتیاجی به بررسی وجود انانتیومرها نداریم.

۴-۱۴ کنفیگوراسیون

Configuration

آرایش اتم‌ها که مشخص‌کننده استرئوایزومر ویژه‌ای است کنفیگوراسیون نامیده می‌شود. با استفاده از آزمایش قابلیت انطباق نتیجه می‌گیریم که مثلاً " دو استرئوایزومر برای بوتیل کلرید نوع دوم وجود دارد. این کنفیگوراسیون‌ها I و II هستند. اجازه دهید بگوئیم



با روش‌هایی که بعداً "مورد مطالعه قرار خواهند گرفت (بخش ۲۸ - ۴)، در آزمایشگاه نمونه‌هایی از دو ترکیب با فرمول $C_2H_5CHClCH_3$ را بدست آورده‌ایم. می‌دانیم که یکی از آنها سطح نور پلاریزه را به طرف راست و دیگری آن را به سمت چپ می‌چرخاند؛ ما آنها را در دو شیشه قرار داده و یکی از آنها را با برجسب " (+) - بوتیل کلرید نوع دوم " و دیگری با " (-) - بوتیل کلرید نوع دوم " مشخص می‌نمائیم.

دو مدل برای نمایش دو کنفیگوراسیون از این کلرید ساخته‌ایم. ما دو ترکیب ایزومری با فرمول مناسب نیز جدا نموده‌ایم. حال این سؤال پیش می‌آید که هر ایزومر دارای چه کنفیگوراسیونی می‌باشد؟ آیا ایزومر (+) دارای کنفیگوراسیون I است یا II؟ چگونه می‌توان فهمید که کدام یک از فرمول‌های ساختمانی I یا II را بر روی برجسب کدام شیشه باید نوشت؟ یعنی باید گفت چگونه کنفیگوراسیون را مشخص می‌نمائیم؟

تا سال ۱۹۵۱ سؤال مربوط به کنفیگوراسیون هر ترکیب فعال نوری را نمی‌توانستیم به مفهوم مطلق پاسخ دهیم. اما در این سال جی. ام. بیژوت^۱ - مدیر برجسته آزمایشگاه وانت هوف در دانشگاه اوترخت (بخش ۲ - ۴) - گزارش نمود که با استفاده از نوع ویژه‌ای از آنالیز اشعه x (روش پراکندگی غیر معمولی) آرایش فضایی واقعی اتم‌های یک ترکیب فعال نوری را تعیین کرده است. ترکیب مذکور نمک (+) - تارتاریک اسید بود، همان اسیدی که ۱۰۰ سال پیش پاستور را به کشف ایزومری نوری هدایت نمود. سال‌ها قبل از سال ۱۹۵۱، وجود ارتباط بین کنفیگوراسیون (+) - تارتاریک اسید و کنفیگوراسیون‌های صدها ترکیب

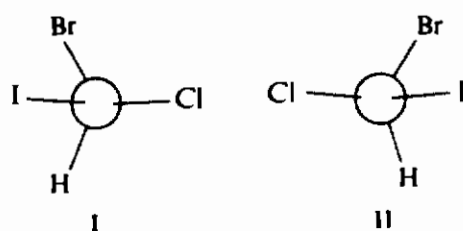
۱- J. M. Bijvoet

فعال نوری دیگر مشخص شده بود (بوسیله روشی که بعداً " مورد بررسی قرار خواهد گرفت بخش ۲۴ - ۴)؛ هنگامی که کنفیگوراسیون (+) - تارتاریک اسید شناخته شد، کنفیگوراسیون های دیگری نیز سریعاً " مشخص گردید . (مثلاً " در مورد بوتیل کلریدهای نوع دوم معلوم گردید که ایزومر - (-) دارای کنفیگوراسیون I و ایزومر - (+) کنفیگوراسیون II را دارد) .

۱۵ - ۴ مشخص کردن کنفیگوراسیون : *R* و *S* Specification of configuration:

حال مساله دیگری ایجاد می شود . چگونه می توان یک کنفیگوراسیون خاص را به جای رسم شکل آن با روشی ساده تر و راحت تر مشخص نمائیم ؟ قابل استفاده ترین روش که تاکنون پیشنهاد شده استفاده از پیشوندهای *R* و *S* است . دستورالعملی که به توسط آر . اس . کاهن (جامعه شیمیدانان لندن) ، عالیجناب کریستوفر اینگولد (کالج دانشگاهی ، لندن) ، و وی . پرلوگ (دانشکده فنی زوریخ) پیشنهاد شده ، شامل دو مرحله است :

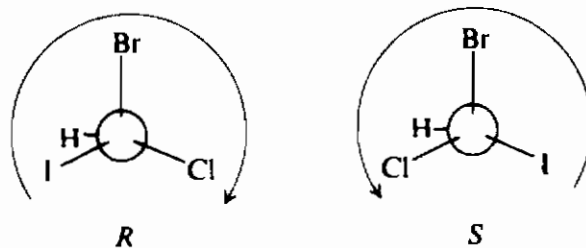
مرحله ۱ : بر طبق یک سری از قواعد ترتیبی (بخش ۱۶ - ۴) ، ترتیب تقدم را برای چهار اتم یا گروهی از اتم ها - یعنی چهار لیگاند - متصل به مرکز کایرال تعیین می کنیم . به عنوان مثال در مورد CHClBrI ، چهار اتم متصل به مرکز کایرال همگی متفاوتند حق تقدم بستگی به عدد اتمی دارد . اتم با عدد اتمی بیشتر دارای حق تقدم بیشتر است . از این رو ترتیب تقدم به صورت I, Br, Cl, H است .



Bromochloriodomethane

مرحله ۲ : جهت گیری مولکول را به نحوی در نظر می گیریم که لیگاندی که حداقل تقدم را دارد در فاصله های دور از ما قرار گیرد و سپس ترتیب قرار گرفتن گروه های باقیمانده را مشاهده می نمائیم . اگر از لیگاند با حداکثر تقدم به لیگاندی که در تقدم دوم است و به همین ترتیب به لیگاند سوم از نظر تقدم برسیم و چشم ما در جهت حرکت عقربه های ساعت حرکت نماید ، کنفیگوراسیون با *R* مشخص می شود (لاتین *rectus* ، راست) ؛ اگر حرکت چشم ما در خلاف جهت حرکت عقربه های ساعت باشد کنفیگوراسیون *S* است (لاتین *sinister* ، چپ) .

بنابراین کنفیگوراسیون‌های I ، II به صورت زیر مشاهده می‌شوند :



که به ترتیب با R و S مشخص می‌گردند .

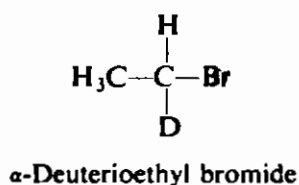
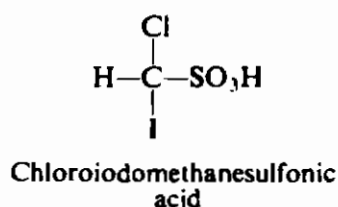
نام کامل یک ترکیب فعال نوری - اگر معلوم باشد - هم کنفیگوراسیون و هم جهت چرخش را آشکار می‌سازد ، به عنوان مثال ، (S) - (+) - بوتیل کلرید نوع دوم ، یک مخلوط راسمیک را می‌توان با پیشوند RS مثل (RS) - بوتیل کلرید نوع دوم ، مشخص نمود .
(مشخص نمودن ترکیباتی که بیش از یک مرکز کایرال دارند در بخش ۱۹ - ۴ مورد بررسی قرار گرفته است) .

البته نباید جهت چرخش نوری یک ترکیب - یک خاصیت فیزیکی از یک ترکیب واقعی مثل نقطه ذوب و نقطه جوش - را با جهتی که چشم ما در موقع تصور یک مولکول در یک موقعیت فرضی حرکت می‌کند اشتباه کنیم . تا جایی که به ما مربوط است هیچ تصویری را جعبه به این که چرخش (+) یا (-) به کدام یک از کنفیگوراسیون‌های (R) یا (S) تعلق دارد نمی‌توانیم داشته باشیم مگر این که از طرق تجربی اطلاعات لازم را در مورد یک ترکیب خاص بدست آوریم .

Sequence rules

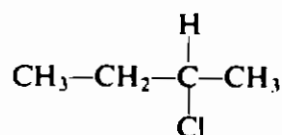
۱۶ - ۴ قواعد ترتیب

برای سهولت و جهت استفاده راحت از منابع ، در اینجا قواعد ترتیب را که به آنها نیازمندیم ذکر می‌کنیم . یک دانشجو باید قواعد ۱ و ۲ و در صورت لزوم قاعده ۳ را فراگیرد .
قاعده ترتیب ۱ : چنانچه چهار اتم متصل به مرکز کایرال جملگی متفاوت باشند ، حق تقدم بستگی به عدد اتمی دارد ، اتم با عدد اتمی بالاتر حق تقدم بیشتری دارد . چنانچه دو اتم ایزوتوپ‌های عنصر مشابهی باشند ، اتم با عدد جرمی بیشتر حق تقدم بیشتری دارد .
به عنوان مثال ، در کلرید و متان سولفونیک اسید ترتیب به قرار H ، S ، Cl ، I ؛ در دوتریواتیل برومید ترتیب به صورت H ، D ، C ، Br است .



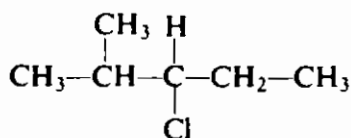
مساله ۸-۴ مدل‌های انانتیومرهای زیر را ساخته و هر دو تصویرمدل‌های گلوله و چوب و فرمول‌های صلیبی انانتیومرهای زیر را رسم کنید: (a) کلرید و متان سولفونیک اسید، α - دوتریواتیل برومید. هر یک را با *R* یا *S* مشخص نمایید.

قاعده ترتیب ۲: چنانچه تقدم نسبی دو گروه را نتوان بوسیله قاعده ۱ تعیین نمود، می‌توان آن را با مقایسه مشابهی از اتم‌های بعدی گروه‌ها معین کرد (چنانچه لازم شود خارج از مرکز کایرال این عمل انجام می‌گیرد). یعنی چنانچه دو اتم متصل به مرکز کایرال مشابه باشند ما اتم‌های متصل به این اتم‌ها را مورد مقایسه قرار می‌دهیم. به‌عنوان مثال، بوتیل کلرید نوع دوم را در نظر بگیرید که در آن دو اتم متصل به مرکز کایرال، خود کربن می‌باشد. در CH_3 دومین اتم‌ها $\text{H}, \text{H}, \text{H}$ است؛ در حالی که در C_2H_5 $\text{C}, \text{H}, \text{H}$ می‌باشند.

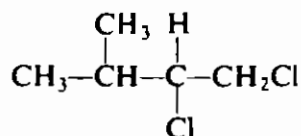


sec-Butyl chloride

از آنجا که کربن عدد اتمی بالاتری از هیدروژن دارد، C_2H_5 حق تقدم بیشتری خواهد داشت. ترتیب کامل تقدم برای بوتیل کلرید نوع دوم به صورت $\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ و H است. در ۳-کلرو-۲-متیل پنتان، $\text{C}, \text{C}, \text{H}$ ایزوپروپیل حق تقدم بر $\text{H}, \text{H}, \text{C}$ اتیل دارد و ترتیب کامل تقدم به صورت $\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ و H است.



3-Chloro-2-methylpentane

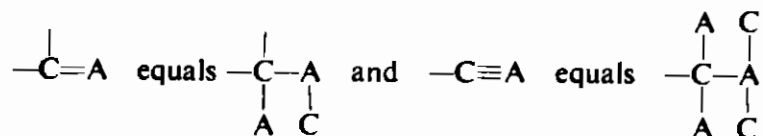


1,2-Dichloro-3-methylbutane

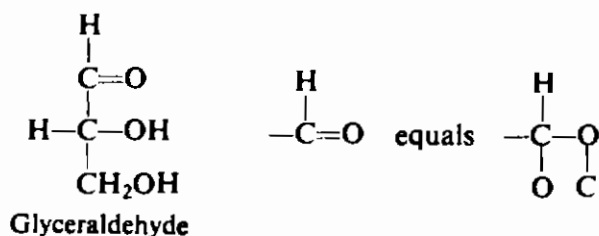
در ۱، ۲-دی کلرو-۳-متیل بوتان، $\text{Cl}, \text{H}, \text{H}$ از CH_2Cl بر $\text{C}, \text{C}, \text{H}$ از ایزوپروپیل مقدم است. کلر دارای عدد اتمی بیشتری از کربن است و این که دو C و فقط یک Cl وجود دارد مهم نیست (یک عدد بالاتر، ارزشی بیش از دو- یا سه- عدد کمتر دارد).

مساله ۹-۴ ترتیب تقدم گروه‌های آلکیل $\text{CH}_3, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ چگونه است؟
مساله ۱۰-۴ یا *S* یا *R* انانتیومرهای رسم شده در: (a) مساله ۵-۴ (صفحه ۱۸۲): (b) مساله ۶-۴ (صفحه ۱۸۲) را مشخص نمایید.

قاعده ترتیب ۳ : (از این قاعده تا زمانی که به آن احتیاج نیست می توان صرف نظر نمود) . جایی که پیوند دوگانه یا سه گانه وجود دارد ، هر دو اتم به صورت دو برابر یا سه برابر در نظر گرفته می شوند . از این رو



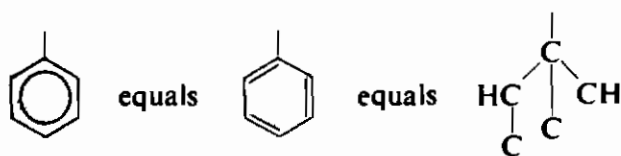
به عنوان مثال در گلیسرآلدهید گروه OH با بالاترین حق تقدم را دارد .



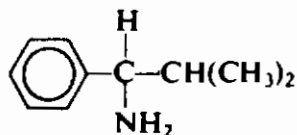
و H, O, O از CHO بر H, H, O از CH₂OH مقدم است . ترتیب کامل بدین قرار است:



گروه فنیل ، C₆H₅- به صورت یکی از ساختمان های ککوله اش به صورت زیر در نظر گرفته می شود :

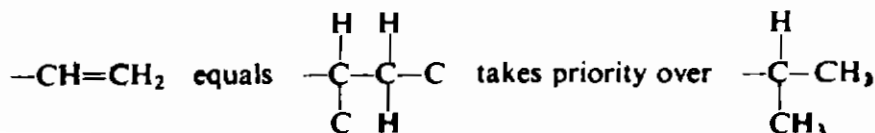


به عنوان مثال ، در ۱-آمینو-۲-متیل-۱-فنیل پروپان ، C, C, C فنیل نسبت به



C, C, H ایزوپروپیل برتری دارد ، اما بر N که عدد اتمی بالاتری دارد مقدم نیست . ترتیب کلی بدین قرار است ، H, C₃H₇, C₆H₅, NH₂ .

گروه وینیل ، -CH₂=CH نسبت به ایزوپروپیل ارجحیت دارد .



با توجه به شاخه " اصلی " $-\text{CH}_2-\text{C}$ ، در وینیل به C می‌رسیم در حالی که در CH_2-H ایزوپروپیل به H می‌رسیم .

مساله ۱۱-۴ انانتیومرهای زیر را (در صورت وجود) رسم کرده و آنها را به صورت R و S مشخص کنید :

(a) ۳-کلرو-۱-پنتن (e) - متیل اتیل - n پروپیل ایزوپروپیل

(b) ۳-کلرو-۴-متیل-۱-پنتن متان

(c) مالیک اسید $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$ (f) مندلیک اسید $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$

(d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ (g) آلانین $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

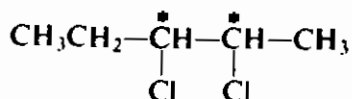
Diastereomers

۱۷-۴ دی استرئومرها

سپس باید یاد بگیریم چه استرئوایزومرهایی برای ترکیباتی که مولکول‌های آنها بیش از یک مرکز کایرال دارند می‌توانند وجود داشته باشند (در فصل ۲۸ ما به طور مستمر با مولکول‌هایی که پنج مرکز کایرال دارند برخورد خواهیم کرد) .

اجازه دهید با ۲ و ۳-دی کلروپنتان شروع کنیم . این ترکیب دارای دو مرکز کایرال

C-2 و C-3 است .



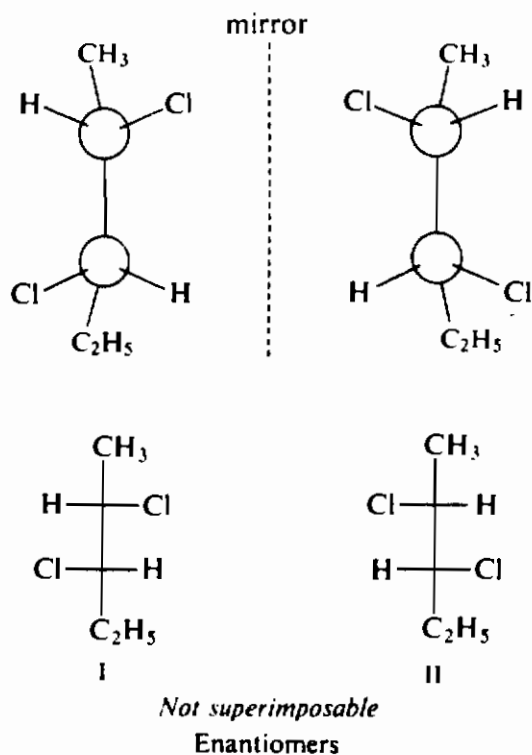
2,3-Dichloropentane

(چه گروه‌هایی به هر یک از این اتم‌های کربن متصلند؟) وجود چند استرئوایزومر

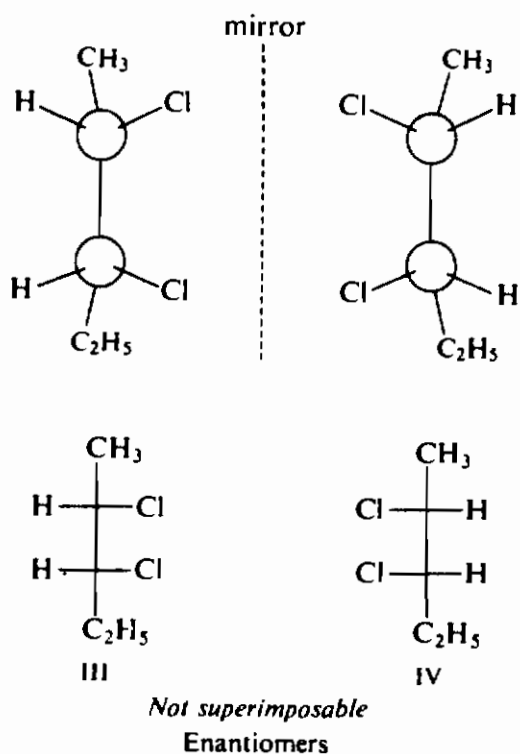
ممکن است؟

اجازه دهید با استفاده از مدل ساختمان‌های I و تصویر آینه‌ای آن II را ساخته و ببینیم آیا برهم منطبقند . ملاحظه می‌کنیم که I و II برهم منطبق نبوده و از این رو باید انانتیومر باشند . (مانند قبل ممکن است ساختمان‌ها را با تصویر نشان دهیم و در ذهن خود سعی در تطابق آنها نمائیم . یا ممکن است از شکل‌های ساده " صلیبی " استفاده کنیم و مانند قبل (بخش ۱۰-۴) نباید تصاویر ترسیم شده را از سطح کاغذ و یا تخته سیاه خارج کنیم) .

سپس ما سعی می‌کنیم که I و II را بوسیله چرخش حول پیوندهای ساده کربن-کربن به یکدیگر تبدیل نمائیم . ملاحظه می‌کنیم که از این طریق آنها بهم قابل تبدیل نبوده و از این رو هر کدام از آنها قادر به حفظ هویت خود هستند و چنانچه از تصویر آینه‌ای‌شان جدا شوند فعالیت نوری از خود نشان می‌دهند .



آیا استرئوایزومرهای دیگری برای ۲ و ۳-دی کلروپنتان وجود دارد؟ ما می‌توانیم ساختمان III را که برهیچ کدام از ساختمان‌های I، II قابل انطباق نیست بسازیم، البته



این ساختمان تصاویر آینه‌ای هیچ‌کدام از آنها نیست. چه رابطه‌ای بین III و I وجود دارد؟ و همچنین چه رابطه‌ای بین III و II؟ آنها استرئوایزومر بوده ولی انانتیومر نیستند، استرئوایزومرهایی که تصویر آینه‌ای یکدیگر نیستند دی‌استرئومر خوانده می‌شوند. ترکیب III دی‌استرئومر I و همین‌طور II است.

حال باید دید III کایرال است؟ با استفاده از مدل‌ها ما تصویر آینه‌ای ساختمان IV را می‌سازیم و ملاحظه می‌کنیم که بر III قابل انطباق (یا قابل تبدیل متقابل) نیست. ساختمان‌های III و IV نشان دهنده دومین زوج انانتیومر هستند. مانند III، ساختمان IV دی‌استرئومر I و II می‌باشد.

چگونه خواص این دی‌استرئومرها مقایسه می‌شود؟

دی‌استرئومرها دارای خواص شیمیایی مشابهی هستند، زیرا آنها اعضاء یک خانواده می‌باشند. به هر حال خواص شیمیایی آنها یکسان نیست. در واکنش دو دی‌استرئومر با یک واکنشگر خاص، نه هیچ‌کدام از این دو واکنش دهنده و نه دو حالت گذرا تصویر آینه‌ای بوده و از این رو - بجز در موارد استثنایی - انرژی آنها یکسان نیست. E_{act} و همچنین سرعت واکنش یکسان نخواهد بود.

دی‌استرئومرها دارای خواص فیزیکی متفاوتند؛ آنها دارای نقاط ذوب و جوش مختلف، حلالیت متفاوت در یک حلال، دانسیته و ضریب شکست مختلف هستند. دی‌استرئومرها از نظر چرخش ویژه اختلاف دارند؛ آنها ممکن است دارای علامت چرخش یکسان یا مختلف هستند. دی‌استرئومرها از نظر چرخش ویژه اختلاف دارند؛ آنها ممکن است دارای علامت یکسان یا مختلف بوده و یا برخی از آنها غیرفعال باشند.

در نتیجه اختلاف در نقطه جوش و حلالیت، حداقل از نظر اصول می‌توان آنها را بوسیله تقطیر جزء به جزء و یا تبلور نوبتی از یکدیگر جداسازی نمود؛ به علت اختلاف در شکل مولکولی و قطبیت، از نظر جذب شدن تفاوت داشته و می‌توانند به وسیله کروماتوگرافی جداسازی شوند.

اگر مخلوطی از هر چهار استرئوایزومر ۲، ۳ - دی‌کلروپنتان داشته باشیم، می‌توانیم بوسیله تقطیر آنها را مثلاً "به دو جزء جداسازی نماییم. یکی از اجزاء مخلوط راسمیک I به اضافه II است و جزء دیگر مخلوط راسمیک III به اضافه IV می‌باشد. برای جداسازی بیشتر نیاز به تفکیک مخلوط راسمیک داریم که شامل استفاده از واکنشگرهای فعال نوری است (بخش ۲۸ - ۴).

بنابراین وجود دو مرکز کایرال می‌تواند به وجود چهار استرئوایزومر منتهی شود. برای ترکیباتی که سه مرکز کایرال دارند می‌تواند هشت استرئوایزومر وجود داشته باشد؛ برای

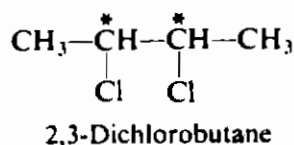
ترکیباتی که چهار مرکز کایرال دارند، شانزده استرئوایزومر می‌تواند وجود داشته باشد، و غیره. حداکثر تعداد استرئوایزومرهایی که می‌توانند وجود داشته باشند از رابطه 2^n محاسبه می‌شود، که n تعداد مراکز کایرال است (در حالت‌هایی که ترکیبات مزو وجود دارند، همان‌طور که در قسمت بعدی بحث خواهد شد، تعداد استرئوایزومر کمتری از این حداکثر تعداد وجود دارد).

قند (+) - گلوکز مهمترین و فراوان‌ترین کربوهیدرات است. (فصل ۲۸). این ترکیب در سلول‌های ما اکسید شده و انرژی فراهم می‌آورد، این ترکیب واحد ساختمانی نشاسته است که منبع غذایی ما بوده و همچنین سلولز که در بدنه گیاهانی که نشاسته ایجاد می‌نمایند وجود دارد. گلوکز دارای پنج مرکز کایرال است. یعنی دارای 2^5 یا 32 استرئوایزومر می‌باشد. از آنها فقط یک α -D - گلوکز، واحد ساختمانی نشاسته و فقط یک β -D - گلوکز واحد ساختمانی سلولز است.

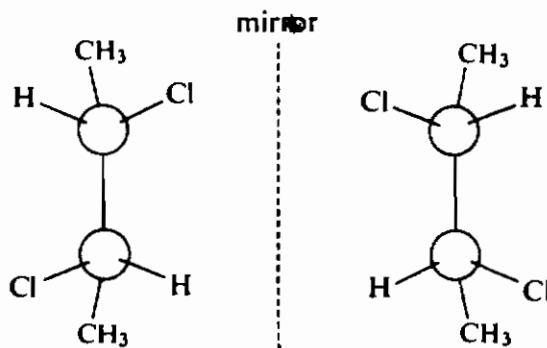
Meso structures

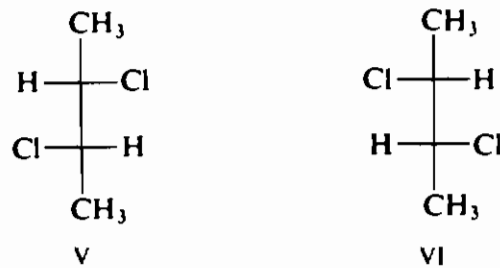
۱۸ - ۴ ساختمان‌های مزو

حال به ۲، ۳ - دی کلرو بوتان که همچنین دو مرکز کایرال دارد، نگاهی می‌اندازیم. آیا این ترکیب هم به صورت چهار فرم استرئوایزومری وجود دارد؟

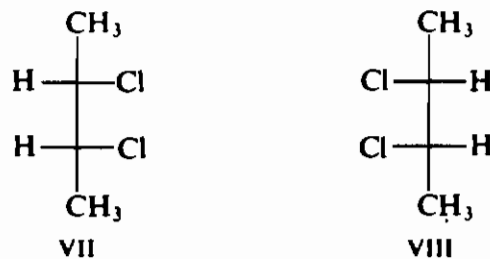
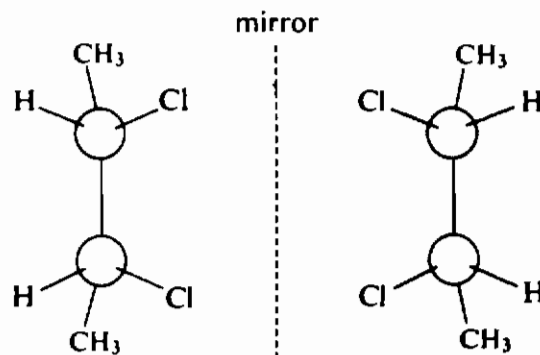


مانند قبل، با استفاده از مدل ابتدا به دو ساختمان V و VI می‌رسیم. اینها تصاویر آینه‌ای هستند که قابل انطباق و یا قابل تبدیل نیستند؛ از این رو آنها انانتیومر بوده و دارای فعالیت نوری هستند.





Not superimposable
Enantiomers



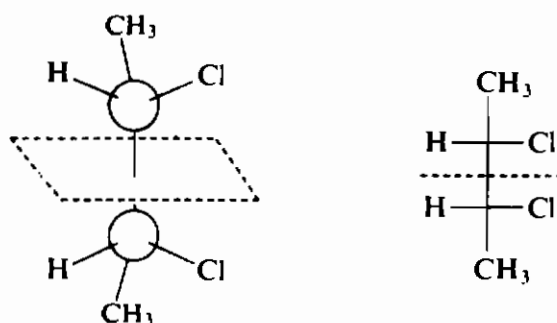
Superimposable
A meso compound

سپس مدل VII را می‌سازیم که دی‌آسترئومر V و VI است. حال ما سه استرئوایزومر داریم؛ آیا استرئوایزومر چهارمی هم وجود دارد؟ خیر اگر مدل VIII که تصویر آینه‌ای VII است را بسازیم در خواهیم یافت که این دو برهم منطبقند؛ اگر مدل‌ها از انتها به‌قانتها چرخانده شوند، VII کاملاً بر VIII منطبق خواهد بود. علی‌رغم داشتن مراکز کایرال، VII خود کایرال نیست و نمی‌تواند به‌صورت دو فرم انانتیومری وجود داشته و فعالیت نوری از خود نشان دهد. این ترکیب مزو خوانده می‌شود.

یک ترکیب مزو ترکیبی است که مولکول‌های آن علی‌رغم داشتن مراکز کایرال بر تصاویر آینه‌ای خود منطبق باشند. یک ترکیب مزو از نظر نوری به همان دلیلی که ترکیبات آکایرال غیرفعالند، غیرفعال نوری می‌باشد؛ چرخش حاصل توسط هر مولکولنی بوسیله چرخش مساوی

و متضاد ایجاد شده بوسیله مولکول دیگر که تصویر آینه‌ای مولکول اول است خنثی می‌شود (بخش ۸-۴) .

ما اغلب ساختمان مزو را با در نظر گرفتن این حقیقت که (حداقل در یکی از کنفورمسیون‌های آن) نیمی از مولکول تصویر آینه‌ای نیمه دیگر است تشخیص می‌دهیم . این مطلب را می‌توان برای مزو-۲، ۳-دی کلرو بوتان بوسیله برش فرضی مولکول بوسیله سطحی که با نقطه چین مشخص شده است مشاهده نمود . این مولکول دارای یک سطح تقارن است و نمی‌تواند کایرال باشد (توجه : چنانچه قادر به دیدن صفحه تقارن نباشیم ، لزوماً " به این معنی نیست که مولکول کایرال است) .



مساله ۱۲-۴ فرمول‌های استرئوشیمیایی همه ایزومرهای ممکن ترکیبات زیر را بنویسید . زوج انانتیومرها و ترکیبات مزو را مشخص نمایید . بگوئید کدام ایزومر پس از جدا شدن از استرئوایزومرهای دیگر از نظر نوری فعال است . چند نمونه از دی‌استرئومرها را مشخص نمایید .

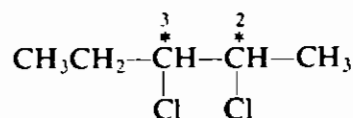
- (a) ۲، ۱-دی برومو پروپان
 (b) ۴، ۳-دی برومو - ۴، ۳-دی متیل هگزان
 (c) ۴، ۲-دی برومو پنتان
 (d) ۴، ۳، ۲-دی برومو هگزان
 (e) ۴، ۳، ۲، ۱-تترا برومو بوتان
 (f) ۲، ۲-برومو - ۳-کلرو بوتان
 (g) ۱-کلرو - ۲-متیل بوتان
 (h) ۳، ۱-دی کلرو - ۲-متیل بوتان

۱۹-۴ مشخص کردن کنفیگوراسیون : بیش از یک مرکز کایرال

Specification of configuration: more than one chiral center

حال ما چگونه کنفیگوراسیون ترکیباتی را که دارای بیش از یک مرکز کایرال هستند تعیین می‌کنیم ؟ آنها مشکل خاصی را ایجاد نمی‌کنند ؛ ما به سادگی کنفیگوراسیون را در اطراف هر یک از مراکز کایرال تعیین می‌نمائیم و با استفاده از اعداد می‌گوییم که کنفیگوراسیون به کدام کربن مربوط است .

به عنوان مثال ۲، ۳ - دی کلروپنتان (بخش ۱۷ - ۴) را در نظر می‌گیریم . ما به ترتیب مراکز کایرال C-2 و C-3 را در نظر گرفته - برای لحظه‌ای وجود دیگری را در نظر



2,3-Dichloropentane

نمی‌گیریم - و مراحل بخش ۱۵ - ۴ را دنبال کرده و قواعد ترتیب بخش ۱۶ - ۴ را به کار می‌بریم .

ترتیب تقدم چهار لیگاند متصل به C-2 به صورت $\text{H} > \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}, \text{Cl}$

است . ترتیب تقدم گروه‌های متصل به C-3 ، به صورت $\text{H} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CHCl}, \text{Cl}$

است . (چرا CH_3CHCl بر CH_3CH_2 ارجحیت دارد ؟) .

با در دست داشتن مدلی از استرئوایزومر ویژه و یا تصور آن در ذهن خود ابتدا نظر

خود را به C-2 (از C-3 چشم پوشی می‌نمائیم) معطوف می‌نمائیم سپس C-3 را (از C-2

چشم پوشی می‌کنیم) مورد توجه قرار می‌دهیم به عنوان مثال استرئوایزومر I (صفحه ۱۹۴)

به صورت ($2S, 3S$) - ۲ ، ۳ - دی کلروپنتان مشخص می‌شود . به طریقی مشابه ، II

($3R, 2R$) ، III ($3R, 2S$) و IV ($3S, 2R$) است . این مشخصات ما را در

تجزیه و تحلیل روابطی که بین استرئوایزومرها وجود دارند یاری می‌دهند . انانتیومرهای I

و II دارای کنفیگوراسیون‌های مخالف - یعنی تصاویر آینه‌ای - در حول هر دو مرکز کایرال

هستند : $3S, 2S$ و $3R, 2R$ دی‌آسترئومرهای I و III دارای کنفیگوراسیون‌های مختلفی

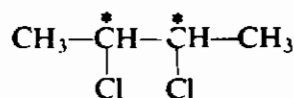
در اطراف یک مرکز کایرال بوده و در اطراف دیگری دارای کنفیگوراسیون‌های یکسانی هستند :

$2S, 3R$ و $2S, 3S$

۲ ، ۳ - دی کلروپنتان (بخش ۱۸ - ۴) را دقیقاً " به همین طریق مورد بررسی

قرار می‌دهیم . در این ترکیب دو مرکز کایرال موقعیت‌های یکسانی در امتداد زنجیر دارند و

از این رو لازم نیست که برای مشخص نمودن آنها از شماره استفاده شود . انانتیومرهای V و



2,3-Dichlorobutane

VI (صفحه ۱۹۷) به ترتیب (S, S) - و (R, R) - ۲ ، ۳ - دی کلروپنتان هستند .

البته ایزومر VII می‌تواند (S, R) یا (R, S) - ۲ ، ۳ - دی کلروپنتان با به کار بردن

شماره به دلیل موقعیت‌های یکسان دو کربن مشخص شود . رابطه تصویر آینه‌ای بین دو انتهای

این مولکول برای دو مرکز کایرال با علامت‌های مخالف R و S مطابقت می‌کند (البته تمام ایزومرهای (S,R) ساختمان مزو ندارند ، فقط آنهایی که دو نیمه‌شان از نظر شیمیایی هم ارز هستند دارای ساختمان مزو می‌باشند) .

مساله ۱۳-۱۴ خصوصیت R/S را برای هر یک از استرئوایزومرهای رسم شده در مساله ۱۲-۴ (صفحه ۱۹۸) مشخص نمایید .

Conformational isomers

۴-۲۰ ایزومرهای کنفورماسیونی

در بخش ۵-۳ دیدیم که تعدادی کنفورماسیون پوشیده مختلف برای بوتان نرمال وجود دارد که هر یک از آنها در پائین دره انرژی و یا می‌نیم انرژی قرار می‌گیرند و به وسیله تپه‌های انرژی از کنفورماسیون‌های دیگر جدا می‌شوند (شکل ۴-۳ صفحه ۱۱۵ را ببینید) . کنفورماسیون‌های مختلف مربوط به حداقل انرژی به نام ایزومرهای کنفورماسیونی یا کنفورمر خوانده می‌شوند . از آنجا که ایزومرهای کنفورماسیونی تنها از نظر طرز قرار گرفتن اتم‌ها در فضا تفاوت دارند ، استرئوایزومر می‌باشند . مانند هر نوع استرئوایزومری یکی از زوج کنفورمرها می‌تواند تصویر آینه‌ای دیگری باشد یا نباشد .

n - بوتان به شکل سه ایزومر کنفورماسیونی وجود دارد ، یک آنتی و دو گوش (بخش ۵-۳) . کنفورمرهای گوش II و III تصاویر آینه‌ای یکدیگر بوده و از اینرو انانتیومر (کنفورماسیونی) می‌باشند . کنفورمرهای I و II (یا I و III) تصاویر آینه‌ای یکدیگر نبوده ، بنابراین دی‌استرئومر (کنفورماسیونی) هستند .

اگر چه سد انرژی چرخشی در n - بوتان کمی بالاتر از اتان است و لیکن هنوز به اندازه کافی پایین است - حداقل در درجات حرارت معمولی - تا تبدیل کنفورمرها به یکدیگر به آسانی و به سرعت انجام پذیرد . حالت تعادلی وجود دارد که جهت آن به سمت تشکیل کنفورمر آنتی پایدارتر است ؛ البته تعداد دو کنفورمر گوش - تصاویر آینه‌ای یکدیگر هستند و از این رو پایداری دقیقاً " یکسانی دارند - یکسان می‌باشد . به عبارت دیگر هر مولکول زمان بیشتری را به صورت کنفورمر آنتی به سر می‌برد و زمان کمتری را به‌طور مساوی بین دو کنفورمر گوش صرف می‌نماید . این ایزومرها را نمی‌توان به علت تبدیل سریع‌شان به یکدیگر جدا کرد .

مساله ۱۴-۴ به مساله ۴-۳ (صفحه ۱۱۶) برگشته و برای هر ترکیب (a) :

ذکر نمائید که چه تعداد کنفورمر وجود دارند و زوج انانتیومرها (کنفورماسیونی) را مشخص نمائید ؛ (b) ترتیب کنفورمرهای مختلف را به ترتیب فراوانی نسبی بنویسید .

سهولت در تبدیل متقابل از ویژه‌گی‌های هر سری از ایزومرهای کنفورماسیونی است و کیفیتی است که این ایزومرها را از سایر انواع استرئوایزومرهایی که تاکنون در این فصل مورد مطالعه قرار گرفته‌اند متمایز می‌کند. این اختلاف در قابلیت تبدیل متقابل به علت اختلاف در ارتفاع سد انرژی و همچنین در اثر اختلاف در طبیعت این سد است که استرئوایزومرها را از یکدیگر متمایز می‌نماید. طبق تعریف، تبدیل متقابل ایزومرهای کنفورماسیونی در اثر چرخش در حول پیوندهای منفرد ایجاد می‌شود؛ سد چرخشی در بیشتر موارد خیلی پایین بوده و تبدیل متقابل راحت و سریع انجام می‌گیرد. نوع دیگری از استرئوایزومرها، ایزومرهای کنفیگوراسیونی یا ایزومرهای وارونه هستند که از نظر آرایش در حول مرکز کایرال با یکدیگر تفاوت دارند. تبدیل متقابل آنها بر اثر شکستن پیوند کووالانس که سد انرژی بالایی در حدود ۵۰ کیلوکالری بر مول یا بیشتر دارد، حادث می‌شود (بخش ۱۴ - ۱). تبدیل متقابل مشکل بوده و بجز در مواردی که شرایط آن فراهم شود آنقدر کند است که می‌توان از آن صرف‌نظر نمود.

قابلیت تبدیل متقابل استرئوایزومرها از نظر عملی بسیار مهم است زیرا قابلیت جداسازی آنها را از یکدیگر محدود می‌نماید. استرئوایزومرهایی را که به سختی متحمل تبدیل متقابل می‌شوند می‌توان از یکدیگر جدا نمود (البته با متدهای خاص تفکیک انانتیومرها) و مورد مطالعه قرار دارد؛ از جمله می‌توان فعالیت نوری آنها را اندازه‌گیری نمود؛ ایزومرهایی را که به آسانی متحمل تبدیل متقابل می‌شوند نمی‌توان جداسازی نمود و آنها را مورد مطالعه قرار داد؛ فعالیت نوری ملاحظه نمی‌شود زیرا هر مولکول کایرالی فقط به شکل مخلوط راسمیک غیرقابل جداسازی وجود دارد.

روش عمومی برای مواجهه با استرئوایزومرها شامل دو مرحله است؛ در مرحله اول، قابلیت انطباق ساختمان‌های ایزومری ممکن مورد آزمایش قرار می‌گیرد و در مرحله دوم قابلیت تبدیل متقابل آنها به هم آزمایش می‌شود. هر دو آزمایش را می‌توان بوسیله مدل به نحو مطلوبی انجام داد. باید مدلهایی از دو مولکول ساخت و سپس بدون آن که اجازه دهیم چرخش در حول پیوندهای ساده انجام شود باید آنها را بر یکدیگر منطبق سازیم؛ اگر بر هم قابل انطباق نباشند نسبت به هم ایزومر هستند. در مرحله بعد باید به مدل‌ها اجازه داد تا کلیه چرخش‌های ممکن در حول پیوندهای ساده را انجام داده و هر بار کوشش نمائیم تا آنها را بر هم منطبق نمائیم؛ اگر هنوز نتواند بر هم منطبق شوند، قابلیت تبدیل متقابل را نداشته و از دسته ایزومرهای کنفیگوراسیونی هستند؛ ولیکن چنانچه بعد از چرخش بر یکدیگر منطبق شوند قابلیت تبدیل متقابل را داشته و از نوع ایزومرهای کنفورماسیونی هستند.

هنگامی که با آن قسمت از استرئوشیمی که به جدا کردن ایزومرها مربوط می‌شود برخورد می‌نمائیم - به عنوان مثال تعداد ایزومر یا فعالیت نوری یا مطالعه واکنش‌های یک استرئوایزومر واحد - می‌توانیم از ایزومرهایی که به آسانی متحمل تبدیل متقابل می‌شوند صرفنظر نمائیم که معنای این گفته اکثر ایزومرهای کنفورماسیونی است . برای سهولت از " قواعد پایه " زیر در بحث‌ها و مسائل این کتاب استفاده می‌شود . به جز در مواردی که خصوصاً " ذکر می‌شود ، اصطلاحات ، " استرئوایزومر " ، " انانتیومر " و " دی‌آسترئومر " صرفاً " به ایزومرهای کنفیگوراسیونی منجمله ایزومرهای هندسی (بخش ۶ - ۷) اطلاق می‌شود و شامل ایزومرهای کنفورماسیونی نمی‌شود . ایزومرهای آخری به عنوان " ایزومرهای کنفورماسیونی " و " کنفورمرها " " انانتیومرهای کنفورماسیونی " و " دی‌آسترئومرهای کنفورماسیونی " نام برده می‌شوند .

هیچ مرز معینی بین استرئوایزومرهایی که از تبدیل متقابل آسان و تبدیل متقابل مشکل ایجاد می‌شوند وجود ندارد . اگرچه می‌توان مطمئن بود که تبدیل متقابل ایزومرهای کنفیگوراسیونی مشکل خواهد بود ولیکن نمی‌توان از ساده بودن تبدیل متقابل ایزومرهای کنفورماسیونی مطمئن بود . سد چرخشی با توجه به اندازه و نوع استخلافات در اطراف پیوندهای یگانه می‌تواند هر ارتفاعی را داشته باشد ، از ارتفاع کم برای اتان تا اندازه‌ای که قابل مقایسه برای شکستن یک پیوند کووالانس باشد . بعضی از ایزومرهای کنفورماسیونی وجود دارند که به سادگی قابل جداسازی و حفظ برای مطالعه هستند ، در واقع مطالعه چنین ایزومرهایی (آتروپ ایزومرها) قسمت عمده و بسیار مهمی از استرئوشیمی را تشکیل می‌دهند . که ما نمی‌توانیم در این کتاب مقدماتی وارد جزئیات مربوط به آن گردیم . ایزومرهای کنفورماسیونی دیگری وجود دارند که در درجات معمولی نمی‌توان آنها را جداسازی نمود ولیکن در درجه حرارت‌های پائین‌تر که میانگین انرژی برخورد کمتر است قابل جدا شدن می‌باشند . بهر حال ایزومرهای کنفورماسیونی که در این کتاب مورد بررسی قرار می‌گیرند سدهای چرخشی پائین دارند و می‌توان تصور کرد وقتی استرئوایزومرها را به صورت استرئو-ایزومرهای کنفیگوراسیونی یا کنفورماسیونی دسته‌بندی می‌کنیم ، همزمان با آن آنها را به صورت ایزومرهای تبدیل متقابل سخت یا تبدیل ساده طبقه‌بندی کرده‌ایم .

مساله ۱۵ - ۴ در درجه حرارت‌های پائین که انرژی‌های برخورد کم است ، دو فرم ایزومری پیرازدحام $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ بوسیله عمل تبلور جداسازی شده‌اند . (a) فرمول یا فرمول‌های (طرح‌های نیومن) مربوط به هریک از فرم‌های قابل جدا شدن را بنویسید : (b) کدام یک از مواد جدا شده در درجه حرارت پائین از نظر نوری فعال است ؟ شرح دهید .

Reactions involving stereoisomers**۲۱ - ۴ واکنش‌های شامل استرئوایزومرها**

تاکنون مطالعه ما از استرئوشیمی عمدتاً "محدود به درک انواع مختلف استرئوایزومرها، چگونگی پیشگویی وجود آنها و نحوه نامگذاری و طبقه‌بندی آنها بوده است. ما خواص آنها را صرفاً به طور عمومی مقایسه نمودیم.

حال اجازه دهید مطالعه / مگان وجود استرئوایزومرها را ادامه داده به درگیری آنها در واکنش‌های شیمیایی نظری بیندازیم: واکنش‌هایی که در آنها استرئوایزومرها ایجاد شده و یا مصرف می‌شوند و واکنش‌هایی که در آنها واکنشگر، از نوع معمولی (یعنی غیرفعال نوری) و واکنش‌هایی که در آنها واکنشگر فعال نوری است. موارد زیر مورد بررسی قرار خواهند گرفت:

(a) تبدیل یک مولکول آکایرال به یک مولکول کایرال با ایجاد یک مرکز کایرال.

(b) واکنش‌های مولکول‌های کایرال که در آن پیوندهای مرکز کایرال شکسته نمی‌شوند و در نظر گرفتن این که چگونه این واکنش‌ها می‌توانند برای ارتباط دادن کنفیگوراسیون یک ترکیب به دیگری مورد استفاده قرار گیرند؛

(c) واکنش‌هایی از نوع (b) که در آنها مرکز کایرال دومی ایجاد می‌شود؛

(d) واکنش‌های ترکیبات کایرال با واکنشگرهای فعال نوری.

سپس استرئوشیمی یک واکنش را که قبلاً "مورد مطالعه قرار داده ایم، - هالوژناسیون رادیکال آزاد آلکان‌ها - مورد بررسی قرار می‌دهیم. و خواهیم دید که چگونه استرئوشیمی می‌تواند برای به دست آوردن اطلاعاتی درباره مکانیزم واکنش مورد استفاده قرار گیرد. برای انجام این عمل:

(e) واکنش یک ترکیب کایرال را که در آن یک پیوند به یک مرکز کایرال شکسته

می‌شود مورد بررسی قرار خواهیم داد.

نهایتاً

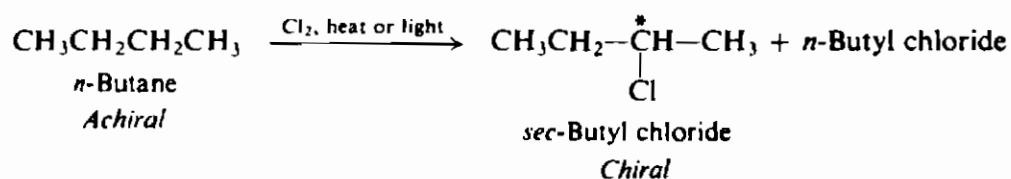
(f) یاد می‌گیریم که چگونه قسمت‌های غیر هم‌ارز یک مولکول را از نظر استرئوشیمی

- همان طور که یک واکنشگر فعال نوری می‌تواند - تشخیص دهیم و برای انجام این کار با مفهوم لیگاندها و سطح‌های هتروتوپیک آشنائی پیدا می‌کنیم.

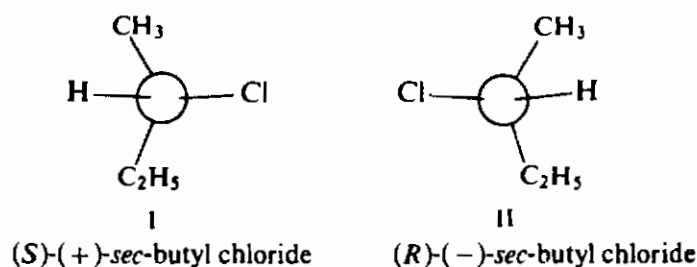
۲۲-۴ ایجاد یک مرکز کایرال . سنتز و فعالیت نوری

Generation of a chiral center. Synthesis and optical activity

یکی از محصولات کلریناسیون n - بوتان ترکیب کایرال بوتیل کلرید نوع دوم است . این ترکیب می‌تواند به صورت دو انانتیومر I و II وجود داشته باشد که به صورت R و S

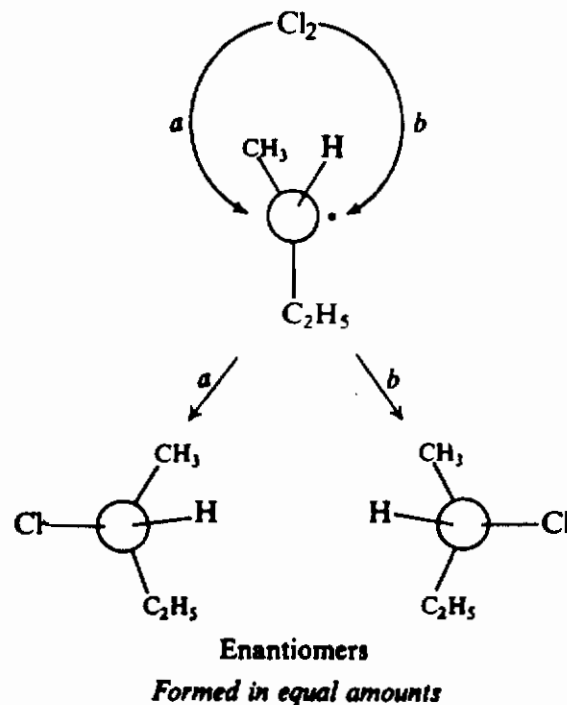


(بخش ۱۶-۴) مشخص می‌گردند .



البته هر انانتیومر می‌تواند از نظر نوری فعال باشد . حال اگر ما بوتیل کلرید نوع دومی را که از کلریناسیون n - بوتان بدست آورده‌ایم در یک پلاریومتر قرار دهیم ، آیا سطح نورپلاریزه را خواهد چرخاند ؟ پاسخ منفی است زیرا تهیه این ترکیب از طریق ذکر شده منجر به ایجاد مخلوط راسمیک خواهد شد . سؤال بعدی این است که : چرا یک مخلوط راسمیک ایجاد می‌شود ؟

در اولین مرحله واکنش ، یک اتم کلر ، هیدروژن را جدا نموده و در نتیجه هیدروژن کلرید و رادیکال آزاد نوع دوم تشکیل می‌شود . کربنی که حامل الکترون فرد در رادیکال آزاد است به صورت هیبرید sp^2 بوده (سه وجهی ، بخش ۲۲-۲) و از این رو قسمتی از مولکول مسطح است ، یعنی اتم کربن سه وجهی و هیدروژن‌های متصل به آن در یک سطح قرار دارند . در مرحله دوم ، رادیکال آزاد ، کلر را از مولکول کلر جدا نموده و بوتیل کلرید نوع دوم ایجاد می‌کند . ولیکن کلر ممکن است به هر طرف از رادیکال مسطح متصل شود و بسته به این که کدام طرف ، یکی از دو محصول S و R را ایجاد می‌نماید (شکل ۳-۴ را ببینید) . از آنجا که شانس متصل شدن به هر طرف کاملاً یکسان است ، انانتیومرها به میزان یکسانی ایجاد شده و محصول یک مخلوط راسمیک است .



شکل ۳-۴ ایجاد یک مرکز کایرال. کلر به هر یک از دو سطح رادیکال آزاد مسطح از طریق (a) یا (b) متصل شده و آنانتیومرها را با مقادیر مساوی ایجاد می‌کند.

اگر بخواهیم آنچه را که توضیح داده شده برای سنتز هر ترکیبی - و بر پایه هر مکانیسمی، درست یا غلط - به کار ببریم به نتیجه یکسانی دست می‌یابیم؛ تا زمانی که هیچ یک از واکنش-دهنده‌ها یا واکنشگرها (یا محیط آزمایش) فعالیت نوری نداشته باشند محصول غیرفعال نوری بدست می‌آید. در مرحله‌ای از واکنش دو مسیر وجود خواهد داشت که یکی از آنها منجر به ایجاد یک آنانتیومر و مسیر دیگر باعث به وجود آمدن آنانتیومر مخالف با اولی می‌شود. هر دو مسیر همیشه یکسان بوده و انتخاب بین آنها اتفاقی است. این پیش‌بینی‌ها با حقیقت مطابقت دارند. در سنتز ترکیبات کایرال از واکنش‌دهنده‌های آکایرال همیشه مخلوط راسمیک ایجاد می‌شود. این بیان یک جنبه از این قانون کلی‌تر است که: واکنش‌دهنده‌های غیرفعال نوری محصولات غیرفعال نوری ایجاد می‌نمایند.

مساله ۱۶-۴ به طور جامع توضیح دهید که چرا بوتیل کلرید نوع دوم راسمیک حاصل می‌شود، اگر (a) رادیکال بوتیل کلرید نوع دوم مسطح نمی‌بود بلکه هرمی شکل بود؛ (b) کلریناسیون اصلاً شامل ایجاد رادیکال آزاد بوتیل کلرید نوع دوم نمی‌بود و از طریق مکانیسمی پیش می‌رفت که اتم کلر بوسیله اتم هیدروژن جابجا می‌شد و محلی در روی اتم کربن را که قبلاً "بوسیله هیدروژن اشغال شده بود، می‌گرفت.

برای خالص نمودن بوتیل کلرید نوع دوم که از کلره کردن بوتان نرمال به دست می‌آید از تقطیر جزء به جزء استفاده می‌شود. اما از آنجا که انانتیومرهای بوتیل کلریدهای نوع دوم دقیقاً "نقطه جوش یکسانی دارند با هم تقطیر می‌شوند و نمی‌توان آنها را بوسیله تقطیر جزء به جزء جداسازی نمود. همچنین بوسیله عمل تبلور، جداسازی آنها امکان‌پذیر نیست زیرا حلالیت آنها در هر حلالی (غیرفعال نوری) یکسان است. پس می‌توان به سهولت دریافت که هرگاه در یک مخلوط راسمیک ایجاد شود، بدین معنی است که ما (با روشهای معمول) یک مخلوط راسمیک را جداسازی خواهیم نمود.

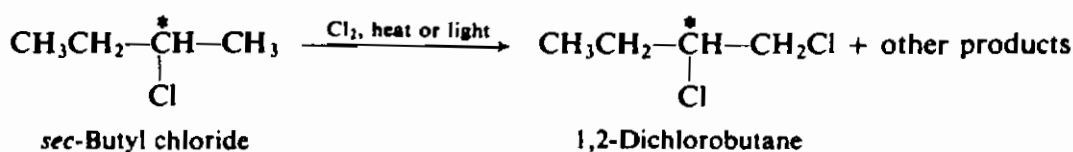
اگر از یک سنتز شیمیایی معمولی، مخلوط راسمیک حاصل شود و اگر نتوان آن را با روش‌های معمول از قبیل تقطیر و تبلور جداسازی نمود چگونه می‌توان تشخیص داد که محصول حاصله یک مخلوط راسمیک است؟ چگونه می‌توان درک نمود که این محصول از دو ماده فعال نوری ساخته شده است؟ جداسازی انانتیومرها (که تفکیک نامیده می‌شود) با روش‌های خاصی امکان‌پذیر است؛ این عمل شامل استفاده از واکنشگرهای فعال نوری است که متعاقباً مورد بررسی قرار خواهد گرفت (بخش ۲۸ - ۴).

مساله ۱۷ - ۴ به ایزوپنتان اجازه داده می‌شود تا وارد واکنش کلریناسیون رادیکال آزاد گردد و مخلوط واکنش به وسیله تقطیر جزء به جزء دقیق جداسازی می‌گردد. (a) چند جزء با فرمول $C_5H_{11}Cl$ انتظار می‌رود جدا گردد؟ (b) فرمول‌های ساختمانی و در صورت وجود فرمول‌های استرئوشیمیایی ترکیبات حاصل از هر قسمت را رسم کنید. انانتیومرها را به وسیله S و R مشخص نمائید. (c) کدام قسمت دارای فعالیت نوری است؟ (d) فعالیت نوری یا عدم فعالیت نوری هر قسمت را توجیه نمائید.

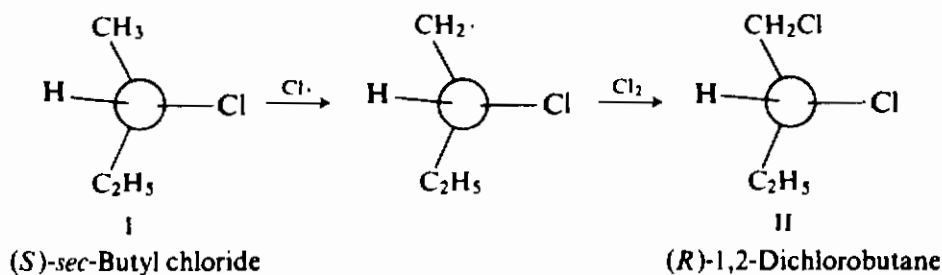
۲۳ - ۴ واکنش‌های مولکول‌های کایرال. شکستن پیوند

Reactions of chiral molecules. Bond breaking

پس از تهیه ترکیب کایرال، بوتیل کلرید نوع دوم، اجازه دهید ببینیم که هنگامی که این ترکیب تحت شرایط کلریناسیون رادیکال آزاد قرار می‌گیرد چه اتفاقی می‌افتد. تعدادی از ایزومرهای دی‌کلرو بوتان تشکیل می‌گردند که مربوط به حمله کلر به مواضع متفاوت مولکول است (مساله: این ایزومرها چه هستند؟)



اجازه دهید به عنوان مثال (S) - بوتیل کلرید نوع دوم را (دیدیم که در بخش ۲۲ - ۴ این ترکیب نور را به سمت راست می چرخاند) در نظر گرفته و فقط قسمتی از واکنش را بررسی می کنیم که تولید ۲۰۱ - دی کلرو بوتان می نماید . اجازه دهید مدلی از مولکول آغازگر (I) را با استفاده از یک توپ برای C_2H_5 و توپ های دیگری برای هر اتم CH_3 - بسازیم . مطابق با مراحل شناخته شده مکانیسم یک H - از CH_3 - جدا نموده و به جای آن Cl - قرار می دهیم . از آنجا که ما در هیچ مرحله پیوندی را به مرکز کایرال نشکسته ایم مدل به دست آمده ضرورتاً " دارای کنفیگوراسیون II بوده که در آن آرایش فضایی حول مرکز کایرال بدون تغییر باقی مانده است - یا ، می توان گفت ، کنفیگوراسیون حفظ شده است CH_2Cl - جایی را اشغال نموده که قبلاً " به وسیله CH_3 - اشغال شده بود . این یک قاعده کلی از استرئوشیمی



است ، مولکول ها هم به همین نحو عمل می کنند و واکنشی که شامل شکستن پیوند متصل به مرکز کایرال نباشد با حفظ کنفیگوراسیون حول آن مرکز کایرال انجام می شود . (چنان چه در واکنشی پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته شود نمی توان به طور کلی درباره استرئوشیمی آن اظهار نظر نمود ، به جز این که کنفیگوراسیون می تواند به احتمال زیاد تغییر نماید . همان طور که در بخش ۲۹ - ۴ بحث شد ، آنچه اتفاق می افتد بستگی به مکانیسم خاص واکنش دارد) .

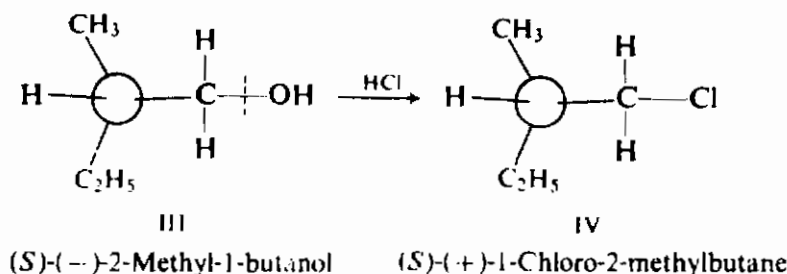
مساله ۱۸ - ۴ واکنش کلریناسیون رادیکال آزاد (S) - بوتیل کلرید نوع دوم را انجام داده و محصولات مختلف ایزومری را بوسیله تقطیر جزء به جزء جداسازی می نمائیم . (a) فرمول های استرئوشیمیایی ۲۰۱ - ، ۲۰۲ - ، ۲۰۱ - دی کلرو بوتان های حاصل از این طریق را رسم نمائید . به هر آنانتیومر خصوصیت S و R متناسب بدهید . (b) کدام یک از اجزاء جدا شده فعال نوری و کدام غیرفعال نوری هستند ؟

حال اجازه دهید ببینیم که چگونه قاعده کلی در باره شکستن پیوند ، برای نسبت دادن کنفیگوراسیون یک ترکیب کایرال به دیگری مورد استفاده قرار می گیرد .

۲۴ - ۴ واکنش مولکول‌های کایرال . ارتباط کنفیگوراسیون‌ها

Reactions of chiral molecules. Relating configurations

یاد گرفتیم (بخش ۱۴ - ۴) که کنفیگوراسیون یک انانتیومر خاص را می‌توان بوسیله نوع خاصی پراش اشعه x تعیین کرد، که اولین بار در سال ۱۹۵۱ بوسیله بیژوت درمورد (+) - تارتاریک اسید به کار رفت. لیکن این روش مشکل و وقت‌گیر است و صرفاً "می‌توان آن را برای بعضی از ترکیبات به کار برد. به هر حال، علی‌رغم این محدودیت، کنفیگوراسیون‌صدها ترکیب دیگر از طریق مربوط نمودن آنها با روش‌های شیمیایی به (+) - تارتاریک اسید شناخته شده است. بیشتر این روابط در اثر کاربرد قاعده کلی که در بالا شرح داده شد برقرار گردیده است؛ یعنی، رابطه کنفیگوراسیونی بین دو ترکیب با فعالیت نوری را می‌توان با تبدیل یکی به دیگری بوسیله واکنش‌هایی تعیین کرد که در آن شکستن پیوند به مرکز کایرال صورت نگیرد. اجازه دهید که (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول (انانتیومری که در روغن فوژل وجود دارد) را به عنوان نمونه در نظر گرفته و برای لحظه‌ای بپذیریم که دارای کنفیگوراسیون III بوده که بوسیله S مشخص می‌شود. این الکل را با هیدروژن کلرید وارد واکنش نموده و آلکیل کلرید، ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان را بدست می‌آوریم. بدون دانستن مکانیسم این



واکنش می‌توان دید که پیوند کربن - اکسیژن پیوندی است که در جریان واکنش شکسته می‌شود. هیچ پیوندی به مرکز کایرال شکسته نشده و بنابراین کنفیگوراسیون حفظ شده است، به این صورت که CH_2Cl همان موضع نسبی را در محصول اشغال می‌نماید که CH_2OH در ماده اولیه داشته است. چنانچه کلرید را داخل یک لوله قرار داده و آن را در یک پلاریومتر قرار دهیم، درمی‌یابیم که سطح نور پلاریزه به سمت راست منحرف می‌شود؛ یعنی محصول (+) - ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان است. از آنجا که (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول دارای کنفیگوراسیون III است، (+) - ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان باید کنفیگوراسیون IV را داشته باشد. یا (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول را با پتاسیم پرمنگنات اکسید می‌نمائیم و در نتیجه ۲ - متیل بوتانوئیک اسید حاصل می‌شود و ملاحظه می‌کنیم که این، سطح نور پلاریزه

را به سمت راست منحرف می‌کند. در اینجا هم، پیوندی از مرکز کایرال شکسته نمی‌شود و ما کنفیگوراسیون V را به (+) - ۲ - متیل بوتانوثیک اسید می‌دهیم.

با بررسی ساده فرمول واکنش‌دهنده و محصول، همان‌طور که قبلاً عمل نمودیم و بدون آن‌که مکانیسم واکنش را بدانیم تقریباً همیشه می‌توانیم اظهار نظر کنیم که آیا پیوندی به مرکز کایرال شکسته شده است یا خیر. با این وجود باید امکان این‌که پیوندی در طول انجام واکنش شکسته و دوباره تشکیل شود بدون آن‌که ظاهراً قابل تشخیص باشد را فراموش کنیم. این‌طور موارد به‌طور اتفاقی حادث نمی‌شوند، بلکه در بعضی از مواقع خاص شیمیدان آلی یاد می‌گیرد که چطور آن را تشخیص دهد. در حقیقت، استرئوشیمی نقش راهنما را در این فرآیند یادگیری دارد؛ یکی از بهترین روش‌هایی که برای تشخیص گسستن غیر آشکار پیوند به‌کار برده می‌شود این است که آزمایش را به‌نحوی انجام دهیم که اگر چنین گسستن پیوندی اتفاق افتاد حتماً یک مرکز کایرال را شامل شود.

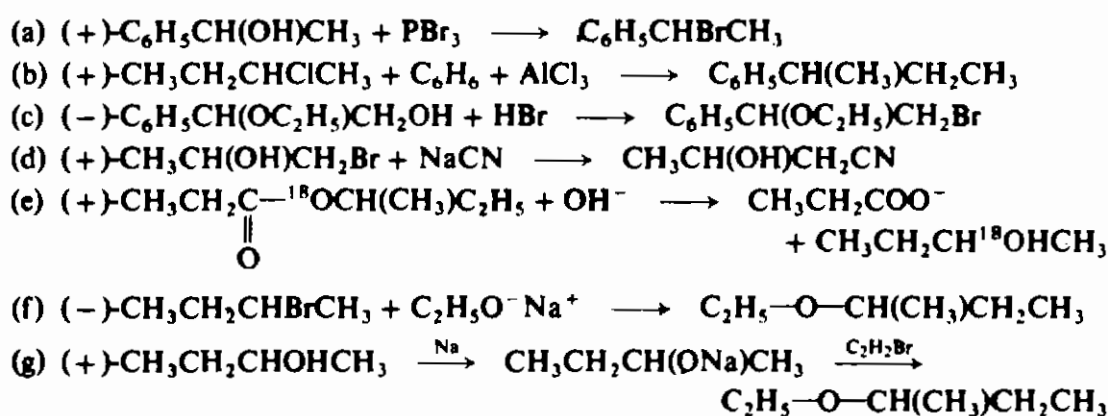
ولیکن به هر حال ما در مرحله اول چگونه می‌فهمیم که (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول دارای کنفیگوراسیون III است؟ کنفیگوراسیون آن به همین ترتیب وابسته به ترکیب دیگری است و کنفیگوراسیون ترکیب اخیر خود به کنفیگوراسیون ترکیب دیگری مربوط است و به همین ترتیب به عقب برمی‌گردیم تا نهایتاً به (+) - تارتاریک اسید و آنالیز بوسیله اشعه X بیژوت برسیم.

می‌گوییم که (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول و (+) - کلرید و (+) - اسید دارای کنفیگوراسیون‌های مشابه (یا یکسان) هستند. انانتیومرهای این ترکیبات، (+) - الکل، (-) - کلرید و (-) - اسید، تشکیل مجموعه دیگری از ترکیبات با کنفیگوراسیون‌های مشابه را می‌دهند. به عنوان مثال، گفته می‌شود که (-) - الکل و (-) - کلرید دارای کنفیگوراسیون‌های مخالف هم می‌باشند. همان‌طور که خواهیم دید، ما بیشتر علاقمندیم بدانیم که دو ترکیب دارای کنفیگوراسیون‌های متشابه یا مخالفی هستند تا این‌که بدانیم در واقع کنفیگوراسیون واقعی هر ترکیب چیست؟ یعنی ما بیشتر به کنفیگوراسیون‌های نسبی توجه داریم تا به کنفیگوراسیون‌های مطلق.

در این مجموعه از ترکیبات با کنفیگوراسیون‌های مشابه، ملاحظه می‌کنیم که دو ترکیب راست‌بر و ترکیب سومی چپ‌راست. علامت چرخش برای پی‌گیری، یک ایزومر خاص اهمیت دارد - درست همان‌طور که از نقطه جوش یا ضریب شکست استفاده می‌شود برای این‌که بگوئیم که آیا ترکیب n - بوتان است یا ایزوبوتان - و لیکن این حقیقت که دو ترکیب دارای علامت چرخش یکسان و یا متضاد هستند کمک‌چندانی نمی‌کند؛ آنها ممکن است دارای کنفیگوراسیون‌های مشابهی باشند و یا نباشند.

سه ترکیب ممکن است همگی با S مشخص شوند زیرا $-\text{CH}_2\text{O}$ و $-\text{COOH}$ همان ترتیب ارجحیتی را دارند که $-\text{CH}_2\text{OH}$ اگر کلر را با دو تریم تعویض نمائیم (مساله ۱۹: این عمل را چگونه می توان انجام داد؟) محصول به صورت R مشخص می شود، با وجود این کنفیگوراسیونی مشابه الکل، آلکیل هالید و اسید را دارا می باشد. با نگاهی به بوتیل کلرید نوع دوم و ۲، ۲-دی کلرو بوتان مشاهده می کنیم که کنفیگوراسیون های مشابه I و II با علامت های متفاوت یکی با R و دیگری با S مشخص می شوند؛ در اینجا گروه $(-\text{CH}_3)$ که دارای تقدم کمتری نسبت به $-\text{C}_2\text{H}_5$ است به یک گروه $-\text{CH}_2\text{Cl}$ که حق تقدم بیشتری دارد تبدیل شده است. فقط با نگاه کردن به حروفی که برای مشخص کردن کنفیگوراسیون به کار گرفته شده، نمی توان گفت که دو ترکیب دارای کنفیگوراسیون های یکسان یا مخالفی هستند؛ بلکه ما باید کنفیگوراسیون های مطلق را که بوسیله حروف نشان داده شده توجیه و مقایسه نمائیم.

مساله ۱۹-۴ از کدام یک از واکنش های زیر می توان با اطمینان برای ارتباط کنفیگوراسیون ها استفاده کرد؟



مساله ۲۰-۴ چه نتیجه گیری های از هر یک از مشاهدات زیر می نمائید؟ (a) بعد از قرار گرفتن در یک محلول اسیدی، ترکیب فعال نوری $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ ، فعالیت نوری خود را از دست می دهد. (b) بعد از قرار گرفتن در محلول پتاسیم یدید، ترکیب فعال نوری $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHICH}_3$ فعالیت نوری خود را از دست می دهد. (c) آیا می توانید آزمایشاتی را برای تست نتایج خود انجام دهید؟ (بخش ۲۹-۳ را ببینید).

Optical purity**۲۵ - ۴ خلوص نوری**

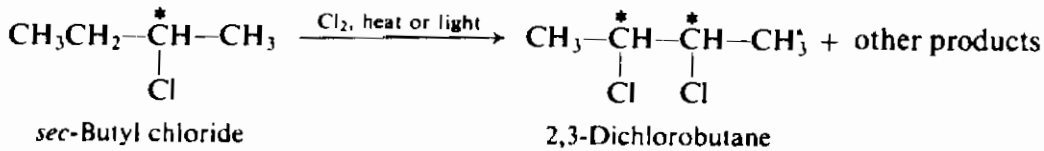
می‌توان از واکنش‌هایی که در آنها پیوندهای به مرکز کایرال شکسته نمی‌شوند استفاده کرد و یکی از مهم‌ترین انواع اطلاعات یعنی چرخش ویژه ترکیبات فعال نوری را بدست آورد. به عنوان مثال، ۲ - متیل - ۱ - بوتانول که از روغن فوژل بدست می‌آید (دارای چرخش ویژه‌ای برابر $5/90^\circ$ - است) از نظر نوری خالص می‌باشد - نظیر بسیاری از ترکیبات کایرال حاصل از منابع بیولوژیکی - به‌طور کلی شامل یک انانتیومراست و تصویر آینه‌ای آن را شامل نمی‌باشد. هنگامی که این ترکیب با هیدروژن کلرید وارد واکنش شود، ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان حاصل دارای چرخش ویژه‌ای برابر $1/67^\circ$ است. از آنجا که هیچ کدام از پیوندهای متصل به کایرال شکسته نشده‌اند، لذا هر مولکول الکل با کنفیگوراسیون III به مولکول کلرید با کنفیگوراسیون IV تبدیل می‌شود. از آنجا که الکل از نظر نوری فعال است، کلرید با چرخش ویژه $1/67^\circ$ نیز از نظر نوری خالص می‌باشد. هنگامی که چرخش ماکزیمم بدست آمد، هرکسی می‌تواند خلوص نوری یک نمونه از ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان را در هر لحظه با اندازه‌گیری چرخش ویژه بدست آورد.

چنانچه یک نمونه از کلرید دارای چرخش $5/835^\circ$ باشد که ۵% ماکزیمم است، می‌توان گفت که ۵% خلوص نوری دارد. اجزاء مخلوط شامل (+) - ایزومر و (+) - ایزومر هستند (نه) (+) - ایزومر و (-) - ایزومر (. مساله : درصد (+) - ایزومر و (-) - ایزومر در این نمونه چیست ؟

مساله ۲۱ - ۴ چرخش ویژه کلرید حاصل از واکنش ۲ - متیل - ۱ - بوتانول با چرخش ویژه $3/54^\circ$ را با هیدروژن کلرید پیش‌بینی نمایید.

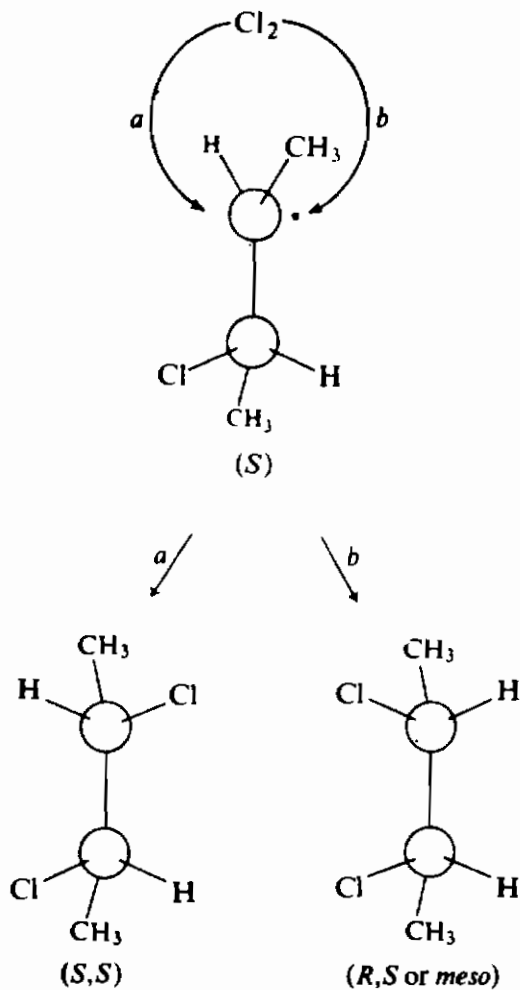
۲۶ - ۴ واکنش‌های مولکول‌های کایرال . ایجاد مرکز کایرال دوم**Reactions of chiral molecules. Generation of a second chiral center**

اجازه دهید به واکنشی که به عنوان مثال در بخش ۲۳ - ۴ به کار بردیم یعنی کلریناسیون رادیکال بوتیل کلرید نوع دوم برگردیم، ولیکن این بار توجه خود را به یکی دیگر از محصولات یعنی ۲، ۳ - دی کلرو بوتان که در آن مرکز کایرال دومی ایجاد می‌شود معطوف می‌نمائیم. دیدیم که این ترکیب (بخش ۱۸ - ۴) به صورت سه استرئوایزومر وجود دارد، مزو و یک زوج انانتیومر.



فرض کنیم که بوتیل کلرید نوع دوم (به عنوان مثال ایزومر - S) که از نظر نوری فعال است کلره شده و بوسیله تقطیر جزء به جزء ۲ ، ۳ - دی کلرو بوتان از سایر محصولات دیگر (ایزومر ۱ ، ۲ - ، ایزومر ۲ ، ۲ - و غیره) جداسازی شده است . چه استرئوایزومرهایی قابل انتظارند ؟

(شکل ۴ - ۴) مراحل واکنش را نشان می دهد . سه نکته مهم که توجیه شده اند در همه مواردی که یک مرکز کایرال دومی ایجاد می شود به کار می رود . اولین مورد این است که چون هیچ کدام از پیوندهای متصل به مرکز کایرال اولیه ، ۲ - C ، شکسته نشده ، لذا کنفیگوراسیون آن در کلیه محصولات حفظ شده است . دوم این که دو کنفیگوراسیون احتمالی اطراف مرکز کایرال جدید ، ۳ - C وجود دارند و هر دو آنها ظاهر می شوند ؛ در این حالت خاص این



شکل ۴ - ۴ ایجاد مرکز کایرال دوم ، کنفیگوراسیون دو مرکز کایرال اولیه بدون تغییر باقی مانده است . کلر از طریق (a) یا (b) حمله نموده و دی استرئومرها به میزان غیرمساوی ایجاد می شوند .

Diastereomers
Formed in unequal amounts

کنفیگوراسیون‌ها از حمله (a) و (b) از دو جهت مخالف قسمت مسطح رادیکال آزاد حاصل می‌شوند و در نتیجه محصولات دی‌استرئومری S, S و R, S (یا مزو) حاصل می‌شوند. سومین نکته این است که محصولات دی‌استرئومری به میزان غیرمساوی ایجاد می‌شوند، زیرا در این حالت حمله (a) و (b) کاملاً یکسان نیستند.

در بخش ۲۲ - ۴ دیدیم که ایجاد اولین مرکز کایرال در یک ترکیب باعث ایجاد آنانتیومرها به مقدار مساوی می‌گردند، یعنی یک مخلوط راسمیک غیرفعال نوری حاصل می‌شود. حال می‌بینیم که ایجاد یک مرکز کایرال جدید در یک ترکیب که قبلاً "فعال نوری بوده است باعث ایجاد یک محصول فعال نوری می‌شود که شامل مقادیر غیر مساوی از دی‌استرئومرها است.

فرض کنید (در واقع چنین است) که در محصولات بدست آمده از (S) - بوتیل کلرید نوع دوم، نسبت S, S به مزو به نسبت ۷۱ : ۲۹ باشد. از کلریناسیون (R) - بوتیل کلرید نوع دوم چه محصولی بدست می‌آید؟ ما محصولات (R, R) و مزو را به دست می‌آوریم و نسبت (R, R) و مزو دقیقاً همان ۷۱ : ۲۹ است. هر فاکتوری که محصول مزو را بر محصول (S, S) ارجح می‌سازد، به همان میزان محصول مزو را هم به محصول (R, R) ارجح می‌سازد.

نهایتاً "چه محصولی را از بوتیل کلرید نوع دوم راسمیک که غیرفعال نوری است انتظار داریم؟ ایزومر - (S) ایجاد محصولات (S, S) و مزو به نسبت ۷۱ : ۲۹ می‌کند؛ ایزومر - (R) ایجاد محصول (R, R) و مزو به نسبت ۷۱ : ۲۹ می‌کند. از آنجا که میزان واکنش دهنده‌های (S) و (R) - یکسان است، دوسری از محصولات نیز کاملاً "یکسان بوده و در نتیجه یک مخلوط راسمیک و مزو به نسبت ۷۱ : ۲۹ ایجاد می‌شود؛ واکنش دهنده‌های غیرفعال نوری محصولات غیرفعال نوری ایجاد می‌نمایند.

یک نکته نیاز به بحث بیشتری دارد. چرا محصولات دی‌استرئومری به مقادیر غیرمساوی ایجاد می‌شوند؟ دلیلش این است که رادیکال ۲ - کلرو - ۲ - بوتیل واسطه که در ۴ - ۴ نشان داده شده است دارای یک مرکز کایرال می‌باشد. رادیکال آزاد کایرال است و فاقد تقارن لازم برای حمله مساوی به دو سطح است. (مدلی از این رادیکال تهیه نموده و با بررسی آن از صحت مطلب مطمئن شوید).

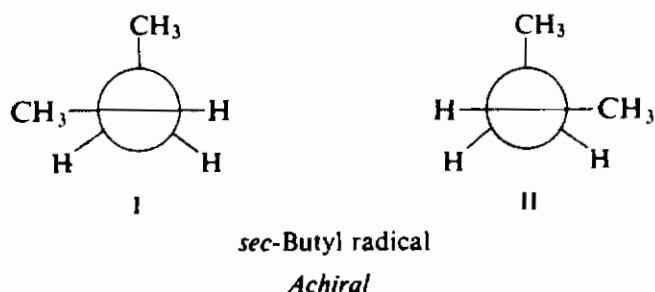
در بخش بعدی این مورد به طور مفصل‌تری مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۲۷-۴ ایجاد انانتیومرها و دی استرئومرها: نگاهی دقیق تر

Formation of enantiomers and diastereomers: a closer look

برای درک بهتر اختلاف تشکیل دی استرئومرها از تشکیل انانتیومرها، اجازه دهید تا واکنش رادیکال کایرال ۳-کلرو-۲-بوتیل را که در شکل ۴-۴ نشان داده شده است با واکنش رادیکال آکایرال بوتیل نوع دوم مقایسه نمایم.

در بخش ۲-۴ گفتیم که متصل شدن کلر به هر یک از سطوح رادیکال بوتیل نوع دوم با احتمال یکسان صورت می پذیرد. گرچه این مطلب یک حقیقت است ولی بهتر است دقیق تر بررسی شود. به عنوان مثال کنفورماسیون رادیکال آزاد I را مورد بررسی قرار می دهیم. واضح است که حمله کلر از بالا و پائین I با احتمال یکسان صورت نمی گیرد. ولیکن چرخش ۱۸۰



درجه حول پیوند ساده، I را به II تبدیل می نماید؛ این دو کنفورماسیون رادیکال آزاد با هم در حال تعادلند. این کنفورماسیونها تصاویر آینه‌ای بوده، از این رو از نظر انرژی و فراوانی یکسان هستند، هر حمله از پائین I که محصول R را حاصل نماید با حمله به پائین II برای ایجاد محصول (S) موازنه می شود.

"اتفاقی بودن حمله" که از واکنش دهنده‌های غیر کایرال، مخلوط راسمیک ایجاد می نماید صرفاً "به علت تقارن هیچ مولکول عمل کننده واحدی نیست بلکه بیشتر به علت توزیع اتفاقی چنین مولکول‌هایی بین کنفورماسیون‌های تصویر آینه‌ای است (یا در انتخاب اتفاقی بین حالت‌های واسطه تصویر آینه‌ای می باشد).

حال به واکنش رادیکال ۳-کلرو-۲-بوتیل کایرال (شکل ۴-۴) برمی گردیم. در اینجا رادیکال آزاد مورد نظر دارای مرکز کایرال بوده و در حول آن کنفیگوراسیون III را داراست. حمله بر چنین رادیکالی تصادفی نبوده زیرا کنفورماسیون‌های تصویر آینه‌ای حضور ندارند - آنها صرفاً "می توانند از رادیکال‌های آزاد (R) به وجود آیند و البته هیچ یک از این رادیکال‌ها موجود نیستند.

مساله ۲۲-۴ به سئوالات زیر در مورد تشکیل ۲، ۳- دی کلرو بوتان از (R) - بوتیل کلرید نوع دوم پاسخ دهید. (a) کنفورمسیون‌های (V و VI) رادیکال‌های واسطه‌ای را که منطبق با III و IV بالاست، رسم نمائید. (b) چه رابطه‌ای بین V و VI وجود دارد؟ (c) چگونه نسبت V:VI را با نسبت III:IV با هم مقایسه می‌کنید؟ (d) فرض کنید که جهت حمله ارجح کلر مثل مورد III و IV انجام گیرد، چه محصول استرئوایزومری از V و VI حاصل می‌شود؟ (c) انتظار دارید چه محصولی ارجح باشد؟ (f) با توجه به نسبت محصولاتی که واقعا از (S) - بوتیل کلرید نوع دوم بدست می‌آیند، نسبت محصولاتی که باید از (R) - بوتیل کلرید نوع دوم حاصل شوند، چیست؟

مساله ۲۳-۴ واکنش‌های زیر انجام شده و محصولات بوسیله تقطیر جزء به جزء و تبلور مجدد جداسازی شده‌اند. برای هر واکنش چند جزء بدست می‌آید. فرمول‌های استرئوشیمیایی ترکیب یا ترکیبات سازنده هر جزء را رسم نموده و هریک را از نظر R/S مشخص نمائید. کدام یک از اجزاء فعال نوری یا غیرفعال نوری هستند.

(a) منوکلریناسیون (R) - بوتیل کلرید نوع دوم در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

(b) منوکلریناسیون بوتیل کلرید نوع دوم راسمیک در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

(c) منوکلریناسیون ۱- کلرو-۲- متیل بوتان راسمیک در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

۲۸-۴ واکنش‌های مولکول‌های کایرال با واکنشگرهای فعال نوری. تفکیک

Reactions of chiral molecules with optically active reagents. Resolution

تاکنون در این فصل ما واکنش‌های ترکیبات کایرال را با واکنشگرهای غیرفعال نوری مورد بحث قرار داده‌ایم. حال واکنش‌های آنها را با عمل‌کننده‌های فعال نوری مورد بررسی قرار داده و در مورد یکی از مفیدترین کاربردهای آنها تفکیک یک مخلوط راسمیک یعنی، جداسازی انانتیومرها از مخلوط راسمیک بحث می‌نمائیم.

می‌دانیم (بخش ۲۲-۴) که وقتی واکنش دهنده‌های غیرفعال نوری به یک ترکیب کایرال تبدیل شوند محصول یک مخلوط راسمیک خواهد بود. می‌دانیم که انانتیومرهای سازنده مخلوط راسمیک دارای خواص فیزیکی مشابهی هستند (به جز در مورد جهت چرخش نورپلاریزه) و از این رو نمی‌توان آنها را بوسیله روش‌های معمولی از قبیل تقطیر جزء به جزء یا تبلور جداسازی نمود. با وجود این، در سرتاسر این کتاب مکررا "به آزمایشات تجربی اشاره شده است که از ترکیبات فعال نوری نظیر (+) - بوتیل الکل نوع دوم، (-) - ۲- برومو اکتان، (-) - α - فنیل اتیل کلرید، (+) - α - متیل پروپیونامید استفاده شده است. چگونه

این ترکیبات فعال نوری حاصل شده‌اند؟

بعضی از ترکیبات فعال نوری از منابع طبیعی حاصل می‌شوند، زیرا ارگانیزم‌های زنده معمولاً "فقط یک انانتیومر از یک زوج انانتیومر را ایجاد می‌نمایند. از این رو فقط (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول از تخمیرنشاسته و (+) - لاکتیک اسید، $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ، از انقباض عضلانی بدست می‌آید. فقط (-) - مالیک اسید، $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$ ، از آب میوه، و (-) - کنین از پوست درخت گنه‌گنه حاصل می‌شود. در واقع ما در سطحی با مواد فعال نوری برخورد داریم که خود ممکن است از آن آگاه نباشیم. ما از نان و گوشت فعال نوری تغذیه می‌کنیم، خانه‌هایی که در آنها زندگی می‌کنیم، لباس‌هایی که می‌پوشیم و کتاب‌هایی که می‌خوانیم همگی از سلولز فعال نوری ساخته شده‌اند. پروتئین‌ها که سازنده عضلات و سایر بافت‌های ما هستند، گلیکوژنی که در کبد و در خون ما وجود دارد، آنزیم‌ها و هورمون‌هایی که باعث رشد و تنظیم اعمال بدن ما هستند - همگی فعال نوری می‌باشند. ترکیباتی که در طبیعت وجود دارند، فعالیت نوری دارند زیرا آنزیم‌هایی که باعث تشکیل آنها می‌گردند - و غالباً مواد اولیه سازنده آنها - از نظر نوری فعال هستند. این که چرا آنزیم‌ها خود فعال نوری هستند، صرفاً "فرضیه‌ای بیش نیست.

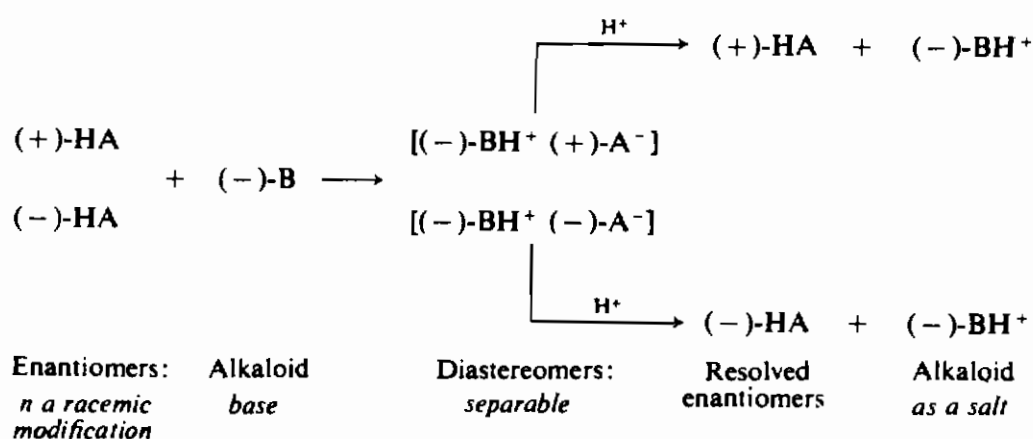
آمینواسیدها که واحدهای سازنده پروتئین‌ها هستند، حضورشان به میزان ناچیز در سنگ‌های آسمانی گزارش شده است. بخشی از شواهد مربوط به وجود آمینواسیدها در سنگ‌های آسمانی بوسیله سیریل پوناامپروما^۱ (از دانشگاه مریلند) گزارش شده است و مبداء آنها واقعاً آسمانی است زیرا از نظر نوری غیرفعالند - در حالی که نمونه‌های زمینی که همراه با مواد حاصل از منابع بیولوژیکی هستند از نظر نوری فعال می‌باشند.

از این ترکیبات که به طور طبیعی یافت می‌شوند می‌توان ترکیبات فعال نوری دیگر را تهیه نمود. به عنوان مثال، قبلاً "مشاهده شد که به چه صورت می‌توان (-) - ۲ - متیل - ۱ - بوتانول را بدون این که تغییری در کنفیگوراسیون ایجاد شود به کلرید یا اسید مربوطه تبدیل نمود (بخش ۲۴ - ۴)؛ این ترکیبات فعال نوری به نوبه خود می‌توانند به بسیاری از ترکیبات دیگر تبدیل شوند.

اغلب ترکیبات فعال نوری از طریق تفکیک مخلوط راسمیک بدست می‌آیند، به عبارت دیگر از جداسازی مخلوط راسمیک به انانتیومرهایش حاصل می‌گردند. این چنین تفکیک‌هایی غالباً با استفاده از واکنشگرهای فعال نوری انجام می‌شوند؛ این واکنشگرها معمولاً "از منابع طبیعی بدست می‌آیند.

بیشتر تفکیک‌ها از طریق واکنش بازهای آلی با اسیدهای آلی و ایجاد نمک‌های مربوطه انجام می‌شود. به عنوان مثال فرض کنید که اسید راسمیک، $\text{HA}-(+)$ را تهیه کرده‌ایم. امروزه، بازهای بسیار پیچیده‌ای به نام *آلکالوئیدها* (یعنی شبه قلیا) از گیاهان مختلفی استخراج شده‌اند که از جمله می‌توان کوکائین، مرفین، استریکنین و کینین را نام برد. بیشتر آلکالوئیدهای بدست آمده از گیاهان صرفاً "حاوی یک انانتیومر بوده و از این رو از نظر نوری فعال هستند. حال یکی از این بازهای فعال نوری را که چپ‌براست، $\text{B}-(+)$ را در نظر گرفته و آن را با مخلوط راسمیک $\text{HA}-(+)$ مخلوط می‌نماییم. اسید به صورت دو کنفیگوراسیون وجود دارد؛ در نتیجه بلورهایی از دو نمک متفاوت تشکیل می‌گردد، $[(-)\text{-BH}^+ (+)\text{-A}^-]$ و $[(-)\text{-BH}^+ (-)\text{-A}^-]$.

این دو نمک چه رابطه‌ای با هم دارند؟ از آنجا که قسمت اسیدی آنها را نمی‌توان برهم منطبق نمود لذا برهم قابل انطباق نیستند. از آنجا که قسمت بازی آنها تصویری آینه‌ای نیستند لذا تصویر آینه‌ای یکدیگر نمی‌باشند. نمک‌ها استرئوایزومرهایی هستند که انانتیومر نبوده و در نتیجه دی‌آسترئومرنند.



البته این نمک‌های دی‌آسترئومری دارای خواص فیزیکی متفاوت و از جمله انحلال متفاوت در یک حلال هستند. از این رو می‌توان آنها را بوسیله عمل تبلور نوبتی از هم جدا نمود. پس از جداسازی دو نمک، اسید فعال نوری را می‌توان از هر یک از دو نمک با افزایش اسید معدنی قوی که جانشین اسید آلی ضعیف می‌گردد، بدست آورد. چنانچه نمک با دقت به وسیله تبلورهای مکرر، خالص گردد تا این که تمامی دی‌آسترئومر خارج شود، اسید بدست آمده نیز از نظر نوری خالص خواهد بود. از آلکالوئیدهای $(-)$ - بروسین، $(-)$ - کینین $(-)$ - استریکنین و $(+)$ - سینکونین می‌توان برای تفکیک استفاده نمود.

برای تفکیک بازهای آلی عمل عکس انجام می‌گیرد: به عنوان مثال، از بعضی از اسیدهای فعال نوری از قبیل $(-)$ - مالیک اسید که به‌طور طبیعی یافت می‌شوند می‌توان استفاده نمود.

همان طور که خواهیم دید تفکیک الکل‌ها که اهمیت خاصی در سنتز دارد مسائل خاصی را هم ایجاد می‌کند. از آنجا که الکل‌ها نه به اندازه کافی اسیدی‌اند و نه به اندازه کافی بازی، نمی‌توان آنها را مستقیماً "بوسیله تشکیل نمک تفکیک نمود". با وجود این می‌توان با استفاده از اصلاحی در روش ذکر شده، تفکیک را انجام داد: یک "دستگیره" اسیدی به آنها متصل می‌شود تا تشکیل نمک‌ها را تسهیل کند و هنگامی که دیگر به آن احتیاجی نباشد می‌توان آن را از مولکول جدا نمود.

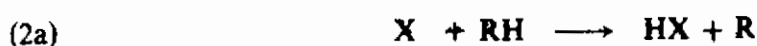
ترکیباتی غیر از بازها یا اسیدهای آلی و یا الکل‌ها را نیز می‌توان تفکیک نمود. گرچه شیمی خاص آنها ممکن است با شیمی تشکیل نمک که در بالا ذکر شد متفاوت باشد ولیکن اصل یکی است، یعنی: یک مخلوط را سمیک بوسیله یک واکنشگر فعال نوری به مخلوطی از دی‌استرئومرها تبدیل می‌شود که سپس می‌تواند جدا سازی شود.

۲۹ - ۴ واکنش‌های مولکول‌های کایرال . مکانیسم رادیکالی آزاد کلریناسیون

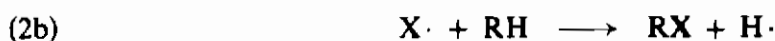
Reactions of chiral molecules. Mechanism of free-radical chlorination

تاکنون فقط واکنش‌هایی از مولکول‌های کایرال را مورد مطالعه قرار داده‌ایم که در آنها پیوندهای به مرکز کایرال شکسته نمی‌شوند. استرئوشیمی واکنش‌هایی که در آنها پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته می‌شود چگونه است؟ جواب آن است که: بستگی به مکانیسم واکنش دارد؛ بدین علت اغلب استرئوشیمی می‌تواند اطلاعاتی در مورد واکنشی دهد که ما نمی‌توانیم آن اطلاعات را از جای دیگری بدست آوریم.

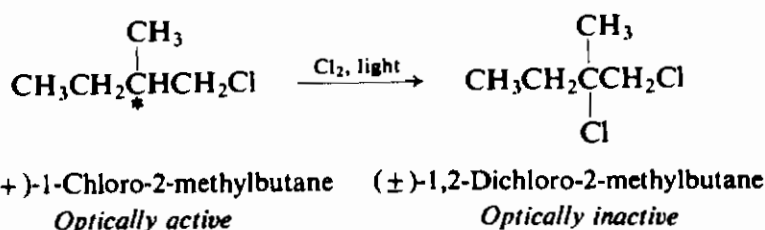
به عنوان مثال، استرئوشیمی در تأیید مکانیسمی که اساس بحث ما در مورد هالوژناسیون آلکن‌ها بود (فصل ۳) نقش مهمی را ایفا کرد. مراحل انتشار - زنجیر در این مکانیسم به قرار زیراند:



تا سال ۱۹۴۰ شواهد موجود با مراحل زیر نیز سازگاری داشت:

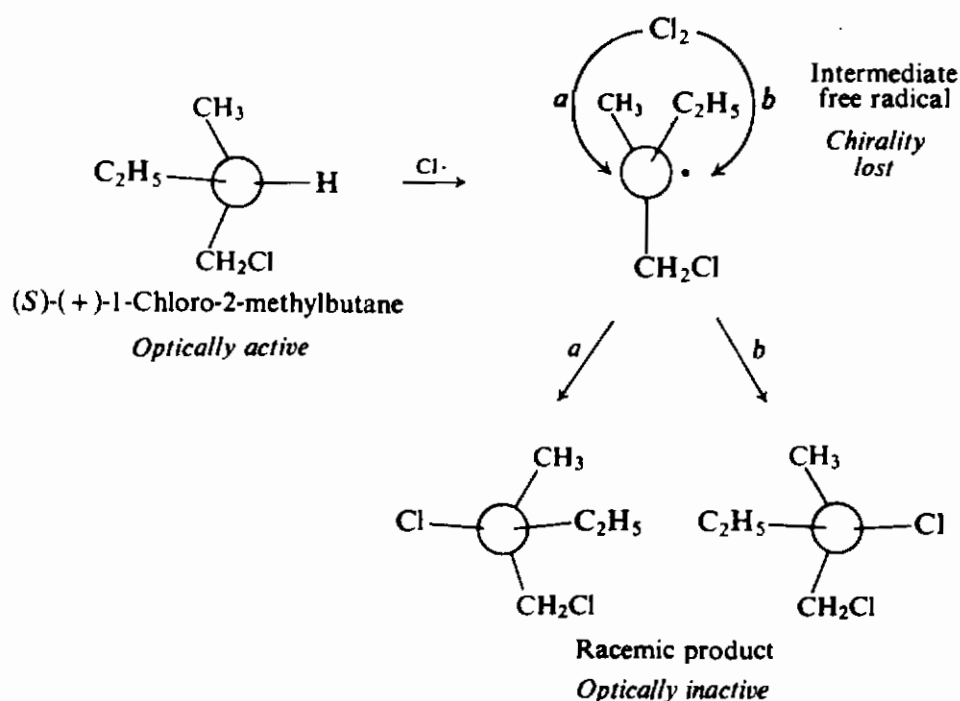


برای متمایز نمودن این دو مکانیسم، اچ.سی. براون^۱، ام.اس. کاراش^۲ و تی.اچ. چائو^۳، در دانشگاه شیکاگو، هالوژناسیون فتوشیمیایی ترکیب فعال نوری (S) - (+) - ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان را مورد مطالعه قرار دادند. البته محصولات ایزومری مختلفی بر اثر حمله به مواضع مختلف در ملکول ایجاد شدند (مساله: این ایزومرها چه بودند؟) آنها توجه خود را به یکی از محصولات، یعنی ۱، ۲ - دی کلرو - ۲ - متیل بوتان معطوف داشتند که بر اثر جایگزینی در مرکز کایرال (C-2) ایجاد می‌شد.



آنها آزمایش را بر اساس زیر طرح‌ریزی کردند. اختلاف دو مکانیسم ناشی از وجود یا عدم وجود رادیکال آزاد آلکیل به عنوان واسطه است. آنها محتمل‌ترین ساختمان برای چنین

رادیکال
وراد
است،
همراه



شکل ۵ - ۴ را سمی‌زاسیون از طریق تشکیل رادیکال آزاد، کلر به هر دو سطح رادیکال آزاد از طریق (a) و (b) متصل شده و به مقادیر مساوی از انانتیومرها تشکیل می‌گردد.

آنها برای مکانیسمی متناوب، که در آن کلر به مولکول متصل شده و جایگزین هیدروژن می شود نتوانستند پیشنهادی ارائه کنند، به جز این که بگویند ایجاد یک محصول غیرفعال نوری بسیار غیرمحمتمل است؛ مطمئناً "دلیلی وجود نداشت تا تصور شود که حمله از قسمت عقب (در جهت مخالف هیدروژن) با حمله از قسمت جلو دقیقاً یکسان است. (در جایجایی یونی حمله معمولاً از قسمت عقب صورت می گیرد).

آنها بوسیله تقطیر جزء به جزء دقیق، ۱، ۲ - دی کلرو - ۲ - متیل بوتان را از مخلوط راسمیک جدا نموده و ملاحظه نمودند که از نظر نوری غیرفعال است. از این دانسته، آنها نتیجه گیری کردند که مکانیسم شامل رادیکال های آزاد، (2a) و (3a) مکانیسم صحیح است. این مکانیسم امروزه بدون هیچ ابهامی پذیرفته شده است؛ در بخش ۲۱ - ۲ دیدیم که چگونه قدرت نسبی پیوندهای هیدروژن - کلرو کربن - کلر جهت انجام واکنش را بدین سمت سوق می دهد. امروزه، کار براون، کاراش و چائو اغلب به عنوان یک دلیل تجربی در نحوه استفاده از استرئوشیمیایی رادیکال های آزاد مورد استفاده قرار می گیرد، به این صورت که اهمیت اولیه این کار درست برعکس شود.

می بینیم که چگونه استرئوشیمی می تواند به صورت یک آلت بسیار قوی در مورد نحوه انجام واکنش های شیمیایی مورد استفاده یک شیمیدان آلی قرار گیرد.

مساله ۲۴ - ۴ کاربالا ثابت نمی کند که رادیکال های آزاد مسطح هستند. راسمیزاسیون با چه ساختمان های دیگری از رادیکال های آزاد مطابقت دارد؟ توضیح دهید (راهنمایی: بخش ۲۲ - ۲ را ببینید).

مساله ۲۵ - ۴ بر روی هم، کلریناسیون رادیکال آزاد (S) - (+) - ۱ - کلرو - ۲ - متیل بوتان شش جزء با فرمول $C_5H_{10}Cl_2$ را ایجاد می نماید. چهار جزء از نظر نوری فعال و دو جزء غیرفعال هستند. فرمول های ساختمانی اجزاء هر گروه را رسم نمائید. در هر مورد، فعالیت نوری و عدم فعالیت نوری را به طور مشروح توجیه کنید.

مسائل

۱- معانی اصطلاحات زیر چیست؟

(a)	فعالیت نوری	(k)	ترکیب مزو
(b)	راست بر	(l)	مخلوط راسمیک
(c)	چپ بر	(m)	کنفیگوراسیون
(d)	چرخش ویژه	(n)	کنفورماسیون‌ها
(e)	کایرالیت	(o)	R
(f)	مولکول کایرال	(p)	S
(g)	مرکز کایرال	(q)	+
(h)	قابل انطباق	(r)	-
(i)	انانتیومرها	(s)	ایزومرهای کنفیگوراسیونی
(j)	دی آسترئومرها	(t)	ایزومرهای کنفورماسیونی

۲- (a) شرط لازم و کافی برای انانتیومری چیست؟ (b) شرط لازم ولی نه کافی برای فعالیت نوری چیست؟ (c) چه شرائطی برای مشاهده فعالیت نوری لازم است؟ (d) چگونه می‌توان از روی فرمول گفت که یک ترکیب می‌تواند به صورت انانتیومر وجود داشته باشد یا خیر؟ (e) چه محدودیت‌هایی، اگر وجود داشته باشند، را بایستی برای استفاده از فرمول‌های سطح در (d) اعمال نمود؟ در مورد استفاده از مدل‌ها در (d) چگونه؟ به طور دقیق چگونه می‌توان تصمیم گرفت که آیا یک مولکول بایستی به صورت R یا S مشخص شود؟

۳- فرم‌های راست‌بر و چپ‌بر بوتیل الکل نوع دوم، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ ، را با در نظر گرفتن موارد زیر مقایسه نمایید:

(a)	نقطه جوش	(g)	سرعت واکنش با HBr
(b)	نقطه ذوب	(h)	طیف مادون قرمز
(c)	وزن مخصوص	(i)	طیف NMR
(d)	چرخش ویژه	(j)	جذب بر روی آلومینا
(e)	ضریب شکست	(k)	زمان نگهداری در گاز کروماتوگرافی
(f)	حلالیت در ۱۰۰ g آب	(l)	مشخص نمودن به صورت R یا S

۴- کدام یک از اجسام زیر کایرالند؟

(a) میخ ، پیچ ، قیچی ، چاقو ، قرقره نخ ؛

- (b) دستکش ، کفش ، جوراب ، پولیور ، ژاکت ، شال گردن ؛
 (c) مکعب ، توپ لاستیکی ، هرم ، مارپیچ (فصل ۳۰) مارپیچ دوگانه - (فصل ۳۱)
 (d) توپ بستکیال ، توپ فوتبال ، راکت تنیس ، چوب گلف ، چوب بیس بال ، قنناق
 تیانچه ، قنناق تفنگ ؛

(e) دست شما ، پای شما ، گوش شما ، بینی شما ، خودتان ؛
 ۵ - با فرض این که هر دو دست شما دارای یک قدرت و مهارت باشد ، کدام یک از اعمال
 زیر را می‌توانید با سرعت و تاثیر یکسان انجام دهید ؟

- (a) پیچیدن یک پیچ ، اره کردن یک تخته ، ایجاد نمودن یک سوراخ
 (b) باز نمودن یک در ، باز کردن یک بطری شیر ، باز کردن در ظرف قهوه ، باز نمودن آب
 گرم .

(c) امضاء نمودن اسمتان ، تراشیدن یک مداد ، پرتاب یک توپ ، دست دادن بادست راست
 دیگری ، مراجعه به صفحه

۶ - آنانتیومرهای ، اگر وجود داشته باشند ، ترکیبات زیر را رسم نمود ، و آنها را با R
 یا S مشخص نمائید :
 (a) ۳ - بروموهگزان

(b) ۳ - کلرو - ۳ - متیل پنتان
 (e) ۳ - کلرو - ۵،۲،۲ - تری متیل
 هگزان

(c) ۲،۱ - دی برومو - ۲ - متیل بوتان
 (f) ۱ - دوتریو - ۱ - کلرو بوتان ،
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHDCl}$

۷ - (a) الکان کایرال با کمترین وزن مولکولی چیست ؟ فرمول‌های استرئوشیمیایی ،
 آنانتیومرها را رسم نموده و هر کدام را با R یا S مشخص نمائید . (b) آیا الکان دیگری
 با وزن مولکولی مشابه که کایرال باشد نیز وجود دارد ؟ اگر وجود دارد ، ساختمان و نام آن را
 داده و آنانتیومرهای آنها را به صورت R یا S مشخص نمائید .

۸ - فرمول‌های استرئوشیمیایی همه استرئوایزومرهای ترکیبات زیر را بنویسید . زوج
 آنانتیومرها و ترکیبات مزو را مشخص کنید . بگوئید کدام ایزومر ، چنانچه از سایر استرئوایزومرها
 جداسازی شود ، فعال نوری است . ایزومرهای هر مجموعه را با R یا S مشخص کنید .

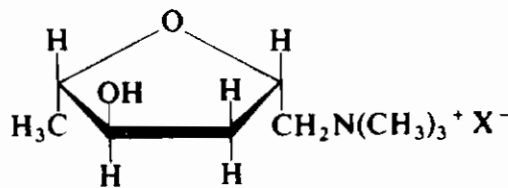
- (a) $\text{CH}_3\text{CHBrCHOHCH}_3$
 (b) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_2\text{Br}$
 (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOHCH}_3$
 (f) $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OH}$
 (g) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$
 (h) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCl} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CHCl} \end{array}$ (Make models.)
 (i) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCl} \\ | \quad | \\ \text{CHCl}-\text{CH}_2 \end{array}$

- (j) متیل اتیل n - پروپیل n - بوتیل آمونیوم کلرید ، $(RR'R''N)^+Cl$ (بخش ۱۲ - ۱ را ببینید) .
- (k) متیل اتیل n - پروپیل - بوتیل نوع دوم آمونیوم کلرید .
- ۹ - (a) در یک بررسی از کلریناسیون پروپان ، چهار ترکیب (A , B , C و D) با فرمول $C_3H_6Cl_2$ ایزوله شده اند . ساختمان آنها چیست ؟
- (b) هر کدام متحمل کلریناسیون بیشتر شده و تعداد محصولات تری کلرو ($C_3H_5Cl_3$) حاصل از هر یک بوسیله گاز کروماتوگرافی تعیین شده است . A یک محصول کلرو ، B دو محصول کلرو ، C و D هر کدام سه محصول ایجاد نمودند . ساختمان های A ، B ، C و D چیست ؟
- (c) بوسیله یک روش سنتزی دیگر ، ترکیب C به صورت فعال نوری حاصل شد . حال ساختمان C و D چیست ؟
- (d) هنگامی که c فعال نوری کلره شد ، یکی از تری کلرو پروپان های ایجاد شده (E) فعال نوری بود و دو ترکیب دیگر غیرفعال نوری بودند . ساختمان E چیست ؟ ساختمان دو ترکیب دیگر چه هستند ؟
- ۱۰ - ایزومرهای کنفیگوراسیونی ، اگر وجود داشته باشند ، ترکیبات : $(a) CH_2Br , CH_2Cl$ ؛ $(b) CH_3CHBrCH_2Cl$ را رسم نمائید . (c) برای ساختمان های (a) و (b) همه کنفورمرها را رسم کنید . جفت انانتیومرهای کنفورماسیونی را مشخص کنید .
- ۱۱ - کنفورمر پایدارتر n - پروپیل کلرید ، $CH_3CH_2-CH_2Cl$ ، فرم گوش است . این مطلب چه چیز را درباره اندرکنش بین $-Cl$ و CH_3 نشان می دهد ؟ چگونه این اندرکنش را توجیه می کنید ؟ (راهنمایی : بخش ۱۹ - ۱ را ببینید) .
- ۱۲ - (a) ممان دوقطبی کنفورماسیون آنتی ۱ ، ۲ - دی کلرواتان CH_2Cl-CH_2Cl ، چقدر بایستی باشد ؟ (b) در 32° ، در فاز گازی ممان دو قطبی اندازه گیری شده برای ۱ ، ۲ - دی کلرواتان D ۱/۱۲ است . این حقیقت واحد چه چیزی درباره ساختار کنفورماسیونی ترکیب به شما می گوید ؟ (c) ممان دوقطبی مخلوطی از X و Y بوسیله رابطه زیر بیان می شود

$$\mu^2 = N_x \mu_x^2 + N_y \mu_y^2$$

که N کسر مولی هر نوع مولکولی است . از ممان های پیوندی تخمین زده شده است که کنفورماسیون گوش ۱ ، ۲ - دی کلرواتان بایستی دارای ممان دوقطبی در حدود D ۳/۲ باشد . کنفورماسیون ۱ ، ۲ - دی کلرواتان را در 32° در فاز گازی حساب کنید .

۱۳ - در فوریه ۱۹۲۹، در یک کلبه دور افتاده در دون شایر^۱، جورج هاریسون^۲، یک قارچ‌شناس آماتور میان‌سال، پس از خوردن خورش قارچی که از کلاهدک قارچ (*Amanita rubescens*)، جمع‌آوری شده از بیشه مجاور تهیه کرده بود، دارفانی را وداع گفت. علت مرگ: مسمومیت با موسکارین، الکلونئید موجود در آمانیت سمی (*Amanita muscaria*) .



موسکارین
الکلونئید موجود در
قارچ آمانتیا موسکاریا

شما عالیجناب جیمز لوبوک^۳ تجزیه‌گر پلیس هستید و برای کمک به حل مسأله مشخصی که در این بررسی مفید است، از شما تقاضای کمک شده است، که آیا (a) آمانیتا موسکاریای مهلک، به طور اتفاقی با آمانتیا روبسنس بی خطر مخلوط شده است یا (b) مقدارکننده‌ای از موسکارین سنتز شده (ربوده شده از آزمایشگاههای لندن) عمداً به داخل ظرف خورش ریخته شده است. شاید بوسیله معشوق خانم زیبای هاریسون .

شما محلولی از موسکارین که از باقیمانده خورش جدا کرده‌اید، یک آزمایشگاه مجهز (برای سال ۱۹۲۹) و ده دقیقه وقت دارید. بگوئید برای پاسخ قطعی به این سؤال چه می‌توانید انجام دهید؟ آیا آمانیت سمی در سوپ آقای هاریسون بوده است یا آشپز دومی، عمداً و از روی کینه و با نقشه قبلی سوپ را مسموم نموده است؟

۱۴ - هر یک از واکنش‌های زیر انجام شده و محصولات به وسیله تقطیر جزء به جزء دقیق یا تبلور جداسازی شده‌اند. بگوئید چند جزء برای هر واکنش جمع‌آوری می‌شود؟ فرمول‌های استرئوشیمیایی ترکیب یا ترکیبات موجود در هر جزء را بنویسید و R/S هر یک را مشخص کنید. بگوئید هر جزء، پس از جمع‌آوری، فعالیت نوری یا عدم فعالیت نوری از خود نشان می‌دهد؟

۱- Devonshire,

۲- George Harrison

۳- Sir James Lubbock,

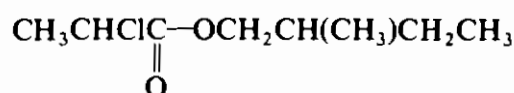
- (a) *n*-pentane + Cl₂ (300°) → C₅H₁₁Cl;
 (b) 1-chloropentane + Cl₂ (300°) → C₅H₁₀Cl₂;
 (c) (*S*)-2-chloropentane + Cl₂ (300°) → C₅H₁₀Cl₂;
 (d) (*R*)-2-chloro-2,3-dimethylpentane + Cl₂ (300°) → C₇H₁₄Cl₂;
 (e) *meso*-HOCH₂CHOHCHOHCH₂OH + HNO₃ → HOCH₂CHOHCHOHCOOH;
 (f) (*S*)-3-chloro-1-butene + HCl → 2,3-dichloro-2-methylbutane;
 (g) racemic C₆H₅COCHOHC₆H₅ + H₂/Ni, catalyst → C₆H₅CHOHCHOHC₆H₅.

۱۵ - کنفیگوراسیون مطلق و طرحهای *R/S* ترکیبات E-K را مشخص کنید.

- (a) (*R*)-HOCH₂CHOHCH=CH₂ + cold alkaline KMnO₄ → E (optically active) + F (optically inactive); E and F are HOCH₂CHOHCHOHCH₂OH;
 (b) (*S*)-1-chloro-2-methylbutane + Li, then + CuI → G;
 (c) G + (*S*)-1-chloro-2-methylbutane → H;
 (d) (*R,R*)-HOCH₂CHOHCHOHCH₂OH + HBr → I (HOCH₂CHOHCHOHCH₂Br);
 (e) (*R*)-3-methyl-2-ethyl-1-pentene (CH₃CH₂CH(CH₃)C(C₂H₅)=CH₂) + H₂/Ni → J (optically active) + K (optically inactive); both J and K are C₈H₁₈.

۱۶ - مقدار اضافی از اسید راسمیک CH₃CHClCOOH با (*S*) - ۲ - متیل - ۱ -

بوتانول وارد واکنش شده و استر زیر حاصل می‌گردد،



مخلوط واکنش به دقت تقطیر می‌شود. سه جزء به دست می‌آید که هر کدام فعال نوری هستند. فرمول‌های استرئوشیمیایی ترکیب یا ترکیبات تشکیل دهنده هر جزء را رسم کنید.

ترکیبات آلیسیکلیک

سیکلوآلکانها

۱ - ۵ ترکیبات زنجیری بازو حلقوی Open-chain and cyclic compounds

در ترکیباتی که تا کتون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ، اتمهای کربن به یکدیگر متصل شده و تشکیل زنجیر می‌دهند ، اینها ترکیبات زنجیری - باز نامیده می‌شوند . بهر حال در بسیاری از ترکیبات ، اتمهای کربن به نحوی آرایش یافته‌اند که ایجاد حلقه می‌نمایند ، این ترکیبات به ترکیبات حلقوی موسومند .

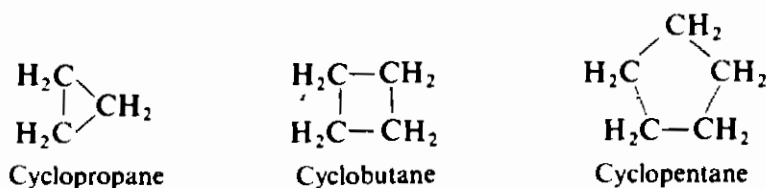
در این فصل هیدروکربنهای آلیسیکلیک (ترکیبات حلقوی آلیفاتیک) مورد بررسی قرار می‌گیرند . با مقدار زیادی از شیمی سیکلوآلکانها آشنایی داریم ، زیرا اساساً شیمی آنها شبیه شیمی آلکانهای زنجیری باز است . ولیکن طبیعت حلقوی بعضی از آنها باعث ایجاد خواص بسیار ویژه‌ای در آنها می‌شود . به علت این خواص ویژه است که به قول پروفیسور لوید فرگوسن از کالج ایالتی کالیفرنیا در لوس آنجلس این قسمت از شیمی در سالهای اخیر " یک زمین‌بازی برای شیمیدانهای آلی است " . ما توجه خود را به بعضی از این خواص ویژه معطوف می‌کنیم .

جدول ۱ - ۵ سیکلوآلکانها

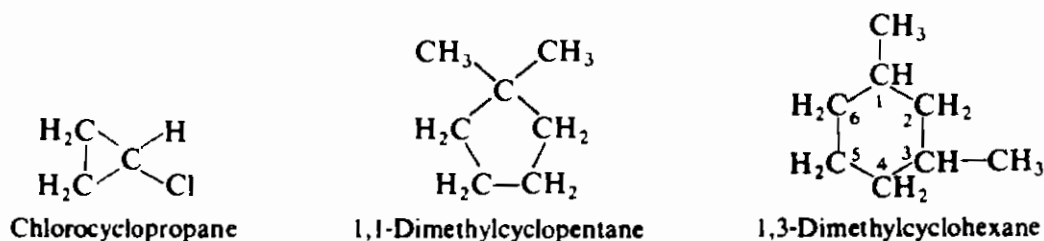
Name	M.p., °C	B.p., °C	Density (at 20°C)
Cyclopropane	-127	- 33	
Cyclobutane	- 80	13	
Cyclopentane	- 94	49	0.746
Cyclohexane	6.5	81	.778
Cycloheptane	- 12	118	.810
Cyclooctane	14	149	.830
Methylcyclopentane	-142	72	.749
cis-1,2-Dimethylcyclopentane	- 62	99	.772
trans-1,2-Dimethylcyclopentane	-120	92	.750
Methylcyclohexane	-126	100	.769

۲-۵ نامگذاری

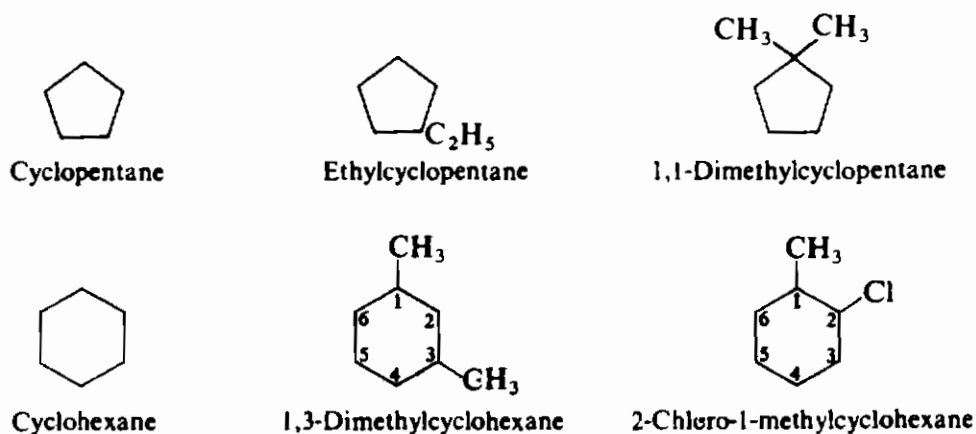
سیکلوآلکانها با افزایش پیشوند سیکلو **cyclo** نام آلکان باز زنجیر مربوطه با همان تعداد کربن در حلقه نامگذاری می‌شوند .
برای مثال :



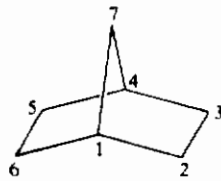
استخلافات بر روی حلقه از قبیل گروههای آلکیل و هالوژنها ، نامگذاری شده و موضع آنها به وسیله شماره مشخص می‌شود . ما یک کربن خاص را به عنوان کربن شماره ۱ انتخاب نموده در جهت عقربه‌ها با خلاف جهت عقربه‌های ساعت کربنهای دیگر حلقه را شماره گذاری می‌نماییم . این عمل را به طریقی انجام می‌دهیم که حداقل ترکیب شماره دست آید .
به عنوان مثال :



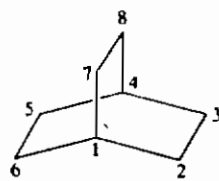
برای سهولت ، حلقه‌های آلیفاتیک اغلب به وسیله شکلهای هندسی ساده نشان داده می‌شوند : یک سه‌گوش برای سیکلوپروپان ، یک مربع برای سیکلوبوتان ، یک پنج‌وجهی برای سیکلوپنتان ، یک شش‌وجهی برای سیکلوهگزان و غیره ، واضح است که دو هیدروژن در هر گوشه از شکل قرار دارد مگر اینکه بعضی از گروههای دیگر مشخص شده باشند . برای مثال :



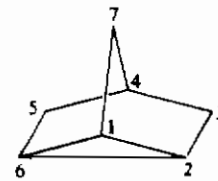
ترکیبات پلیسیکلیک شامل دو یا چند حلقه هستند که دو یا چند اتم کربن در آنها مشترک است. می‌توانیم سیستم نامگذاری را بوسیله نوربورنان که نام سیستماتیک آن بیسیکلو (۱-۲-۲) هپتان است نشان دهیم: (a) هپتان، بدین علت که جمعاً "مولکول شامل هفت اتم کربن است"، (b) بیسیکلو، زیرا شامل دو حلقه است، یعنی، در اثر شکستن دو پیوند کربن-کربن یک ترکیب زنجیری - باز حاصل می‌شود؛ (c) (۱-۲-۲)، زیرا تعداد کربنهای بین سه پل (کربنهای مشترک) دو (C-2 و C-3)، دو (C-5 و C-6) و یک (C-7) است.



Bicyclo[2.2.1]heptane
Norbornane

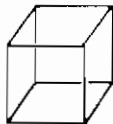


Bicyclo[2.2.2]octane

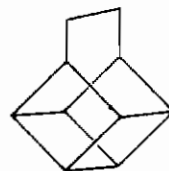


Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane
Nortricyclene

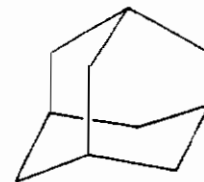
ترکیبات پلیسیکلیک در انواع شکلهای عجیب و جالب ساخته شده‌اند و خواص آنها بعد غیرمنتظره‌ای را در شیمی آلی ارائه می‌دهد. بیشتر کارهای تحقیقاتی در این زمینه تلاشی است برای پاسخ دادن به این سؤال که آیا می‌توان چنین ترکیباتی را ساخت؟



Cubane

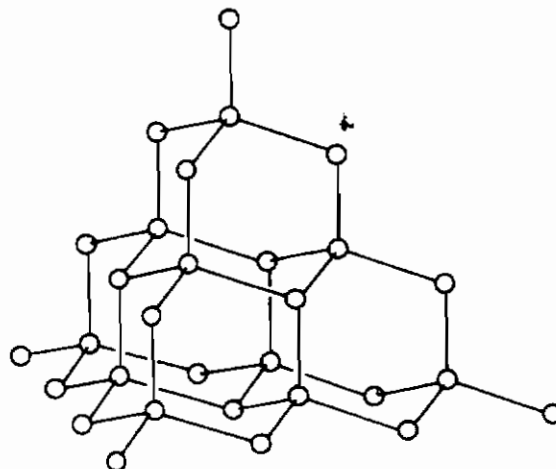


Basketane



Adamantane

سیستم نهائی پلیسیکلیک آلیفاتیک الماس است که البته ابداعاً یک هیدروکربن نبوده بلکه یکی از فرمهای آلوتروپی عنصر کربن است. در الماس هر اتم کربن به چهار اتم کربن دیگر بوسیله



Diamond

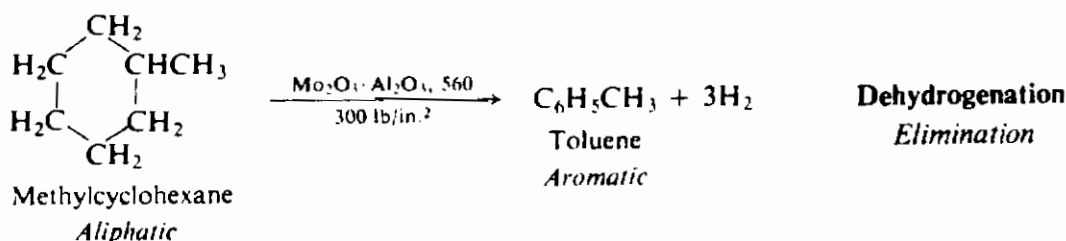
پیوندهای چهاروجهی با طول معمول پیوند ساده، $1/54 \text{ \AA}$ متصل است (به سیکلوهگزان‌های
صندلی شکل توجه نمایند، بخش ۱۱-۵).

Industrial source

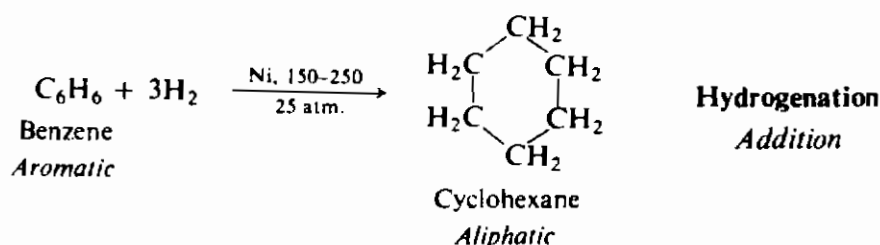
۳-۵ منبع صنعتی

قبلاً ذکر کردیم (بخش ۱۳-۳) نفت بعضی از مناطق (بویژه نفت کالیفرنیا) از نظر داشتن سیکلوآلکانها که در صنعت نفت به عنوان نفتن معروفند غنی است. در میان سیکلو-آلکانها، سیکلوهگزان، متیل سیکلوهگزان، متیل سیکلوپنتان و ۱،۲-دی متیل سیکلوپنتان موجود است.

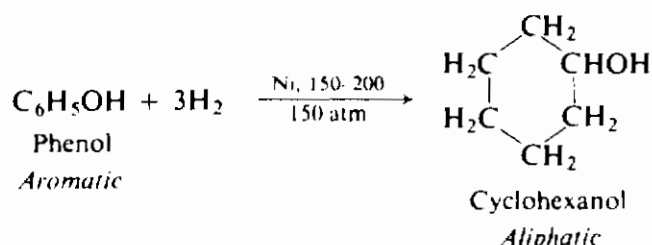
این سیکلوآلکانها به وسیله اصلاح کاتالیتیکی به هیدروکربنهای آروماتیک تبدیل می‌شوند و از این رو یکی از منابع اصلی این ترکیبات مهم بشمار می‌آیند (بخش ۱۵-۱۶). این واکنش با حذف هیدروژن از ملکولها همراه است. به عنوان مثال:



همان طور که حذف هیدروژن از ترکیب حلقوی آلیفاتیک منجر به تشکیل ترکیبات آروماتیک می‌شود، افزایش هیدروژن به ترکیبات آروماتیک باعث ایجاد ترکیبات آلیفاتیک، بخصوص مشتقات سیکلوهگزان می‌شود. یک مثال مهم در این مورد، هیدروژناسیون بنزن برای ایجاد سیکلوهگزان خالص است. به عنوان مثال:



همان طور که ممکن است انتظار داشته باشیم، هیدروژناسیون بنزنهای استخلاف شده باعث ایجاد سیکلوهگزانهای استخلاف شده می‌شود. به عنوان مثال:



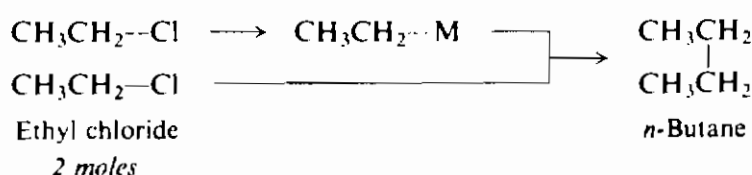
از سیکلوهگزانول تعداد زیادی از ترکیبات حلقوی دیگر، شامل یک حلقه سه‌عضوی ساخته می‌شود.

Preparation

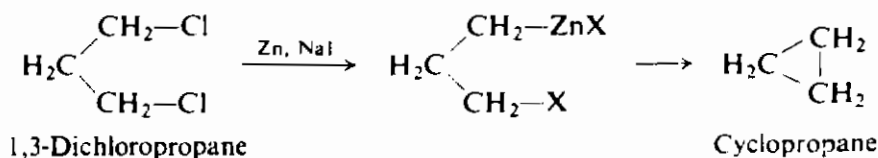
۴-۵ تهیه

تهیه ترکیبات آلیسیکلیک از سایر ترکیبات آلیفاتیک عموماً شامل دو مرحله است: (a) تبدیل ترکیب یا بعضی از ترکیبات زنجیری باز به ترکیب حلقوی، طی فرآیندی که به حلقوی‌شدن موسوم است. (b) تبدیل یک ترکیب حلقوی به ترکیب حلقوی مورد نظر: به عنوان مثال، تبدیل یک الکل حلقوی به یک آلکیل هالید حلقوی یا یک آلکن حلقوی به یک آلکان حلقوی.

اغلب ترکیبات حلقوی با بکارگیری یک روش استاندارد تهیه شدند تا صرفاً "بستن یک حلقه". به عنوان مثال، دیدیم (بخش ۱۷-۳) که گروه‌های آلکیل دوآلکیل هالید می‌توانند از طریق تبدیل هالید به ترکیب آلی فلزی (لیتیم دی‌آلکیل مس) با یکدیگر زوج شوند.



از همین روش در مورد یک دی‌هالید نیز می‌توان استفاده کرد که در نتیجه دوگروه آلکیل که بخشی از یک مولکول واحد هستند با هم جفت می‌شوند.



در این مورد، روی، این عمل را به خوبی انجام می‌دهد. گرچه این روش خاص فقط در تهیه سیکلوپروپان قابل کاربرد است ولیکن نشان‌دهنده تکنیک مهمی است: تحت چنین شرایطی

بجای یک واکنش بین مولکولی (بین مولکولها) یک واکنش درون مولکولی (در یک مولکول) اتفاق می افتد. همان طور که می توان دید، این واکنش شامل بستن دو انتهای یک مولکول دو عاملی است.

هیدروکربنهای آلیسیکلیک از سایر ترکیبات حلقوی (به عنوان مثال هالیدها یا الکلها) به وسیله همان روشهایی که برای تهیه هیدروکربنهای زنجیری باز از سایر ترکیبات زنجیریاز استفاده شده اند، ساخته می شوند.

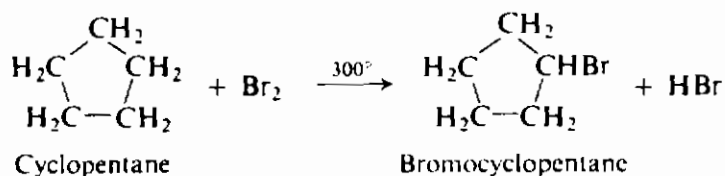
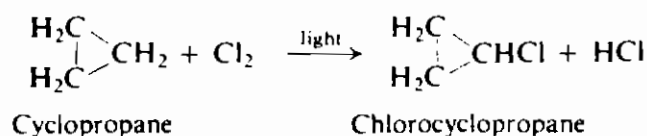
مسأله ۱-۵ برموسیكلوبوتان از ترکیبات زنجیری باز شناخته می شود. چگونه می توان سیكلوبوتان را از ترکیب مذکور ساخت؟

مهمترین طریقه برای بدست آوردن حلقه هایی با اندازه های متفاوت، استفاده از واکنشهای مهمی به نام حلقه زایی است: واکنشهایی که در آنها مولکولها به یکدیگر اضافه شده و ایجاد حلقه می نمایند. ما مثالهای زیادی را در مورد حلقه زایی خواهیم دید (بخشهای ۲۵-۸ تا ۲۶-۸، ۳۲-۸ و ۳۳-۹).

Reactions

۵-۵ واکنشها

با برخی استثنائات بسیار خاص و جالب، هیدروکربنهای آلیسیکلیک واکنشهایی مشابه با واکنشهای هیدروکربنهای زنجیری - باز انجام می دهند. سیكلوآلکانها عمدتاً "متحمل جایگزینی رادیکالی آزاد می شوند (بخش ۱۹-۳ را مقایسه نمائید). به عنوان مثال:



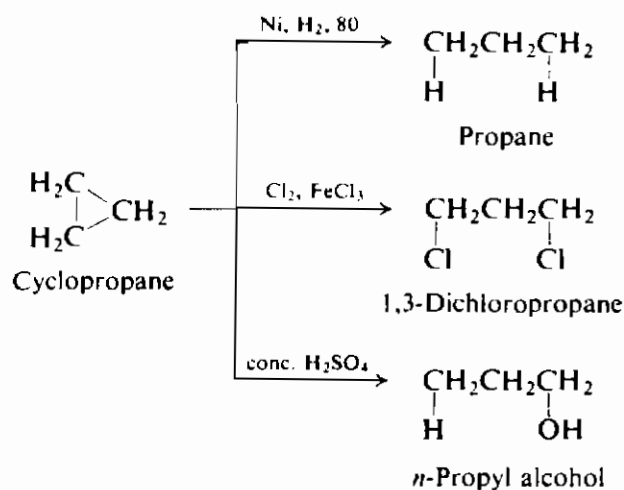
کوچکترین سیكلوآلکانها، سیكلوپروپان و سیكلوبوتان خواص شیمیایی ویژه ای را دارا هستند، که کاملاً با خواص شیمیایی سایر اعضای خانواده متفاوت است. بعضی از این خواص استثنائی در چهارچوب خاصی قرار گرفته و همان طور که خواهیم دید، بطور کلی قابل درک هستند.

شیمی ترکیبات دو حلقه‌ای حتی جالب‌تر و قابل توجه‌تر بوده و یک از زمینه‌هایی است که به‌طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. (بخش ۲۱-۱۶).

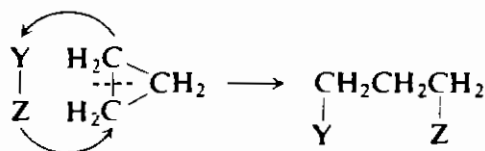
۵-۶ واکنشهای ترکیبات حلقوی کوچک. سیکلوپروپان و سیکلوبوتان

Reactions of small-ring compounds. Cyclopropane and cyclobutane

علاوه بر واکنشهای جایگزینی رادیکال - آزاد، که بطور کلی مخصوص سیکلوآلکانها و آلکانها است، سیکلوپروپان و سیکلوبوتان واکنشهایی کاملاً متفاوت، یعنی واکنشهای افزایشی را نیز انجام می‌دهند. در این واکنشها واکنشگر به‌سادگی به‌جای جایگزین شدن به یک قسمت از مولکول، به آن، اضافه می‌شود (با مطالعه مشروح این دسته از واکنشها را در بحث واکنشهای الکنها در فصل ۸، مورد بررسی قرار خواهیم داد)، این واکنشهای افزایشی، سیستمهای حلقوی سیکلوپروپان و سیکلوبوتان را نابود نموده و ترکیبات زنجیری - باز ایجاد می‌کنند. به‌عنوان مثال:



در هر یک از این واکنشها پیوند کربن - کربن شکسته می‌شود و دو اتم واکنشگر در انتهای زنجیر پروپان قرار می‌گیرند.



بطور کلی، بر روی سیکلوپروپان افزایش مشکل‌تر از الکن صورت می‌گیرد؛ به‌عنوان مثال، کلریناسیون نیاز به کاتالیزر اسیدلویس برای قطبی نمودن مولکول کلر دارد (بخش ۱۱-۱۵ را مقایسه‌نمائید). واکنش با سولفوریک اسید و سایر اسیدهای پروتون‌دار با سیکلوپروپان

ساده‌تر از الکلها صورت می‌گیرد. (غیر معمولتر آن که از اثر برم و FeBr_3 مخلوطی از برم- پروپانها حاصل می‌شود.)

سیکلوپوتان مانند سیکلوپروپان متحمل واکنشهای باز شدن حلقه نمی‌شود، این ترکیب فقط در شرایطی مشکلتر از شرایط سیکلوپروپان، هیدروژنه می‌شود. از این رو سیکلوپوتان سخت‌تر از سیکلوپروپان متحمل افزایش می‌شود و با بعضی از استثنائات، سیکلوپروپان مشکلتر از الکلها متحمل این نوع واکنشها می‌شود. قابل توجه است که این سیکلوآلکلها واکنشهای افزایشی را انجام می‌دهند.

۷-۵ تئوری کششی بایر

Baeyer strain theory

در سال ۱۸۸۵ آدولف فون بایر^۱ (از دانشگاه مونیخ) تئوری پیشنهاد نمود که بعضی از سیماهای خاص شیمی ترکیبات حلقوی را روشن می‌کند. قسمتی از این تئوری که به‌تعمیل باز شدن حلقه‌های سیکلوپروپان و سیکلوپوتان مربوط می‌گردد، امروزه به‌طور عمومی پذیرفته شده است، گرچه به‌زبان جدیدتری بیان می‌گردد. قسمت‌های دیگر این تئوری که مشخص شده بر اساس فرضیه‌های غلطی می‌باشد، به‌دست فراموشی سپرده شده است.

بحث بایر اساساً "به‌قرار زیر است: به‌طور کلی وقتی که کربن به‌چهار اتم دیگر متصل است زاویه بین پیوندها، زاویه یک چهاروجهی منظم، یعنی $109/5^\circ$ درجه می‌باشد. ولیکن حلقه سیکلوپروپان مثلثی است و دارای زوایای 60° درجه و حلقه سیکلوپوتان مربع و دارای زوایای 90° درجه می‌باشد. از اینرو در سیکلوپروپان و سیکلوپوتان زوایای یک زوج پیوند به‌هر کربن نمی‌تواند زوایای چهاروجهی در نظر گرفته‌شود، بلکه باید تا 60° یا 90° درجه فشرده شود تا با هندسه حلقه منطبق گردد.

این انحرافات زوایای پیوندی از مقدار نرمال زوایای چهاروجهی "باعث کشش در مولکولها شده و بنابراین نسبت به‌مولکولهایی که زوایای پیوندی چهاروجهی دارند، ناپایدارتر می‌شوند. سیکلوپروپان و سیکلوپوتان از این جهت متحمل واکنشهای باز شدن حلقه می‌شوند که از این کشش خلاص شده و به‌ترکیب پایدارتر زنجیری - باز تبدیل شوند. به‌علت این که انحراف از زوایای پیوندی در سیکلوپروپان ($60^\circ = 49/5^\circ - 109/5^\circ$) بیشتر از سیکلوپوتان است ($90^\circ = 19/5^\circ - 109/5^\circ$) سیکلوپروپان بیشتر تحت کشش بوده، بیشتر ناپایدار است و از اینرو در مقابل واکنشهای باز شدن حلقه از سیکلوپوتان آسیب‌پذیرتر می‌باشد.

۱- Adolf von Baeyer

زوایای یک پنجوجهی منظم (108°) بسیار به زوایای چهاروجهی (109.5°) نزدیک است و از این رو سیکلوپنتان باید تقریباً از کشش زاویه‌ای آزاد باشد. زوایای یک ششوجهی منظم (120°) بیش از زوایای چهاروجهی بوده از این رو باید پیشنهاد نمود (به غلط) که باید مقدار خاصی کشش در سیکلوهگزان نیز موجود باشد. علاوه بر این، او پیشنهاد نمود (به غلط) که همان طور که به طرف سیکلوهپتان، سیکلواکتان و غیره پیش می‌رویم، انحراف از زوایای پیوند از 109.5° به تدریج بیشتر تحت کشش قرار می‌گیرد.

از این رو بایر حلقه‌های کوچکتر یا بزرگتر از سیکلوهگزان یا سیکلوهگزان را ناپایدار در نظر گرفت، به علت این ناپایداری است که حلقه‌های سه و چهارعضوی متحمل واکنش‌های باز شدن حلقه می‌شوند. به علت این ناپایداری است که با مشکلات زیادی در سنتز حلقه‌های بزرگ مواجه می‌شویم. تطبیق تئوری کششی بایر با این حقایق چگونه است؟

۸ - ۵ گرمای احتراق و پایداری نسبی سیکلوالکانها

Heats of combustion and relative stabilities of the cycloalkanes

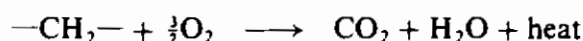
به خاطر داریم (بخش ۶-۲) که گرمای احتراق مقدار گرمایی است که در اثر سوختن یک مول از یک ترکیب و تبدیل آن به کربن دی‌اکسید و آب، حاصل می‌شود. مانند گرمای هیدروژناسیون (بخش‌های ۴-۸ و ۲۱-۹) گرمای احتراق اغلب می‌تواند اطلاعات باارزشی را در مورد پایداری نسبی ترکیبات آلی، ارائه دهد. اجازه دهید ببینیم، آیا گرمای احتراق انواع سیکلوالکانها از پیشنهاد بایر که حلقه‌های کوچکتر یا بزرگتر از سیکلوهگزان و سیکلو-هگزان ناپایدارند، حمایت می‌نماید.

بررسی داده‌های بسیاری از ترکیبات نشان داده است که گرمای احتراق یک هیدرو-کربن آلیفاتیک با مقداری که با احتساب سهم هرواحد ساختمانی محاسبه شده، مطابقت دارد. برای آلکانهای زنجیری - باز هرگروه متیلن $-\text{CH}_2-$ در حدود $157/4$ کیلوکالری برمول در گرمای واکنش سهم دارد. در جدول ۲ - ۵ از گرمای احتراق اندازه‌گیری شده برای بعضی از سیکلوالکانها ردیف شده است.

توجه داریم که برای سیکلوپروپان گرمای احتراق برای هرگروه $-\text{CH}_2-$ به اندازه ۹ کیلوکالری بیش از مقدار $157/4$ ، برای ترکیبات زنجیری‌باز است، برای سیکلوهپتان این مقدار ۷ کیلوکالری بیشتر از مقدار مربوط به ترکیب زنجیری‌باز است. ترکیب مورد نظر هرچه باشد، یک گروه $-\text{CH}_2-$ در اثر احتراق، محصولات مشابهی، یعنی: کربن دی‌اکسید و آب ایجاد می‌کند.

جدول ۲ - ۵ گرمای احتراق سیکلوآلکانها

Ring size	Heat of combustion per CH ₂ , kcal/mol	Ring size	Heat of combustion per CH ₂ , kcal/mol
3	166.6	10	158.6
4	164.0	11	158.4
5	158.7	12	157.6
6	157.4	13	157.8
7	158.3	14	157.4
8	158.6	15	157.5
9	158.8	17	157.2
Open-chain 157.4			

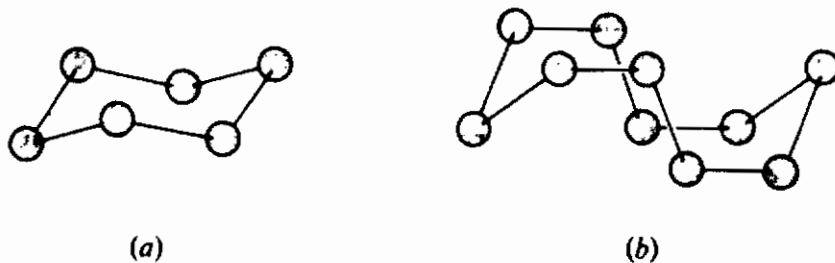


اگر سیکلوپروپان و سیکلوبوتان بازاء هرگروه $-\text{CH}_2-$ انرژی بیشتری در مقایسه با ترکیبات زنجیری باز، تولید می‌نمایند، تنها بدین علت است که دارای انرژی بیشتری بازاء هرگروه $-\text{CH}_2-$ هستند. بنابراین مطابق با تئوری کششی زاویه‌ای بایر، سیکلوپروپان و سیکلوبوتان پایداری کمتری از ترکیبات زنجیری باز دارند، منطقی است اگر تصور شود که تمایل آنها به تحمل واکنشهای باز شدن حلقه به ناپایداری آنها مربوط است.

بنا بر گفته بایر، حلقه‌های بزرگتر از سیکلوهپتان و سیکلوآکتان هم باید ناپایدار باشند و از این‌رو باید حرارت احتراق بالایی داشته باشند، به علاوه ناپایداری نسبی - و همراه با آن حرارت احتراق - باید با افزایش اندازه حلقه به تدریج افزایش یابد. ولیکن همان‌طور که از جدول ۲-۵ مشهود است تقریباً عکس آن صحیح است. برای هیچ کدام از حلقه‌های با بیش از ۴ کربن مقدار گرمای احتراق برای هر $-\text{CH}_2-$ از مقدار $157.4/4$ مربوط به زنجیر باز انحرافی ندارد. در حقیقت یکی از بالاترین انحرافات "به پایداری ترکیب" بایر یعنی سیکلوهپتان مربوط است: $1/3$ کلوکالری برمول برای هر $-\text{CH}_2-$ یا $6/5$ کلوکالری برای مولکول. حلقه‌های حاوی هفت تا یازده کربن مقادیری تقریباً برابر با سیکلوهپتان دارند و هنگامی که به حلقه‌های ۱۲ کربنی یا بیشتر می‌رسیم، حرارت‌های احتراق از مقادیر مربوط به زنجیر باز غیرقابل تشخیص‌اند. بنابراین، برخلاف تئوری بایر هیچ کدام از این حلقه‌ها از ترکیبات زنجیری - باز به میزان زیادی ناپایدارتر نیستند و هیچ کشش‌دهی حلقه‌های بزرگتر وجود ندارد. به علاوه معلوم شده است که وقتی سیکلوآلکانها با حلقه‌های بزرگ سنتز شوند تمایل کمی به واکنشهای باز شدن حلقه که خاص ترکیبات سیکلوپروپان و سیکلوبوتان است، از خود نشان می‌دهند.

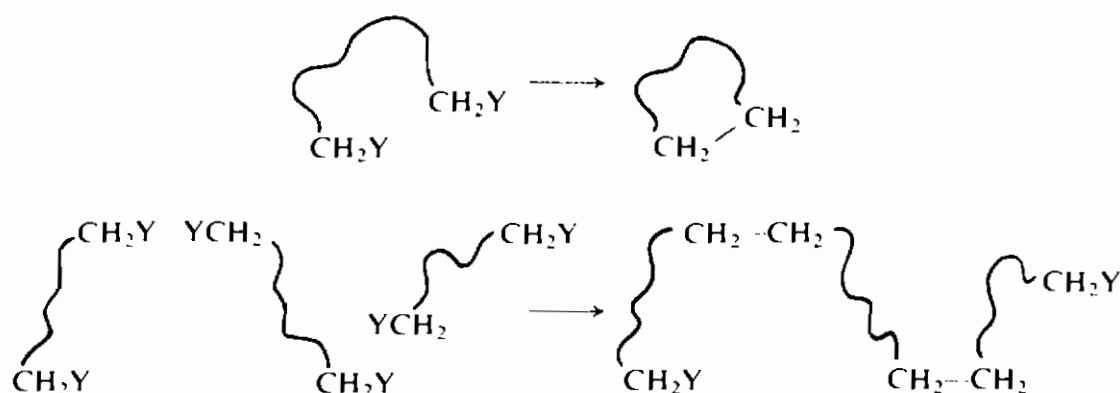
چه مسأله‌ای در تعوزی بایر وجود دارد که در مورد حلقه‌های با بیشتر از ۴ کربن صادق نیست؟ جواب این مسأله به‌طور ساده این است که زوایای در نظر گرفته شده برای حلقه‌ها منطبق با این فرضیه است که حلقه‌ها مسطح باشند. به‌عنوان مثال، زوایای شش ضلعی (مسطح) منظم 120° و زوایای ده ضلعی منظم 144° باشند. ولیکن حلقه سیکلوهگزان یک شش ضلعی منظم و حلقه سیکلودکان یک ده ضلعی منظم نیست. حلقه‌ها منتظم نبوده بلکه چین خورده (شکل ۱ - ۵ را ببینید). هستند و از این رو زوایای پیوندهای کربن - کربن به $109/5$ درجه می‌رسد.

یک حلقه سه عضوی باید مسطح باشد، زیرا سه نقطه (سه هسته کربن) یک سطح را تشکیل می‌دهند. حلقه چهارتایی لزوماً نباید مسطح باشد، ولیکن در این حالت چین خوردن باعث افزایش کشش (زاویه‌ای) می‌شود. یک حلقه پنج عضوی نباید لزوماً مسطح باشد، ولیکن شکل مسطح اجازه می‌دهد تا زوایای پیوند تقریباً برابر با زوایای چهاروجهی باشند. همه حلقه‌های بزرگتر از حلقه‌های مذکور چین خورده هستند (در حقیقت، همان طور که مشاهده خواهیم نمود علیرغم افزایش در کشش زاویه‌ای سیکلوهگزان و سیکلوهپتان هم چین خورده می‌باشند).



شکل ۱ - ۵ حلقه‌های چین خورده (a) سیکلوهگزان، (b) سیکلودکان

اگر حلقه‌های بزرگ پایدارند، چرا سنتز آنها مشکل است؟ در اینجا ما فرضیه غلط دوم بایر را مورد بررسی قرار می‌دهیم. اگر سنتز یک ترکیب مشکل باشد، لزوماً بدین معنا نیست که ناپایدار است. برای بستن حلقه باید دو انتهای زنجیر را برای تشکیل پیوند به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک نمائیم. هرچه حلقه‌ای را که می‌خواهیم سنتز کنیم بزرگتر باشد، زنجیر اولیه باید بلندتر باشد و در نتیجه احتمال نزدیک شدن دو انتهای آن به یکدیگر کمتر است. تحت این شرایط احتمال اینکه انتهای یکی از زنجیرها به انتهای دیگری برخورد کند بیشتر بوده و در نتیجه محصول کاملاً متفاوتی ایجاد می‌شود. (شکل ۲ - ۵ ببینید).



شکل ۲-۵ بسته شدن حلقه (در بالا) در مقابل افزایش طول زنجیر (در پایین)

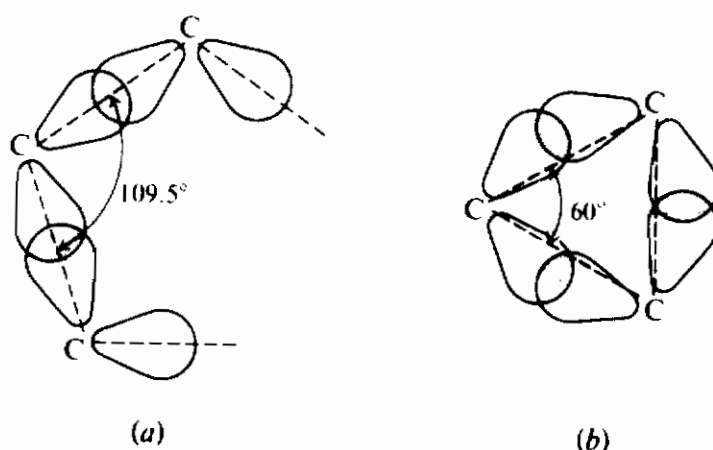
در روشهایی که به طور موفقیت آمیزی در ساختن حلقه های بزرگ مورد استفاده قرار گرفته اند نکات زیر در نظر گرفته می شود. واکنشها را در محلولهای بسیار رقیق که در آنها احتمال برخورد بین دو زنجیر مختلف وجود ندارد انجام می دهند، تحت چنین شرایطی گرچه بسته شدن حلقه به کندی صورت می گیرد، لیکن واکنشی اصلی است. حلقه های پنج ضلعی و شش ضلعی متداولترین سیکلوآلکانها در شیمی آلی هستند، زیرا به اندازه کافی بزرگ هستند تا عاری از کشش زاویه ای باشند و به اندازه کافی کوچک هستند تا بسته شدن حلقه در آنها به راحتی صورت پذیرد.

Orbital picture of angle strain

۹-۵ تصویر اوربیتالی کشش زاویه ای

کشش زاویه بایر را مطابق با تصویر جدید پیوند کووالانس چگونه می توان توجیه نمود؟ مشاهده نمودیم (بخش ۸-۱) که برای تشکیل یک پیوند، دو اتم باید به نحوی قرار گیرند تا اوربیتال یکی با اوربیتال دیگری همپوشانی نماید. در یک زوج اتم مفروض، هرچه میزان همپوشانی اوربیتالهای اتمی بیشتر باشد، پیوند قوی تر است. هنگامی که کربن به چهار اتم دیگر متصل شود، اوربیتالهای پیوندی (اوربیتالهای sp^3) به گوشه های چهار وجهی کشیده شده و بنابراین زاویه بین هر زوج اوربیتال پیوندی 109.5° است. تشکیل پیوند با یک اتم کربن دیگر، شامل همپوشانی یکی از این اوربیتالهای sp^3 با اوربیتال sp^3 اتم کربن دیگر است. هرگاه دو اتم به نحوی قرار گیرند که اوربیتال sp^3 یکی از آنها به طرف اوربیتالها دیگر قرار گیرد، مؤثرترین همپوشانی حاصل شده و بنابراین قوی ترین پیوند ایجاد می شود. یعنی هرگاه کربن به دو اتم کربن دیگر متصل شود، زاویه پیوند $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ باید 109.5° باشد.

بهرحال، در سیکلو پروپان زاویه پیوند C—C—C نمی تواند 109.5° بلکه باید 60° درجه باشد. در نتیجه اتمهای کربن قادر نیستند به نحوی قرار گیرند تا اوربیتالهای sp^3 آنها به طرف یکدیگر قرار گیرند (شکل ۳-۵ را ببینید). در این حالت همپوشانی کمتر بوده و پیوند ضعیف تر از پیوند معمولی کربن-کربن است. کاهش در پایداری ترکیبات حلقوی که مربوط به گشش زاویه‌ای است در اثر همپوشانی ضعیف اوربیتالهای اتمی در تشکیل پیوند کربن-کربن است.



شکل ۳-۵ گشش زاویه‌ای. (a) حداکثر همپوشانی مجاز برای ترکیبات زنجیری باز یا حلقه‌های بزرگ. (b) برای سیکلو پروپان همپوشانی ضعیف است. پیوندهای خم شده به مقدار زیاد خصلت p دارند.

بر پایه محاسبات مکانیک کوانتومی، سی. ا. کولسن^۱ و دبلیو. ا. مافیت^۲ (از دانشگاه اکسفورد) وجود پیوندهای خمیده را بین اتمهای کربن حلقه‌های سیکلو پروپان پیشنهاد نمودند، این فرضیه به وسیله نقشه‌های دانسیته الکترونی که بر اساس مطالعات اشعه ایکس رسم می‌شوند، تأیید می‌گردد. کربن برای ایجاد پیوندهای کربن-هیدرژن از اوربیتالهای هیبریدی sp^2 (که کوتاه و محکم هستند) استفاده می‌نماید، در حالی که برای ایجاد پیوندهای کربن-کربن از اوربیتالهایی که خصلت p بیشتری دارند (sp^4 تا sp^5) استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد که شیمی غیرمنتظره این ترکیبات به خصلت p زیاد این پیوندهای کربن-کربن و موقعیت آنها - عمدتاً در خارج حلقه - مربوط می‌شود. مسوول پیوندی کربن-کربن می‌توانند با اوربیتالهای اتمی مجاور همپوشانی نمایند، ناهمپوشانی منتهی به مسائل اثرات استخلاف سیکلو پروپیل است. اوربیتالهای پیوندی کربن-

۱- C. A. Coulson

۲- W. A. Moffitt

کربن در مرحله اول باز شدن حلقه موضع مناسب را برای حمله اسیدها فراهم می‌آورد. (پهنظر می‌رسد که سیکلوپروپانهای پروتونه حد واسطه‌های مهمی در بسیاری از واکنش‌هایی باشند که ظاهراً از واکنش حلقه‌های شامل سیکلوپروپان انتظار نمی‌رود. باز شدن حلقه به‌ضعیف بودن پیوندهای کربن - کربن مربوط است، اما روشی که در آن چنین پدیده‌ای رخ می‌دهد، طبیعت غیرمعمول پیوندها را آشکار می‌سازد؛ همه این مسائل در نهایت به‌هندسه حلقه‌ها و کشش زاویه‌ای مربوط می‌گردند.

۱۰-۵ عوامل موثر در پایداری کنفورماسیونها

Factors affecting stability of conformations

برای وارد شدن در جزئیات شیمی ترکیبات حلقوی باید از آنالیز کنفورماسیونی (بخش ۲۰-۴) استفاده شود. برای آماده‌شدن، اجازه دهید عواملی را که باعث پایداری کنفورماسیونی می‌گردند مرور نمائیم.

هر اتمی تمایل به داشتن زوایای پیوندی منطبق با اوربیتالهای پیوندی‌اش دارد: به عنوان مثال چهاروجهی (109.5°) برای کربنی که از اوربیتالهای هیبریدی sp^3 استفاده نموده است، هر انحرافی از زاویه پیوندی "نرمال" با کشش زاویه‌ای همراه است (بخشهای ۸-۵ و ۹-۵) هر زوج از کربن‌های چهاروجهی متصل به یکدیگر تمایل به داشتن پیوندهای ناپوشیده دارند. یعنی می‌توان گفت هر بخشی از مولکول که شبیه اتان باشد مانند اتان تمایل دارد که کنفورماسیون ناپوشیده داشته باشد. هر انحرافی از آرایش ناپوشیده با کشش پیچشی همراه است (بخش ۳-۳).

هر دو اتم (یا دو گروه) که به یکدیگر متصل نباشند به طرق مختلف می‌توانند بر یکدیگر اثر متقابل داشته باشند. میزان این اثرات بستگی به اندازه، قطبیت و نزدیکی اتمها به یکدیگر دارد. این اثرات متقابل ناپیوندی می‌توانند رانشی یا جاذبه‌ای باشند و در نتیجه ناپایداری یا پایداری کنفورماسیون شوند.

اتمهای غیرپیوندی (یا گروههایی) که با هم تماس دارند، یعنی به‌اندازه مجموع شعاعهای واندروالسی‌شان از یکدیگر فاصله دارند، یکدیگر را جذب می‌نمایند. چنانچه آنها به یکدیگر نزدیک شوند آنها یکدیگر را دفع می‌نمایند؛ چنین تجمعی با کشش واندروالسی (کشش فضایی) همراه است (بخشهای ۱-۱۹ و ۳-۵).

اتمهای (یا گروههای) غیرپیوندی تمایل به گرفتن مواضعی دارند که منجر به مناسب‌ترین اندرکنشهای دوقطبی - دوقطبی گردد؛ یعنی مواضعی که رانش دوقطبی - دوقطبی را

به حداقل رسانده یا جاذبه دوقطبی - دوقطبی را حداکثر نماید. (یک جاذبه مخصوصاً قوی از یک نوع اندرکنش دوقطبی - دوقطبی خاص به نام پیوند هیدروژنی ناشی می‌شود. (بخش ۱۹ - ۱).

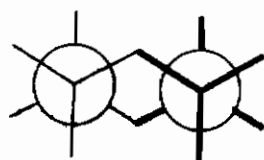
همه این عوامل که باهمه موافق یا مخالف هستند تعیین کننده پایداری یک کنفورماسیون می‌باشد، برای مشخص کردن پایدارترین کنفورماسیون یک مولکول خاص، باید به نحوی ایده‌آل مجموعه‌های ممکنه از زوایای پیوندی، زوایای چرخشی و حتی طول پیوندها را مورد بررسی قرار داده و نتیجه‌گیری نمائیم که کدام مجموعه دارای پائین‌ترین گنجایش انرژی است. چنین محاسباتی با استفاده از کامپیوتر ممکن گردیده است.

محاسبات و اندازه‌گیریهای تجربی هر دو نشان می‌دهند که نتیجه نهایی همراه با سازش است و فقط چند مولکول دارای کنفورماسیونهای ایده‌آل هستند و معمولاً "جهت سهولت ما از آنها استفاده می‌نمائیم. به عنوان مثال: هیچ ترکیبی حاوی کربن چهاروجهی - به جز یکی که دارای چهار استخلاف یکسان است - دارای زوایای پیوندی دقیقاً "چهاروجهی نیست: یک مولکول مقدار معینی کشش زاویه‌ای را برای رها شدن از کشش و اندروالسی یا اندرکنش دوقطبی دوقطبی می‌پذیرد. در کنفورم گوش n - بوتان (بخش ۵ - ۳) زاویه دوجوهی بین گروههای متیل دقیقاً 60° نبوده بلکه بیشتر است: مولکول مقدار کشش پیچشی را برای کاهش دادن کشش و اندروالسی بین گروههای متیل پذیرا می‌گردد.

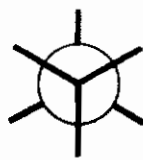
Conformations of cycloalkanes

۱۱ - ۵ کنفورماسیونهای سیکلوآلکانها

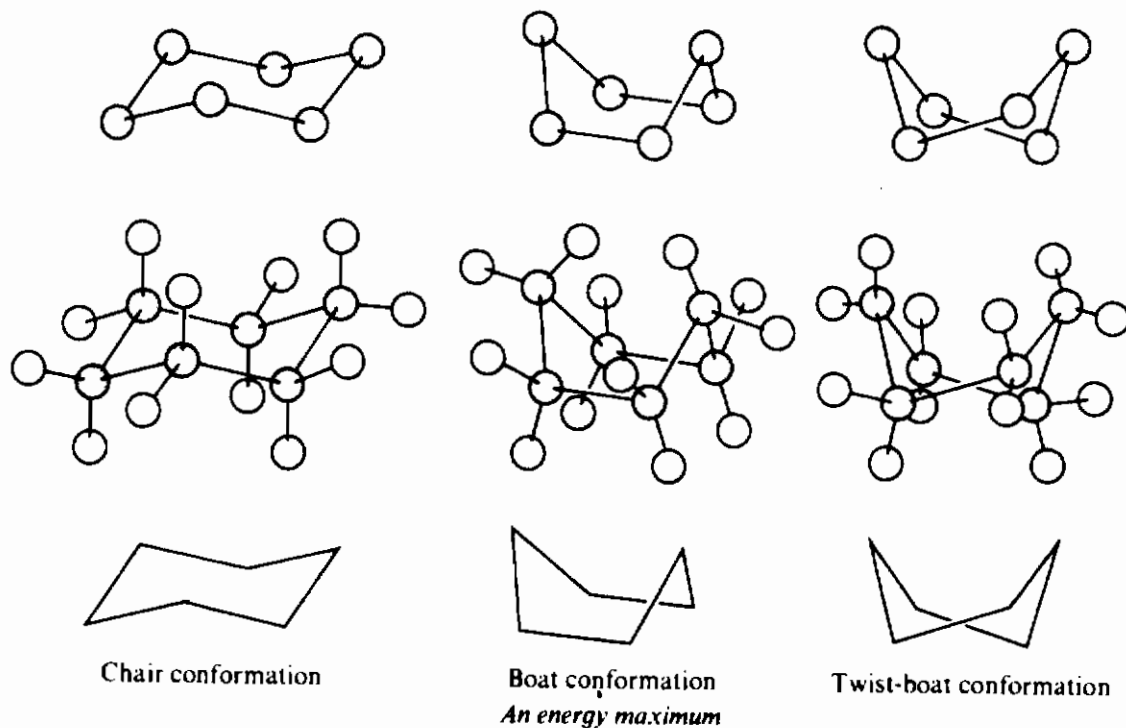
اجازه دهید به طور دقیق تر به مسأله حلقه‌های چین خورده توجه کنیم. بحث را با سیکلو-هگزان که مهمترین سیکلوآلکان است شروع می‌نمائیم. اجازه دهید مدلی از مولکول را ساخته و کنفورماسیونهایی را که فاقد کشش زاویه‌ای هستند مورد مطالعه قرار دهیم. اولین کنفورم، فرم صندلی است (شکل ۴ - ۵). اگر به امتداد هر یک پیوندهای کربن-کربن نگاه کنیم، مشاهده می‌شود که در همه موارد پیوندها کاملاً "نشوشیده هستند.



Chair
cyclohexane



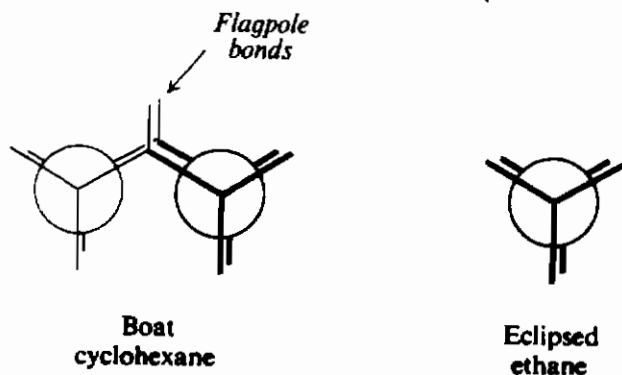
Staggered
ethane



شکل ۴-۵ کنفورم‌های سیکلوهگزان که آزاد از کشش زاویه‌ای هستند.

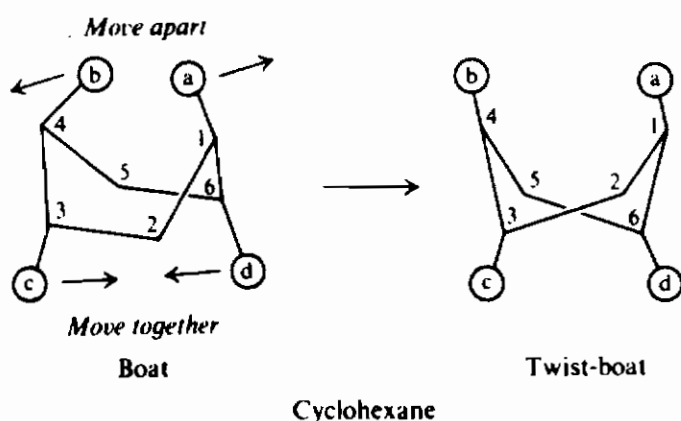
از این رو کنفورم‌های نه تنها عاری از کشش زاویه‌ای، بلکه عاری از کشش پیچشی نیز می‌باشد. این کنفورم‌های سیون دارای حداقل انرژی است و بنابراین ایزومر کنفورم‌سیونی می‌باشد. فرم صندلی پایدارترین کنفورم‌سیون سیکلوهگزان و تقریباً "هر مشتقی از سیکلو-هگزان است".

سپس اجازه دهید که انتهای سمت چپ ملکول را به طرف بالا بکشیم (شکل ۴-۵) تا کنفورم‌سیون قایق ایجاد می‌شود. (مانند همه تغییرشکل‌هایی که در این قسمت انجام می‌دهیم این عمل مستلزم چرخاندن ملکول حول پیوندهای ساده است). این آرایش رضایت بخش نیست. با نگاه کردن در امتداد هر یک از دو پیوند کربن-کربن سری‌هایی از پیوندهای کاملاً پوشیده را مشاهده می‌نمائیم.



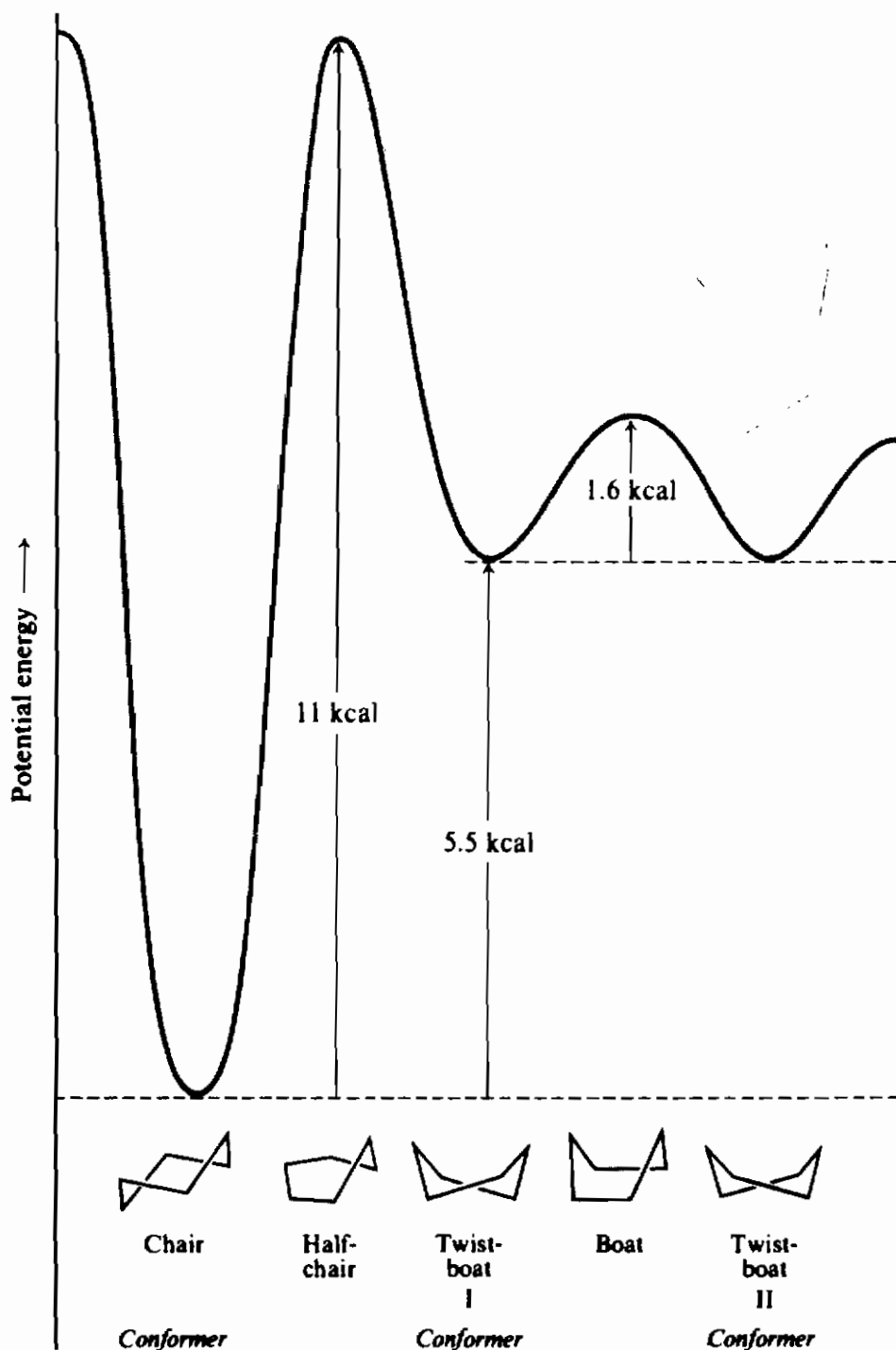
از اینرو انتظار داریم که مولکول مقداری کشش پیچشی را تحمل نماید، به همان میزانی که قبلاً در دو مولکول اتان نیز مشاهده شده. به علاوه مقداری کشش واندروالسی در اثر بهم فشردگی هیدروژنهای محوری دوانتها وجود دارد. این هیدروژنها از هم به اندازه $1/83$ آنگستروم فاصله دارند و به میزان قابل توجهی از مجموع شعاعهای واندروالسی ($2/5$ آنگسترم) نزدیکترند. کنفورماسیون قایق به میزان قابل توجهی پایداریش کمتر ($7/1$ کیلو-کالری برمول) از کنفورماسیون صندلی است. اعتقاد بر این است که این فرم در می نیم انرژی نبوده بلکه در ماکزیم انرژی است، از این رو کنفورمر نبوده بلکه حالت گذرائی بین دو کنفورمر می باشد.

حال باید دید این دو کنفورمر که در دو طرف کنفورماسیون قایق قرار دارند از نظر انرژی چگونه هستند؟ برای این که ببینیم این دو چه هستند، مدلی از کنفورماسیون قایق را طوری نگه می داریم که هیدروژنهای محوری دوانتها (H_b و H_a)، به طرف بالا باشند و از بالا به حلقه نگاه کنیم. $C-2$ و $C-3$ را در دست راست و $C-5$ و $C-6$ را در دست چپ نگهداشته و مولکول را به طریقی می چرخانیم که $C-3$ و $C-6$ پائین رفته و $C-2$ و $C-5$ بالا بیایند.

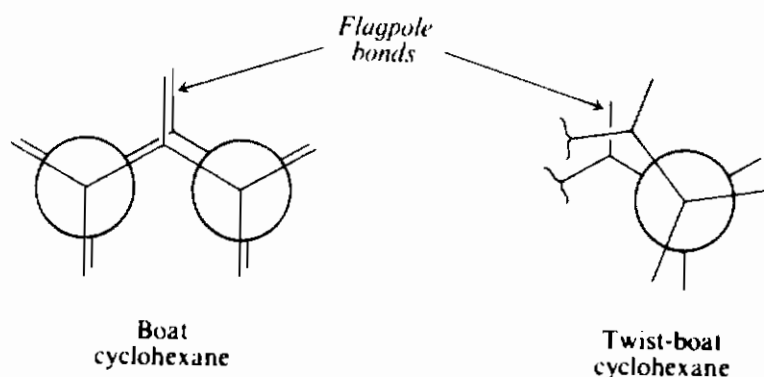


در ضمن این عمل H_b و H_a در امتداد خطی از یکدیگر دور شده و مشاهده می کنیم (پائین حلقه) زوج هیدروژنهای H_c و H_d (به ترتیب بر روی $C-3$ و $C-6$) شروع به نزدیک شدن به یکدیگر را می نمایند. (اگر این حرکت ادامه پیدا کند، کنفورماسیون قایق جدیدی ساخته می شود که در آن H_c و H_d هیدروژنهای محوری دوانتها می باشند.) هنگامی که فاصله H_a-H_b برابر با فاصله H_c-H_d شد، عمل را متوقف نموده و مولکول را مورد بررسی قرار می دهیم. بدین صورت اثر متقابل هیدروژنهای محوری حداقل شده و همزمان با آن، بخشی از کشش پیچشی پیوندهای C_2-C_3 و C_5-C_6 کم می شود.

این کنفورماسیون جدید فرم قایق - پیچ خورده است و کنفورمیری می باشد که در حداقل انرژی ۵/۵ بالاتراز کنفورماسیون صندلی قرار می گیرد . کنفورمیر قایق - پیچ خورده از کنفورمیرانانتیومری قایق - پیچ خورده دیگر به وسیله یک سد انرژی در حدود ۱/۶ کیلوکالری که در قله آن کنفورماسیون قایق قرار دارد ، جدا می گردد .



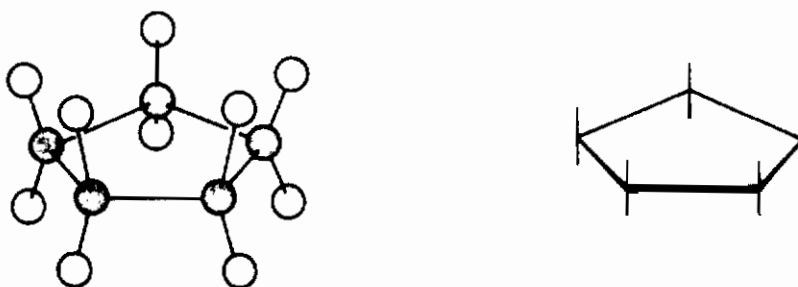
شکل ۵-۵ روابط انرژی پتانسیل بین کنفورماسیونهای سیکلوهگزان



بین فرم صندلی و فرم قایق پیچ خورده بالاترین سطح انرژی قرار دارد: یک کنفور - ماسیون حالت گذرا (نیمه صندلی) که با کشش زاویه‌ای و کشش پیچشی، حدود ۱۱ کیلو کالری بالاتراز فرم صندلی قرار دارد.

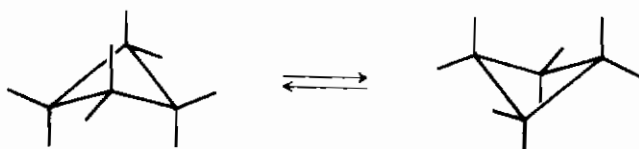
جمع بندی این روابط در شکل ۵-۵ خلاصه شده است. بین فرمهای صندلی و قایق - پیچ خورده حالت تعادلی وجود دارد که در آن فرم صندلی پایدارتر به اندازه ۱۰,۰۰۰ به ۱ در دمای اتاق ارجحیت دارد.

از نظر کنفور ماسیونی، چنانچه سیکلوهگزان نمونه کاملی از یک سیکلوآلکان باشد سیکلو پنتان مسطح (شکل ۵-۶) باید غیر کاملترین باشد. پیوند پوشیده بین هر زوج از کربنها وجود دارد. برای آزاد شدن (تا حدی) از این کشش پیچشی، سیکلوپنتان تا اندازه‌ای کنفور ماسیون پیچ خورده، حتی به قیمت کشش زاویه‌ای به خود می‌گیرد. (همچنین مساله ۹ را ببینید).



شکل ۵-۶ سیکلوپنتان مسطح، کشش پیچشی زیاد. مولکول در واقع زین خورده است.

شواهد تجربی از انواع مختلف نشان می‌دهند که سیکلوپنتان مسطح نبوده بلکه همین کنفور ماسیونهای کمی تا شده که هم ارزند سرعاً" تغییر می‌کند. (شکل ۵-۷). در اینجا نیز به‌ازاه کمی کشش زاویه‌ای، کشش پیچشی اندکی تضعیف می‌شود.



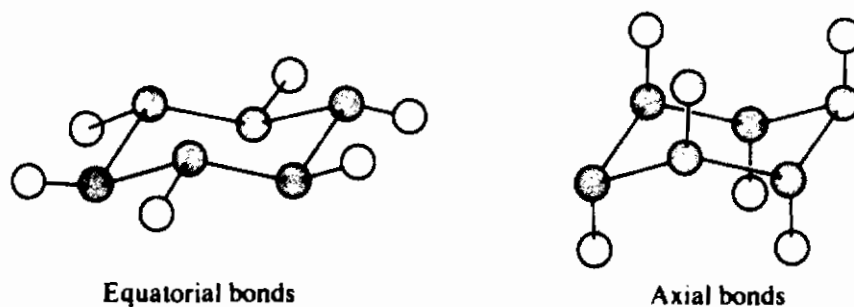
شکل ۷-۵ سیکلوهگزان: تبدیل سریع کنفورماسیونهای هم‌ارز غیرمسطح "تا شده".

حلقه‌هایی که شامل هفت تا دوازده کربن هستند نیز کش پیچشی داشته و بدین جهت این ترکیبات نیز پایداری کمتری از سیکلوهگزان دارند، مدلهای آنها، فشردگی زیاد هیدروژنهای داخل این حلقه را آشکار می‌سازند. صرفاً سیستم‌های حلقوی بسیار بزرگ به‌نظر می‌رسد که به‌اندازه سیکلوهگزان پایدار باشند.

۱۲-۵ پیوندهای استوایی و محوری در سیکلوهگزان

Equatorial and axial bonds in cyclohexane

اجازه دهید مدل کنفورماسیون صندلی سیکلوهگزان را دوباره مورد بررسی قرار دهیم (شکل ۸-۵ را ببینید). اگرچه حلقه سیکلوهگزان مسطح نیست ولیکن می‌توانیم فرض کنیم اتمهای کربن تقریباً در یک سطح قرار دارند. اگر بدین طریق به‌ملکول نگاه کنیم، مشاهده می‌نماییم که اتمهای هیدروژن دو نوع موقعیت را اشغال می‌کنند. شش هیدروژن در سطح قرار گرفته و شش هیدروژن دیگر در بالا و پایین سطح قرار می‌گیرند.



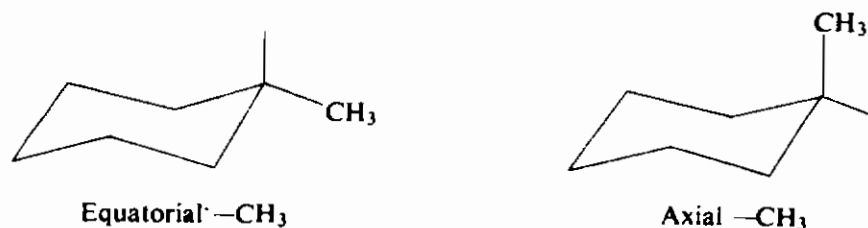
شکل ۸-۵ پیوندهای استوایی و محوری در سیکلوهگزان

پیوندهایی که هیدروژنهای موجود در سطح حلقه را نگه می‌دارند و در کمر بند "استوایی" حلقه قرار دارند پیوندهایی استوایی نامیده می‌شوند. پیوندهایی که اتم هیدروژن را در بالا و پایین سطح نگه می‌دارند و در امتداد یک محور عمود بر سطح قرار می‌گیرند، پیوندهای محوری نامیده می‌شوند. در کنفورماسیون صندلی هر اتم کربن دارای یک پیوند استوایی و یک پیوند

محوری است .

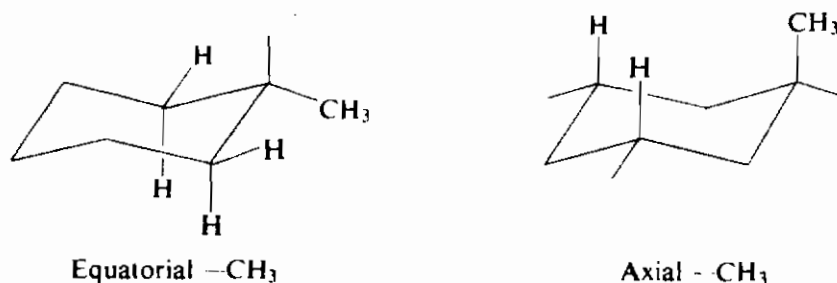
سیکلوهگزان که در آن فقط هیدروژن‌ها به اتم کربن متصلند نه تنها عاری از کشش زاویه‌ای و کشش پیچشی است بلکه عاری از کشش و اندروالسی نیز می‌باشد . فاصله هیدروژن‌های کربن‌های مجاور از یکدیگر ($2/3 \text{ \AA}$) با فاصله هیدروژن‌های دو کربن در اتان (نپوشیده) برابر است و جزئی جاذبه و اندروالسی برای آنها وجود دارد . توجه داریم که سه هیدروژن محوری در یک طرف مولکول با وجود این که به اتم‌های کربن متناوب متصلند نسبتاً " نزدیک هم قرار دارند ، به هر حال این هیدروژن‌ها در فاصله مناسبی ($2/3 \text{ \AA}$) با دیگر هیدروژن‌ها قرار می‌گیرند . حال اگر یکی از این هیدروژن‌ها را با یک اتم یا گروه بزرگتر تعویض نمائیم ، ازدحام ایجاد می‌گردد . نامناسب‌ترین ازدحام بین اتم‌هایی بوجود می‌آید که به وسیله سه پیوند محوری در یک طرف مولکول قرار دارند . این نوع اندرکنش را اندرکنش - ۱ ، ۳ ، دو محوری می‌نامند . غیر از اتم هیدروژن ، یک اتم یا گروه در موقعیت استوایی دارای فضای بیشتری از موقعیت محوری است .

به عنوان مثالی ساده ، برای نشان دادن اهمیت اندرکنش‌های - ۱ ، ۳ ، دو محوری ، مولکول متیل سیکلوهگزان را مورد بررسی قرار دهیم . برای تخمین پایداری نسبی کنفورماسیون‌های متفاوت این ترکیب ، باید توجه خود را بر روی گروه متیل متمرکز نمائیم زیرا این گروه بزرگترین استخلاف بر روی حلقه بوده و از اینرو مهمترین عامل در ایجاد ازدحام است . برای این مولکول دو کنفورماسیون صندلی وجود دارد (شکل ۹-۵ را ببینید) که در یکی -CH_3 در موقعیت استوایی و در دیگری در موقعیت استوایی قرار دارد . همان‌طور که در شکل ۹-۵ نشان داده می‌شود ، دو هیدروژن محوری (بر روی C-3 و C-5) نزدیکتر به گروه -CH_3



شکل ۹-۵ کنفورماسیون‌های صندلی متیل سیکلوهگزان

محوری (بر روی C-1) قرار دارند تا هیدروژن‌های استوایی که نزدیک به گروه -CH_3 استوایی هستند . انتظار داریم که کنفورماسیون استوایی حدود $1/8$ کیلوکالری بر مول پایدارتر باشد بیشتر مولکول‌ها (در حدود ۹۵٪ در دمای اتاق) دارای کنفورماسیونی هستند که متیل در موضع خلوت استوایی است .



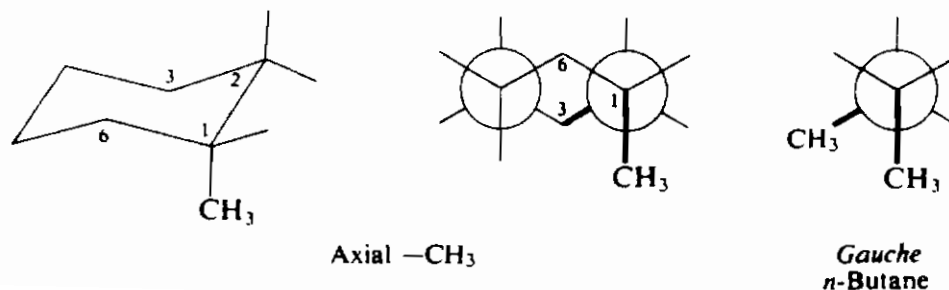
شکل ۱۵-۱ اندرکنش -۳، ۱- دو محوری در متیل سیکلوهگزان، CH_3 - محوری بازدهام
بیشتری از CH_3 - استوایی دارد.

مشاهده می شود که در یک موضع استوایی، گروه CH_3 - از نزدیکترین همسایگان خود
دو هیدروژن محوری و استوایی فاصله می گیرد. ولیکن در مورد گروه CH_3 - محوری چنین
حالتی وجود ندارد، زیرا به وسیله پیوندی موازی با پیوندهای نزدیکترین همسایگان خود
یعنی دو هیدروژن محوری نگه داشته می شود.

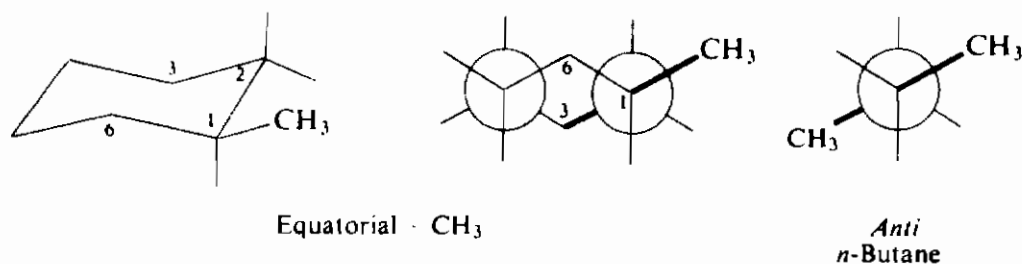
آنالیز کنفورماسیونی نه تنها توجیه کننده این حقیقت است که یک کنفورماسیون از
کنفورماسیون دیگر پایدارتر است، بلکه اغلب- تا اندازه ای دقیق- مقدار پایداری را نیز تعیین
می نماید. $1/8$ کیلو کالری اختلاف انرژی بین دو کنفورماسیون متیل سیکلوهگزان به اندرکنش
 $3, 1$ دو محوری که بین گروه متیل و دو هیدروژن وجود دارد نسبت داده می شود. چنانچه
براین اساس مقدار $9/5$ کیلو کالری برمول، را برای هر برهم کنش - $3, 1$ دو محوری متیل
هیدروژن در نظر گرفته شود، در خواهیم یافت که به نحو قابل توجهی می توان اختلاف انرژی
بین کنفورماسیونهای انواع سیکلوهگزانها را که بیش از یک گروه متیل دارند توجیه نمود.

توجه داریم که $9/5$ کیلو کالری تقریباً همان مقداری است که قبلاً (بخش ۵-۳) برای
برهم کنش گوش در n -پوتان نسبت داده شد، بررسی مدلهای نشان میدهد که این مقدار
صادفی نیست.

اجازه دهید که مدل کنفورماسیون متیل سیکلوهگزان را با متیل در موضع محسوری
بازیم. چنانچه بتوانیم به مدل در امتداد پیوند C_1-C_2 نگاه کنیم شکلی مشابه آنچه که
بوسیله طرح نیوتن نشان داده شده، مشاهده خواهیم کرد:



گروه متیل و C-3 حلقه نسبت بهم دارای موقعیت‌های نسبی مشابه با دو گروه متیل در کنفورماسیون گوش-n بوتان (بخش ۳-۵) هستند. چنانچه ما در امتداد پیوند C_1-C_6 نگاه کنیم آرایش مشابهی مشاهده می‌شود، بجز این‌که C-5 جای C-3 را گرفته است. حال اجازه دهید که مدل دیگری را بسازیم که در آن گروه CH_3 در موضع استوایی است. این بار اگر در امتداد پیوند C_1-C_2 نگاه کنیم، فرمهای زیر را مشاهده خواهیم کرد.



در اینجا متیل و C-3 حلقه دارای همان موقعیت‌های نسبی هستند که دو گروه متیل در کنفورماسیون آنتی داشتند. چنانچه در امتداد پیوند C_1-C_6 نظر بیندازیم ملا حظه می‌کنیم که متیل و C-5 نسبت بهم رابطه آنتی دارند. از این رو به‌ازاء هر برهم‌کنش ۱-۳ دو محوری متیل - هیدروژن یک برهم‌کنش بوتان - گوش بین گروه متیل و یکی از اتمهای کربن حلقه وجود دارد. به‌رحال از این دو طریق، جستجو برای برهم‌کنشهای ۱-۳ دو محوری، هنگامی که استخلافات دیگری غیر از متیل وجود دارد، ساده‌تر بوده و به‌تمرکز ساختن توجه خود به اندازه گروههایی که باعث ازدحام می‌شوند ارجحیت دارد.

به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که (a) کنفورماسیون‌های صندلی از کنفورماسیون تابدار پایدارترند. (b) پایدارترین کنفورماسیون‌های صندلی آنهایی هستند که در آنها گروههای بزرگتر در وضع استوایی قرار دارند. برای هر دو قاعده استثنائاتی وجود دارد (بعدا" در مسائل مورد بررسی قرار می‌گیرند) به‌رحال این استثنائات قابل درک هستند.

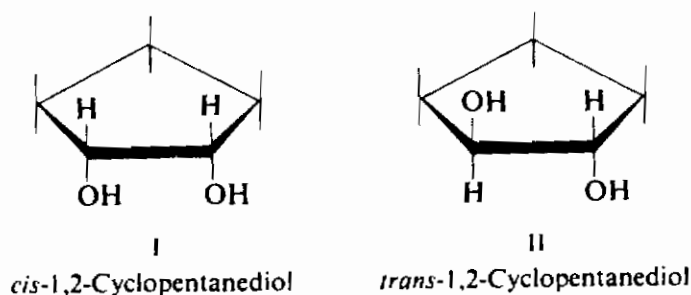
مسأله ۲-۵ برای سایر آلکیل سیکلوهگزانها اختلاف در انرژی بین کنفورماسیون‌های محوری و استوایی به‌قرار زیر است: اتیل ۱/۹ کیلوکالری برمول، ایزوپروپیل ۲/۱ کیلوکالری برمول، و بوتیل نوع سوم بیش از ۵ کیلوکالری برمول. با استفاده از مدل، آیا می‌توانید اختلاف انرژی زیاد را در مورد بوتیل نوع سوم توجیه نمائید؟ (راهنمایی، آزادی چرخش را در حول همه پیوندهای ساده فراموش نکنید.)

۱۳-۵ استرئوایزومری ترکیبات حلقوی: ایزومرهای سیس و ترانس

Stereoisomerism of cyclic compounds: *cis*- and *trans*-isomers

اجازه دهید برای لحظه‌ای آنالیز کنفورماسیونی را کنار گذاشته و به ایزومری کنفیگوراسیونی در ترکیبات حلقوی نظری بیندازیم.

از ترکیب ۱، ۲-سیکلوپنتان دیول شروع می‌نمائیم. با استفاده از مدل، در می‌یابیم که می‌توان اتمهای این مولکول را مانند I که در آن هر دو گروه هیدروکسیل در پائین (پای بالای) سطح حلقه قرار دارند و یا مطابق شکل II که در آن یک گروه هیدروکسیل در بالا و دیگری در پائین سطح حلقه قرار می‌گیرند، مرتب نمود.

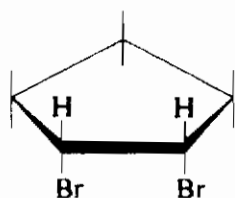
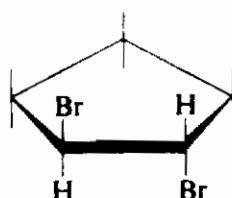
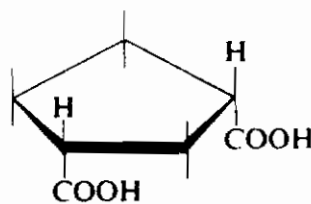
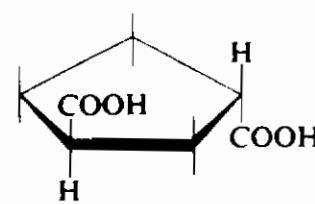
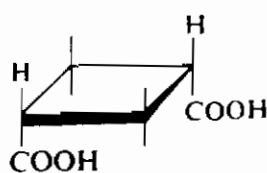
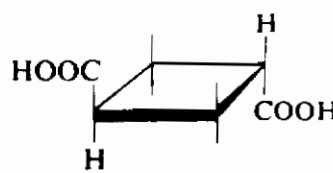
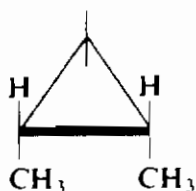
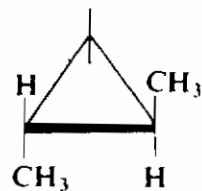


I و II بر یکدیگر قابل انطباق نبوده و از این رو نسبت به هم ایزومرند. آنها صرفاً

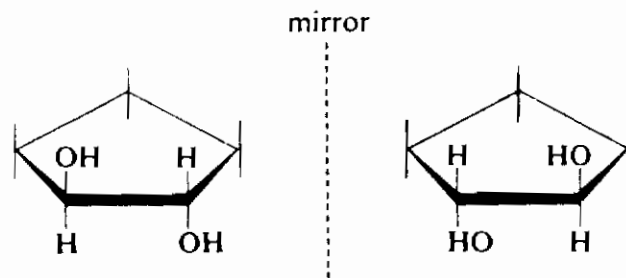
از نظر قرارگرفتن اتمها در فضا با یکدیگر اختلاف داشته و از این رو استرئو ایزومر محسوب می‌شوند. هیچ مقدار چرخشی در حول پیوندها نمی‌تواند I و II را به یکدیگر تبدیل کند و از این رو ایزومرهای کنفورماسیونی نیستند. آنها ایزومرهای کنفیگوراسیونی بوده و فقط بوسیله شکسته‌شدن پیوندها به یکدیگر قابل تبدیل هستند و از این رو از هم قابل جداسازی هستند. این دو ایزومر تصویر آئینه‌ای یکدیگر نبوده و از این رو دی‌استرئومر هستند، بنابراین این آنها باید، خواص فیزیکی مختلفی داشته باشند که از دو دیول قابل انتظار است. به کنفیگوراسیون I لقب سیس و به کنفیگوراسیون II لقب ترانس داده می‌شود. (الکنهای سیس و ترانس را مقایسه نمائید، بخش ۶-۷).

مسأله ۳-۵ دو شیشه که بر روی آنها برچسب ۱، ۲-سیکلوپنتان دیول زده شده است موجودند. یکی از آنها حاوی ترکیبی با نقطه ذوب 35° و دیگری حاوی ترکیبی با نقطه ذوب 55° است، هر دو ترکیب از نظر نوری غیرفعالند. چگونه می‌توانید بدون هیچ تردیدی بگوئید که به کدام شیشه با هستی برچسب (سیس) و کدام شیشه برچسب "ترانس" زده شود؟

این نوع از استرئوایزومری در مورد ترکیباتی غیر دیولها و حلقه‌هایی غیر از سیکلو پنتان باید وجود داشته باشد. به چند مثال در مورد ایزومرهای جدا شده توجه نمائید:

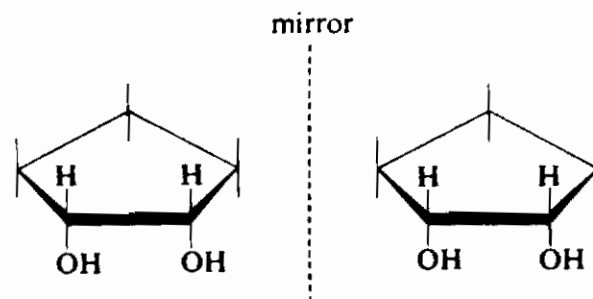
*cis*-1,2-Dibromocyclopentane*trans*-1,2-Dibromocyclopentane*cis*-1,3-Cyclopentanedicarboxylic acid*trans*-1,3-Cyclopentanedicarboxylic acid*cis*-1,3-Cyclobutanedicarboxylic acid*trans*-1,3-Cyclobutanedicarboxylic acid*cis*-1,2-Dimethylcyclopropane*trans*-1,2-Dimethylcyclopropane

اگر مدل‌های سیس و ترانس ۱، ۲ سیکلوپنتان دیول را مورد بررسی بیشتر قرار دهیم، در می‌یابیم که هر ترکیب دارای دو مرکز کایرال است. می‌دانیم (بخش ۱۸-۴) ترکیباتی که دارای بیش از یک مرکز کایرال باشند غالباً "ولیکن نه همیشه" کایرال هستند. آیا این دیولها کایرالند؟ مانند همیشه، برای بررسی وجود کایرالیته باید مدل مولکول و مدل تصویر آینه آنها را ساخته و ببینیم که آیا آنها برهم منطبق هستند؟ با انجام این عمل در مورد ترانس-دیول در می‌یابیم که مدلها برهم منطبق نیستند. ترانس دیول کایرال است و لذا دو مدل ساخته شده، مربوط به انانتیومرها هستند. سپس ملاحظه می‌کنیم که مدلها با چرخش حول پیوند ساده به هم قابل تبدیل نیستند. از اینرو آنها ایزومرهای کنفورماسیونی نبوده، بلکه ایزومرهای کنفیگوراسیونی هستند، این ترکیبات باید از هم قابل جداسازی بسوده - تفکیک - و پس از جدا شدن، از خود فعالیت نوری نشان دهند.



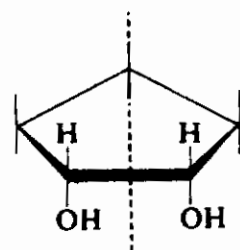
Not superimposable
Enantiomers: resolvable
trans-1,2-Cyclopentanediol

حال سپس ۱-۲ سیکلوپنتان دیول را مورد بررسی قرار می دهیم . این ترکیب نیز دارای دو مرکز کایرال است ، آیا این مولکول هم کایرال می باشد ؟ در اینجا متوجه می شویم که مدل مولکول و مدل تصویر آئینه‌ای اش برهم قابل انطباقند . سپس ۱-۲ - سیکلوپنتان دیول



Superimposable
A meso compound
cis-1,2-Cyclopentanediol

با وجود این که دارای مرکز کایرال است ، خود کایرال نیست ، این ترکیب به صورت دو فرم ایزومری وجود نداشته و از نظر نوری فعال نیست . این ترکیب یک ترکیب مزو می باشد . ممکن است با توجه به این که نیمی از مولکول تصویر آئینه‌ای نیم دیگر است ، درک نمائیم که سپس ۱ و ۲ سیکلوپنتان دیول دارای ساختمان مزو است (بخش ۱۸-۴) .



A meso compound
cis-1,2-Cyclopentanediol

از اینرو از دو، ۱، ۲ سیگلوپنتان دیولی که از سنتز بدست می‌آیند فقط یکی از آنها قابل جدا شدن به انانتیومرها است و یا به عبارت دیگر قابل تفکیک است، این ترکیب ترانس - دیول است. دیول دیگر ترکیبی منفرد، که غیرفعال و غیرقابل تفکیک است و باید دارای کنفیگوراسیون سیس باشد.

چه رابطه‌ای بین سیس - دیول مزو هرکدام از انانتیومرهای ترانس دیول وجود دارد؟ آنها نسبت بهم دی‌آسترئومرنند زیرا آنها استرئوایزومرهایی هستند که انانتیومر نیستند.

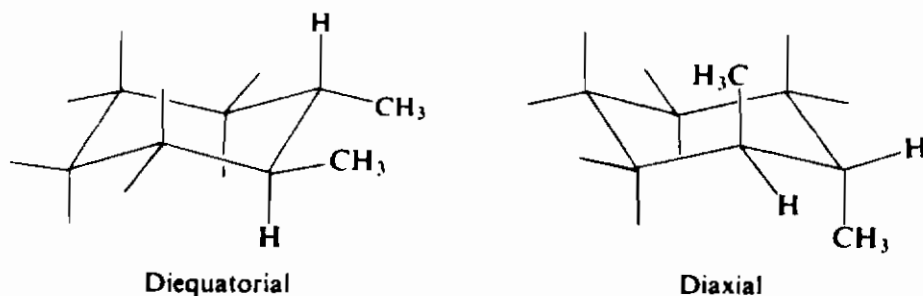
مسأله ۴ - ۵ پنج ترکیب از هشت ساختمان داده شده در بالا کایرالند. آنها کدامند؟

۱۴ - ۵ استرئوایزومری ترکیبات حلقوی، آنالیز کنفورماسیونی

Stereoisomerism of cyclic compounds. Conformational analysis

تا کنون موقعیت‌های نسبی گروهها را در ایزومرهای سیس و ترانس حلقه مسطح بررسی نمودیم؛ هر دو گروه در بالا یا در پایین سطح حلقه و یا یک گروه در بالا و دیگری در پایین سطح حلقه است. با در نظر گرفتن ایده چین‌خوردن حلقه‌ها ملاحظه می‌نمائیم که این نوع تصویری در مورد حلقه‌های چهار و پنج عضوی تصویری سطحی و در مورد حلقه‌های شش عضوی کاملاً غلط است.

اجازه دهید برای بررسی استرئوشیمی مشتقات سیکلوهگزان از روشهای آنالیز کنفور- ماسیونی استفاده کنیم. از آنجا که تا اندازه‌ای با برهم‌کنشهای گروه متیل آشنایی پیدا نموده‌ایم، اجازه دهید دی‌متیل سیکلوهگزان را به عنوان مثال انتخاب نمائیم.

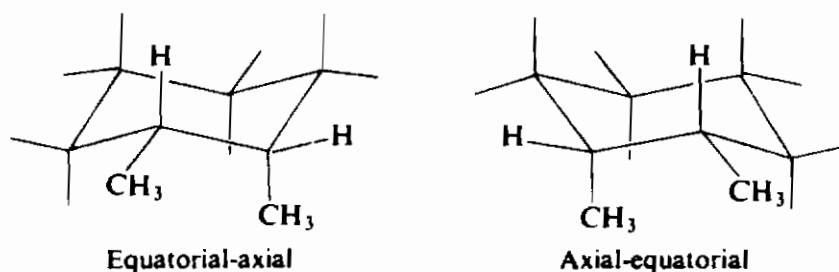


شکل ۱۱ - ۵ کنفورماسیونهای صندلی سیس - ۱، ۲ - دی‌متیل سیکلوهگزان

چنانچه فقط کنفورماسیون پایدار صندلی را مورد بررسی قرار دهیم در می‌یابیم که مثلاً مولکول ترانس - ۱، ۲ دی‌متیل سیکلوهگزان به دو صورت کنفورماسیونی می‌تواند وجود داشته

باشد (شکل ۱۱-۵ را ببینید). در یکی، هر دو گروه CH_3 - در موقعیت استوایی و در دیگری هر دو گروه مذکور در موقعیت محوری هستند. از این رو ملاحظه می‌کنیم که دو گروه CH_3 - در ایزومر ترانس لزوماً در جهت‌های مخالف حلقه قرار نمی‌گیرند، در واقع به علت وجود ازدحام فضایی کمتر بین گروه‌های CH_3 - و هیدروژن‌های محوری حلقه (برهم‌کنش ۱، ۳، ۵ و محوری کمتر کنفورمسیون پایدارتر، کنفورمسیون دو استوایی است).

یک مولکول سیس-۲، ۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان می‌تواند به صورت دو کنفورمسیون وجود داشته باشد (شکل ۱۲-۵ را ببینید) در این حالت دو کنفورمسیون از نظر پایداری یکسان هستند. (آنها تصاویر آینه‌ای یکدیگرند) زیرا در هر کدام یک گروه CH_3 - استوایی و یک گروه محوری وجود دارد.



شکل ۱۲-۵ کنفورمسیون‌های صندلی سیس-۲، ۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان

در پایدارترین کنفورمسیون ترانس-۲، ۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان، هر دو گروه CH_3 - موقعیت خلوت استوایی را اشغال می‌نمایند. در هر یک از کنفورمسیون‌های سیس-۲، ۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان فقط یک گروه CH_3 - می‌تواند موقعیت استوایی را اشغال کند. تعجبی ندارد که در یابیم: ترانس-۲، ۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان پایدارتر از سیس-۲، ۱-سیکلوهگزان باشد.

جالب است که بدانیم در پایدارترین کنفورمسیون (دو استوایی) ایزومر ترانس، فاصله گروه‌های CH_3 - از یکدیگر برابر فاصله آنها در هر یک از کنفورمسیون‌های ایزومر سیس است. واضحاً، رانش بین گروه‌های متیل نیست که باعث اختلاف در پایداری بین ایزومرهای سیس و ترانس می‌شود، بلکه علت آن برهم‌کنش‌های ۱، ۳، ۵-دومحوری می‌باشد (بخش ۱۲-۵). حال باید دید که ایزومر ترانس به چه میزان پایدارتر است؟ در سیس-۲، ۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان یک گروه متیل محوری وجود دارد که به معنای دو برهم‌کنش ۱، ۳، ۵-دومحوری متیل هیدروژن، با هر یک از دو اتم هیدروژن می‌باشد. (این برهم‌کنش‌ها چیزی مانند دو برهم‌کنش بوتان گوش‌مخس ۱۲-۵) بین گروه‌های متیل و اتم‌های کربن حلقه است.) علاوه بر این، یک

اندرکنش بوتان - گوش بین دوگروه متیل وجود دارد . براساس $۵/۹$ کیلوکالری برای هر برهم کنش - ۳۰۱ - دومحوری متیل - هیدروژن یا برهم کنش بوتان - گوش ، مجموعاً " $۲/۷$ کیلوکالری کشش واندروالسی برای سیس - ۲۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان قابل محاسبه است . در ایزومر ترانس (دواستوایی) برهم کنشهای - ۳۰۱ - دومحوری متیل - هیدروژن وجود ندارد ، بلکه یک برهم کنش بوتان - گوش بین گروههای متیل وجود دارد . که $۵/۹$ کیلوکالری کشش واندروالس به ملکول اعمال می کند . چنانچه $۵/۹$ کیلوکالری از $۲/۷$ کیلوکالری کم شود نتیجه گرفته می شود که ایزومر ترانس $۱/۸$ کیلوکالری برمول پایدارتر از ایزومر سیس است . این مقدار محاسبه شده نزدیکی بسیار خوبی با مقدار اندازه گیری شده $۱/۸۷$ کیلوکالری دارد .

مسأله ۵ - ۵ پایداری کنفورماسیونهای احتمالی صندلی ترکیبات زیر را مقایسه نماید :

(a) سیس - ۲۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان .

(b) ترانس - ۲۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان ،

(c) سیس - ۳۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان ،

(d) ترانس - ۳۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان ،

(e) سیس - ۴۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان ،

(f) ترانس - ۴۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان ،

(g) براساس $۵/۹$ کیلوکالری برمول برای هر برهم کنش - ۳۰۱ - دومحوری متیل - هیدروژن (جایی که ممکن است) اختلاف انرژی پتانسیل را بین اعضاء هر جفت از کنفورماسیونها پیش بینی نماید .

مسأله ۶ - ۵ براساس تئوری ، ک . اس . پیترز (در دانشگاه کالیفرنیا) اختلاف انرژی

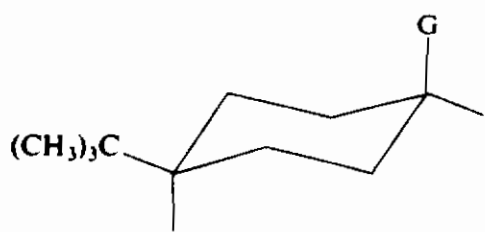
بین کنفورماسیونهای سیس - ۳۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان را محاسبه نموده ، این مقدار حدود $۵/۴$ کیلوکالری بیشتر از اختلاف انرژی بین کنفورماسیونهای ترانس - ۲۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان یا ترانس - ۴۰۱ - دی متیل سیکلوهگزان است .

(a) پیترز چه عامل خاصی را در ایزومر سیس - ۳۰۱ - تشخیص داده است ؟ (b) اگر برمبنای $۵/۹$ کیلوکالری به اختلاف انرژی $۵/۴$ کیلوکالری برای کنفورماسیونهای سیس - ۳۰۱ - برسیم چه مقدار را باید به مورد (a) نسبت داد ؟ (c) اختلاف انرژی پتانسیل بین سیس - و ترانس - ۳۰۱ ، ۲۰۱ ، ۱۰۱ - تترامتیل سیکلوهگزان به وسیله نورمن ال آلینگر (دانشگاه جورجیا) به میزان $۳/۷$ کیلوکالری برمول اندازه گیری شده است . این اندازه گیری به علت ارتباط با مسأله سیس

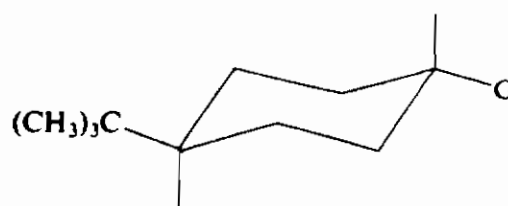
۳، ۱- دی‌متیل سیکلوهگزان انجام شده است. چه ارتباطی بین این اندازه‌گیری و قسمت‌های (a) و (b) وجود دارد؟ آیا اندازه‌گیری آلینگر محاسبات پیمتر را تأیید می‌کند؟

مسئله ۷-۵ پایداری نسبی ایزومرهای سیس-وترانس؛ (a) ۳، ۱-دی‌متیل سیکلوهگزان، (b) ۴، ۱-دی‌متیل سیکلوهگزان را پیش‌بینی نمایید. (c) براساس مقدار σ /۹ کیلوکالری بازاء برهم‌کنش ۳، ۱-دومحوری متیل-هیدروژن یا برهم‌کنش بوتان-گوش و به فرض این‌که هر استرئوایزومر فقط در کنفورم‌های پایداری وجود دارد، اختلاف انرژی پتانسیل بین اعضا هر جفت از استرئوایزومرها را پیش‌بینی نمایید.

آنالیز کنفورم‌های مشتقات سیکلوهگزان شامل استخلافات مختلف نیز به همین صورت دی‌متیل سیکلوهگزانها صورت می‌پذیرد. لازمست بخاطر داشته باشیم که از دو گروه مختلف، گروه بزرگتر تعادل دارد تا محل مناسبی را اشغال نماید. گروه حجیم بوتیل نوع سوم به علت برهم‌کنشهای ۳، ۱-دومحوری خیلی بزرگ (مسئله ۲-۵ ص) تعادل دارد تا موقعیت استوایی را اشغال نماید، چنانچه بطوری که معمول است استخلافات دیگر، کوچکتر از بوتیل نوع سوم باشند مولکول اغلب به یک کنفورم‌سیون منفرد محدود می‌شود و آن کنفورم‌سیونی است که در آن بوتیل نوع سوم در موقعیت استوایی قرار گرفته است. سیکلوهگزانهای I و II را که دارای یک گروه ۴-بوتیل نوع سوم سیس یا ترانس نسبت به استخلاف است را در نظر بگیرید. در هر دو دی‌استرئومر گروه بوتیل نوع سوم گروه G را در موقعیت‌های محوری یا استوایی قرار می‌دهد. همچنین به علت دوری از آن اثر الکترونی ناچیزی را بر روی G اعمال می‌نماید. در



A *cis*-4-*tert*-butyl substituted cyclohexane



II
A *trans*-4-*tert*-butyl substituted cyclohexane

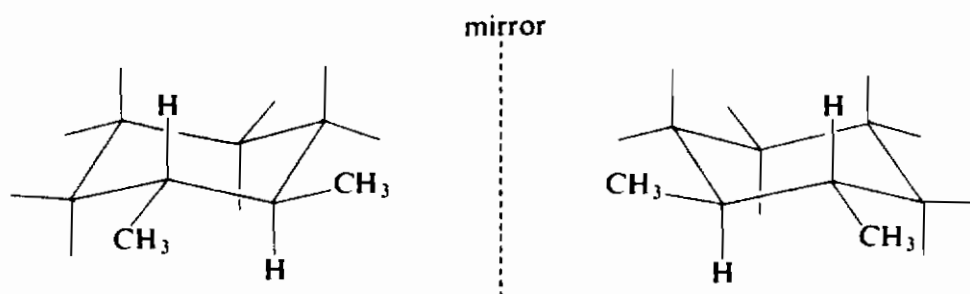
هی پیشنهاد پروفیسور ساؤل و اینشتین^۱ (از دانشگاه کالیفرنیا، لوس‌آنجلیس) از بوتیل نوع سوم در موارد زیادی برای آنکه گروه دیگر را در موقعیت ویژه قرار دهند، استفاده شده است. با این عمل مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی در ارتباط با استخلافات استوایی یا محوری امکان پذیر است.

۱- Saul Winstein

مسأله ۸-۵ با استفاده از اختلاف انرژیهای داده شده در مسأله ۲-۵ (صفحه ۲۴۹) برهم کنشهای ۱،۳-محوری آلکیل هیدروژنهای مختلف را محاسبه نموده و از روی این محاسبات اختلاف انرژی بین دو کنفورماسیون ترکیبات زیر را محاسبه نمایید .

(a) سیس-۴-بوتیل نوع سوم - متیل سیکلوهگزان ،
 (b) ترانس-۴-بوتیل نوع سوم - متیل سیکلوهگزان .
 (c) ترانس-۳-سیس-۴-دی متیل - بوتیل نوع سوم سیکلوهگزان .

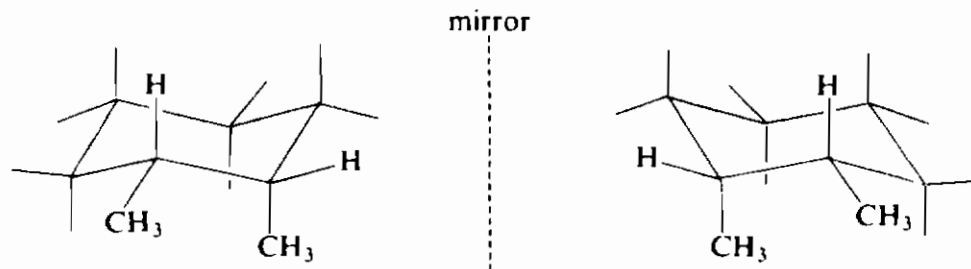
حال چه اظهار نظری می توانیم راجع به کایرالیتته احتمالی -۱،۲-دی متیل سیکلو-هگزان داشته باشیم . اجازه دهید مدلی از ترانس-۱،۲-دی متیل سیکلوهگزان - در کنفورماسیون پایدار تر دو استوایی- و تصویر آینه‌ای اش بسازیم . ملاحظه می کنیم که آنها برهم منطبق نیستند و از این رو انانتیومر می باشند . همچنین متوجه می شوم که آنها متحمل تبدیل



*Not superimposable; not interconvertible
 trans-1,2-Dimethylcyclohexane
 A resolvable racemic modification*

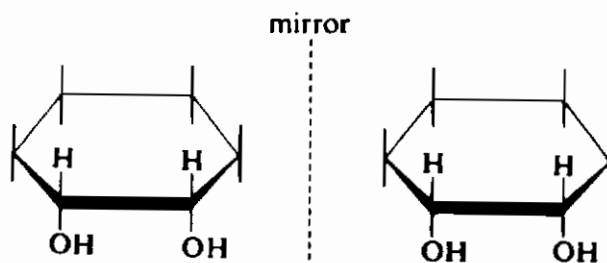
به یکدیگر نیز نمی گردند و از این رو ایزومرهای کنفیگوراسیونی هستند . (چنانچه ما یکی از آنها را به صورت کنفورماسیون صندلی عکس خود در آوریم ، نه تنها آن تبدیل به تصویر آینه‌ای اش نگردیده بلکه به کنفورماسیون دو محوری تبدیل می شود .) از این رو ترانس-۱،۲-دی-متیل سیکلوهگزان اصولاً "باید قابل تفکیک به انانتیومرهاش (کنفیگوراسیونی) باشد که هر کدام باید از نظر نوری فعال باشند .

حال اجازه دهید مدلهایی از سیس-۱،۲-دی متیل سیکلوهگزان و تصویر آینه‌ای اش را بسازیم . ملاحظه می کنیم که آنها قابل انطباق نبوده و از این رو انانتیومر هستند . برخلاف آنچه که برای ترکیب ترانس گفتیم ملاحظه می شود این مدلهای با تبدیل از یک نوع صندلی به نوع دیگر قابل تبدیل متقابلند اینها نسبت به هم انانتیومرهای کنفورماسیونی بوده و جز در حرارت‌های بسیار پائین بسرعت بهم تبدیل شده و نمی توان آنها را تفکیک کرده یا فعالیت نوری آنها را اندازه گرفت .

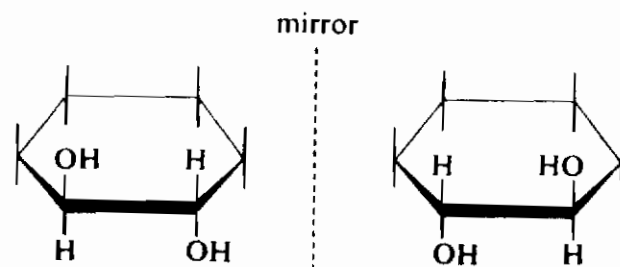


*Not superimposable; but interconvertible
cis-1,2-Dimethylcyclohexane
A non-resolvable racemic modification*

از این رو، درست مانند سپس - ووترانس - ۱، ۲ - سیکلوپنتان دیولها (بخش ۱۳ - ۵) می‌توانیم کنفیگوراسیونهای سپس - و ترانس ۱، ۲ - دی‌متیل سیکلوهگزان را با دانستن این مطلب که کدامیک از آن‌ها قابل تفکیک هستند شناسایی کرد. در واقع سپس - ۱، ۲ - دی - متیل سیکلوهگزان یک ترکیب مزونیست، بلکه یک نوع ترکیب را سمیک غیرقابل تفکیک است که برای بسیاری از منظوره‌های عملی دارای یک معنا می‌باشد، بطور خلاصه ۱، ۲ - دی‌متیل سیکلوهگزان به صورت دودی آسترئومر (کنفیگوراسیونی) و یا ایزومرهای سپس - و ترانس وجود دارد. ایزومر سپس به صورت یک زوج انانتیومر کنفورماسیونی وجود دارد. ایزومر ترانس به صورت یک زوج انانتیومر کنفیگوراسیونی وجود دارد که هر یک از اینها به نوبه خود به شکل دودی آسترئومر کنفورماسیونی (محوری - محوری و استوایی - استوایی) وجود دارند. به علت سهولت در تبدیل کنفورماسیونهای صندلی به یکدیگر می‌توان از شکلهای مسطح برای پیش‌بینی استرئوایزومری کنفیگوراسیونی مشتقات سیکلوهگزان استفاده کرد. بهر حال، برای درک هندسه واقعی چنین مولکولهایی و پایداری آنها باید از مدل‌هایی شبیه به مدل‌های شکلهای ۱۱ - ۵ و ۱۲ - ۵ استفاده نمود.



*Superimposable
cis-1,2-Cyclohexanediol*



Not superimposable
trans-1,2-Cyclohexanediol

مسأله ۹ - ۵ کدامیک از ترکیبات زیر قابل تفکیک و کدام غیرقابل تفکیک هستند؟
کدامیک مزو هستند؟ علاوه بر ترسیم، از مدل استفاده نمایید.

- (a) سیس - ۲،۱ - سیکلوهگزان دیول .
- (b) ترانس - ۲،۱ - سیکلوهگزان دیول .
- (c) سیس - ۳،۱ - سیکلوهگزان دیول .
- (d) ترانس - ۳،۱ - سیکلوهگزان دیول .
- (e) سیس - ۴،۱ - سیکلوهگزان دیوال
- (f) ترانس - ۴،۱ - سیکلوهگزان دیول .

مسأله ۱۰ - ۵ کدامیک (اگر وجود داشته باشند) از ترکیبات ذکر شده در مسأله ۹ - ۵

به صورت:

- (a) یک کنفورماسیون منفردند؟
- (b) یک زوج انانتیومر کنفورماسیونی هستند؟
- (c) یک زوج دی آسترئومر کنفیگوراسیونی هستند؟
- (d) یک زوج انانتیومر (کنفیگوراسیونی) که هریک به صورت یک کنفورماسیون منفرد هستند؟
- (e) یک زوج انانتیومر (کنفیگوراسیونی) که هریک به صورت یک زوج دی آسترئومر کنفور-
ماسیونی می باشند؟
- (f) هیچ کدام از این جوابها (جواب صحیح را ذکر کنید) .

مسأله ۱۱ - ۵ فرمولهای ساختمانی استرئوایزومرهای زیر را رسم نمایید، ترکیبات مزو

را مشخص نموده و زوج انانتیومرها را نشان دهید. آیا هیچ کدام از آنها (مانند سیس - ۲،۱ -
دی متیل سیکلوهگزان) به صورت مخلوط را سمیک غیرقابل تفکیک هستند؟

۱۵ - ۵ آنالیز سیکلوآلکانها

یک سیکلوپروپان به سادگی در سولفوریک اسید غلیظ حل می‌شود که از این نظر شبیه یک آلکن یا آلکین است (بخشهای ۲۹ - ۸ و ۱۳-۱۳). بهر حال این ترکیب به علت این حقیقت که بوسیله پرمنگنات رقیق و خنثی قابل اکسید شدن نیست، از هیدروکربنهای غیراشباعی متمایز می‌گردد.

سایر سیکلوآلکانها دارای خصوصیات مشابهی با ترکیبات زنجیر باز خود بوده و به وسیله همان راهها یعنی بی‌اثر بودن عمومی‌شان شناسایی می‌شوند. هیدروکربن حلقوی از روی فرمول مولکولی‌اش قابل تشخیص است. به عنوان مثال، خواص سیکلوهگزان نشان دهنده این واقعیت است که ترکیب مورد نظر یک آلکان است. بهر حال، آنالیز احتراق و تعیین وزن مولکولی نشان می‌دهد که فرمول مولکولی C_6H_{12} می‌باشد. تنها یک ساختمان حلقوی (اگرچه نه لزوماً یک حلقه شش‌عضوی) منطبق با این مجموعه از داده‌ها می‌باشد. (آنالیز سیکلوهگزانها به وسیله طیف‌سنجی در فصل ۱۷ مورد بحث قرار خواهد گرفت.)

مسئله ۱۲ - ۵ فرمولهای مولکولی: $n(a')$ - هگزان و سیکلوهگزان، $n(b)$ - پنتان و سیکلوپنتان، (c) دو دکان، n - هگزیل سیکلوهگزان و سیکلوهگزیل سیکلوهگزان را مقایسه نمائید. (d) به طور کلی چگونه می‌توانید تعداد حلقه‌ها را در یک ترکیب از روی فرمول مولکولی و درجه غیراشباعی بودن استنتاج نمائید؟

مسئله ۱۳ - ۵ فرمول مولکولی: (a) سیکلوهگزان، (b) متیل سیکلوهگزان، (c) ۲،۱-دی‌متیل سیکلوبوتان چیست؟ (d) آیا فرمول مولکولی اطلاعاتی راجع به اندازه حلقه در یک ترکیب به ما می‌دهد؟

(آنالیز سیکلوهگزانها به وسیله طیف‌سنجی در فصل ۱۷ مورد بحث قرار خواهد گرفت)

مسائل

۱ - فرمولهای ساختمانی ترکیبات زیر را رسم کنید :

(a) متیل سیکلوپنتان

(b) ترانس - ۳،۱ - دی کلرو سیکلوهپتان

(c) سیس - ۲ - برم - ۱ - متیل سیکلوپنتان

(d) سیکلوهگزیل - سیکلوهگزان

(e) ۱،۱ - دی متیل - ۴ - کلرو سیکلوپنتان

(f) ۱ - کلرو بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان

۲ - ساختمان و نامهای محصولات آلی عمده قابل انتظار از هریک از واکنشهای زیر را

بنویسید :

(a) سیکلو پروپان + Cl_2 و FeCl_3

(b) سیکلو پروپان + Cl_2 (300°)

(c) سیکلو پروپان + H_2SO_4 ، غلیظ

(d) سیکلوپنتان + Cl_2 و FeCl_3

(e) سیکلوپنتان + Cl_2 (300°)

(f) کلروسیکلوپنتان + CuLi و $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

۳ - ساختمانهای کلیه ایزومرهای ترکیبات زیر را بنویسید . برای مشتقات سیکلوهگزان

فرمولهای سطح (ص) در اینجا کافی هستند . زوج ایزومرها و ترکیبات مزو را مشخص کنید .

(a) دی کلروسیکلو پروپانها

(d) دی کلرو سیکلو هگزانها

(b) دی کلروسیکلو بوتانها

(e) کلرو - ۱،۱ - دی متیل سیکلوهگزانها

(c) دی کلروسیکلو پنتانها

(f) ۱،۳،۵ - تری کلرو سیکلو هگزانها

(g) تعدادی از استرئو ایزومرهای ۱،۲،۳،۴،۵،۶ - هگزا کلروسیکلوهگزان وجود دارند .

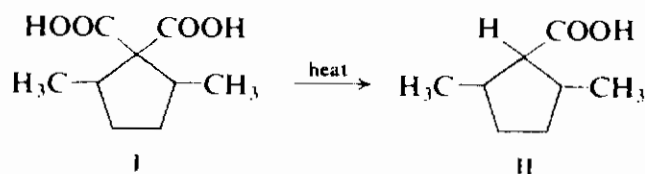
بدون رسم همه آنها ، ساختمان پایداترین ایزومری را مشخص نموده و نشان دهید که آن کنفورمسیون ارجح است .

۴ - (a) ۵،۲ - دی متیل - ۱،۱ - سیکلوپنتان دی کربوکسیلیک اسید (I) را می توان

به صورت دو ترکیب غیرفعال نوری (A و B) با نقاط ذوب مختلف تهیه کرد . ساختمانهای

آنها را رسم کنید . (b) در اثر حرارت ، A به ۵،۲ - دی متیل سیکلوپنتان دی کربوکسیلیک

اسیدها (II) تبدیل شده و B فقط به یکی تبدیل می گردد . ساختمانهای A و B را مشخص کنید .



۵- ترکیبات زیر به دو انانتیومر فعال نوری قابل تفکیک هستند .



2,2'-Diaminospiro[3.3]heptane

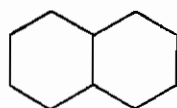
با استفاده از مدل و سپس رسم فرمولهای سه بعدی این مورد را توصیه نمائید . مرکز کایرال را در مولکول مشخص نمائید .

۶- (a) ترانس-۲،۱-دی-متیل سیکلوهگزان تقریباً ۹۹% بصورت کنفورمسیون دو استوایی وجود دارد . از طرف دیگر ترانس-۲،۱-دی بروموسیکلوهگزان (یا ترانس-۲،۱-دی کلروسیکلوهگزان) تقریباً بطور مساوی به صورت کنفورمسیونهای دو استوایی و دو محوری وجود دارند ، علاوه براین جزء کنفورمسیون دو محوری با افزایش قطبیت حلال ، کاهش می یابد . چگونه این تضاد را بین ترکیبات دی-متیل و دی-برومو (یا دی-کلرو توجیه می کنید)؟ (راهنمایی . مساله ۱۱ ، ص را ببینید) .

(b) اگر ترانس-۳-سیس-۴-دی بروم-بوتیل نوع سوم سیکلوهگزان برای مدت طولانی حرارت داده شود به مخلوط تعادلی (تقریباً ۵۰ ، ۵۰) از خود و یک دی-آسترئومر تبدیل می شود . دی-آسترئومر چیست ؟ چگونه پایداری نسبتاً برابر این دودی آسترئومر را توجیه می کنید ؟ (در اینجا و در (c) کنفورمسیون پایداری را برای هر دی-آسترئومر بنحوی در نظر بگیرید که گروه بوتیل نوع سوم در حالت استوایی باشد . .

(c) دو ۴،۳-دی بروم-بوتیل نوع سوم سیکلوهگزان دی-آسترئومری دیگر وجود دارد . آنها چه هستند ؟ چگونه این حقیقت که هیچ کدام از آنها به میزان قابل توجهی در مخلوط تعادلی وجود ندارند را توجیه می کنید ؟

۷- ترکیب دکالین $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ شامل دو حلقه سیکلوهگزان آمیخته هم است :

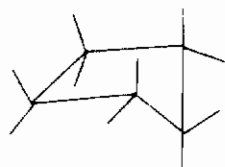


Decalin

(a) با استفاده از مدلها نشان دهید که چگونه دو دکالین ایزومری سیس و ترانس می‌تواند وجود داشته باشد. (b) چند کنفورمسیون مختلف آزاد از کشش زاویه‌ای برای سیس دکالین ممکن است؟ برای ترانس دکالین چطور؟ (c) کدامیک پایدارترین کنفورمسیون برای سیس دکالین است؟ برای ترانس دکالین چطور؟ این حقیقت را که ترانس دکالین پایدارتر از سیس دکالین است توجیه کنید؟ (راهنمایی: هر حلقه را به ترتیب در نظر بگیرید. بزرگترین استخلافات بر روی کدام حلقه (ست)؟) (e) اختلاف در پایداری بین سیس و ترانس - دکالین در حدود 2 kcal/mol است. تبدیل یکی به دیگری فقط تحت شرایط بسیار سخت اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر فرمهای صندلی و قایق پیچ‌خورده سیکلو-هگزان، به اندازه 6 kcal/mol اختلاف پایداری دارند ولیکن به سادگی در دمای اتاق به یکدیگر تبدیل می‌شوند. چگونه این تضاد را توجیه می‌کنید؟ برای نشان دادن پاسخ خود منحنی‌های انرژی را رسم کنید.

۸- آلینگجر (ص) دریافت که اختلاف انرژی بین سیس و ترانس ۱، ۳- دی بوتیل‌نوع سوم $5/9 \text{ kcal/mol}$ است و در نظر گرفت که این تعداد نشان‌دهنده اختلاف انرژی بین فرمهای صندلی و قایق پیچ‌خورده سیکلو-هگزان است. از موضع آلینگجر دفاع کند.

۹- پیشنهاد شده است که در برخی سیکلوپنتانهای استخلاف شده خاص، حلقه ترجیحا "به فرم" "پاکتی" وجود دارد:

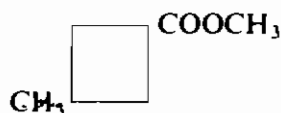


با استفاده از مدل توضیحی ممکن را برای حقایق زیر پیشنهاد کنید.

(a) اتصال یک گروه متیل به حلقه سیکلوپنتان که تحت کشش زیاد است، باعث بالا رفتن گرمای احتراق، به میزان بسیار کمی نسبت به اتصال یک گروه متیل به حلقه سیکلو-هگزان که تحت کشش نیست، می‌گردد. (راهنمایی: گروه متیل مستقر در فرم "پاکتی" در کجا قرار دارد؟)

(b) از ۱، ۲- دی متیل سیکلوپنتانها، ایزومر ترانس پایدارتر از سیس است. از طرف دیگر از ۱، ۳- دی متیل سیکلوپنتانها، ایزومر سیس پایدارتر از ایزومر ترانس است.

(c) ایزومر سیس، متیل - ۳ - متیل سیکلوپنتان کربوکسیلات پایدارتر از ایزومر ترانس است.



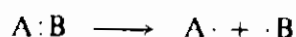
آکیل هالیدها

جایگزینی نو کلتوفیلی آلیفاتیک

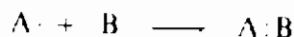
۱-۶ شیمی همولیتیک و هترولیتیک Homolytic and heterolytic chemistry

شیمی وجود خود را به عنوان یک علم مدیون تغییرات شیمیائی، یعنی تبدیل یک ماده به ماده دیگر است. مولکولهای قدیمی تبدیل به مولکولهای جدیدی می‌شوند، یعنی پیوندهای قدیمی باید شکسته شده و پیوندهای جدیدی ایجاد گردند - این پیوندها در شیمی آلی بیشتر از نوع پیوندهای کووالانسی هستند.

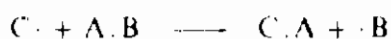
دیدیم (بخش ۱۴-۱) که شکستن پیوند کووالانسی ممکن است به دو شکل اساسی صورت پذیرد، نوع شکستن به اتفاقی که برای دو الکترون سازنده پیوند می‌افتد، بستگی دارد. در همولیز، یک الکترون در اختیار هر جزء قرار می‌گیرد، در هترولیز هر دو الکترون به یک جزء اختصاص می‌یابد. نامهای "همولیز" و "هترولیز" فقط به مفهوم لفظی‌شان (صفحه ۲۹)، به معنی شکستن پیوند مورد استفاده قرار می‌گیرند ولیکن عناوین "همولیتیک" و "هترولیتیک" - کلمات بهتری بوده - به مفهوم وسیعتری که شامل فرآیند ایجاد پیوند نیز هست مورد استفاده قرار می‌گیرند و این الفاظ بیان‌کننده دودسته وسیع از واکنشهای آلی هستند. از این رو واکنشهای همولیتیک و واکنشهایی هستند که در آنها الکترونهای پیوند به‌طور منفرد دور شده و یا در اختیار قرار می‌گیرند. خواه پیوندها شکسته شوند.



یا ایجاد می‌گردد.

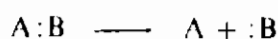


و یا به‌طور همزمان شکسته و ایجاد می‌شود



هریک از اتم‌های مجزا شده یکی از الکترون‌های پیوند را می‌گیرد، و هرکدام از اتم‌های متصله یکی از الکترون‌های پیوند را تأمین می‌نماید.

واکنش‌های هترولیتیک؛ واکنش‌هایی هستند که در آنها الکترون‌های پیوندی به‌صورت زوج دور شده یا تأمین می‌گردند. جایی که پیوند شکسته می‌شود



یا ایجاد می‌گردد



و یا به‌طور همزمان شکسته و ایجاد می‌شود



یکی از اتم‌های مجزا شده هر دو الکترون را به‌خود اختصاص داده و یا یکی از اتم‌های متصله هر دو الکترون را تأمین می‌نماید.

شیمی همولیتیک از این رو شیمی الکترون فرد و شیمی هترولیتیک شیمی زوج الکترون‌ها است. شیمی همولیتیک به ذرات خنثی که رادیکال‌های آزاد نامیده می‌شوند مربوط است، در حالی که شیمی هترولیتیک به بازهای مثبت و منفی، کاتیون‌ها و آنیون‌ها مربوط می‌شود. واکنش‌های همولیتیک نوعاً "در فاز گازی یا حلال‌هایی که عامل اصلی آنها یک محیط خنثی برای مولکول واکنش‌دهنده، برای حرکت به اطراف ایجاد می‌نمایند، انجام می‌شود. واکنش‌های هترولیتیک نوعاً "در محلول انجام می‌گیرد. حلال چنانچه خواهیم دید اثرات پر قدرتی را اعمال می‌نماید. میزان این قدرت تازه و حالا احساس می‌شود.

تا کتون واکنشی که به‌طور عمده مورد مطالعه قرار گرفته است. واکنش جایگزینی رادیکال‌های آزاد است. همان‌طور که مثال در مورد این واکنش یعنی هالوژناسیون آلکانها نشان داد، این واکنش قسمتی از شیمی همولیتیک است. اکنون اجازه دهید مطالعه خود را در باره شیمی هترولیتیک آغاز نمائیم. قسمت عمده شیمی آلی، هترولیتیک است و این نوع واکنش بیشتر

وقت ما را در باقیمانده کتاب خواهد گرفت. واکنشهایی که با آنها شروع خواهیم کرد مانند هالوژناسیون واکنشهایی جایگزینی هستند ولیکن از نوعی کاملاً متفاوت: هترولیتیک و نوع خاصی از آن، جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک.

۲-۶ سرعت نسبی واکنشهای رقابت کننده Relative rates of competing reactions

در مطالعه جایگزینی نوکلئوفیلی، درک خود را از اصل حاکم بر شیمی آلی یعنی وابستگی رفتار شیمیایی به ساختمان مولکولی به طور قابل ملاحظه‌ای گسترش می‌دهیم. قبل از آن که وارد مباحث دیگر شویم، به یاد بیاوریم که به طور کلی چگونه باید با مساله رفتار شیمیایی برخورد نمائیم.

در یک طرف واکنش مجموعه‌ای از، مولکولها را داریم که به طور کور در اطراف حرکت نموده و به هم برخورد می‌نمایند. اساساً برای مولکولها تعدادی حق انتخاب وجود دارد و یا به عبارت دیگر تعدادی واکنش را به طور قابل قبولی می‌توانند انجام دهند. واکنشی که واقعا انجام می‌گیرد - یا لاقلاً ارجحیت دارد - واکنشی است که از همه سریعتر است. از این رو رفتار شیمیایی به مساله سرعت نسبی واکنشهای رقابت کننده مربوط می‌شود.

چنان که در مطالعه هالوژناسیون آلکانها دیدیم، سرعت نسبی واکنشها، تعیین می‌کنند که (a) چه اتفاقی می‌افتد: به عنوان مثال یک اتم هالوژن، خود را به هیدروژن متان چسبانده و هیدروژن را جدا می‌سازد، عمل متناوب چسبیدن به کربن و جدا شدن اتم هیدروژن به طور قابل ملاحظه‌ای کندتر بوده و در واقع اتفاق نمی‌افتد (بخش ۲۱-۲).
(b) کجا اتفاق می‌افتد: یک اتم هالوژن، یک اتم هیدروژن آلکان را بهتر از هیدروژن متان جدا می‌نماید. به همین ترتیب یک هیدروژن نوع سوم را بهتر از هیدروژن نوع اول جدا می‌نماید (بخش ۲۳-۳).

(c) حتی اگر اتفاق بیفتد: یک اتم کلر هیدروژن را از یک آلکان جدا می‌کند، یک اتم ید چنین عملی را انجام نمی‌دهد، زیرا اتحاد دو اتم ید سریعتر صورت می‌پذیرد. (بخش ۲۵-۲).

از این رو یک واکنش شیمیایی نتیجه رقابت است، مسابقه‌ای که در آن دوندۀ سریعتر پیروز می‌شود. دیدیم که مهمترین عامل در تعیین سرعت یک واکنش، انرژی فعالیت است. یک مجموعه از مولکولها تمایل به انجام کاری دارند که برای آنها از همه ساده‌تر باشد. آنها راهی را تعقیب می‌نمایند که کمترین مقدار انرژی را لازم داشته باشد. یعنی وارد واکنشی با کمترین مقدار E_{act} می‌شوند.

در نهایت برای کمک به درک E_{act} - قادر به توجیه آن باشیم، یا حتی گاهی آنرا پیش‌بینی نمائیم - می‌توان از سایر وسیله‌های روشنگر، مانند حالت گذرا نیز استفاده نمود. هرچه حالت گذرا نسبت به واکنش دهنده پایدارتر باشد، E_{act} کوچکتر بوده، واکنش سریعتر انجام می‌گیرد. ایده حالت گذرا، یک رابطه ذهنی بین ساختمان مولکولی و رفتار شیمیایی برای ما ایجاد می‌نماید.

چیزی که در بالا گفتیم براساس این مطلب است که مقادیر نسبی محصولات که از یک واکنش شیمیایی به دست می‌آید به سرعت نسبی که آنها ابتدا تشکیل می‌گردند مربوط است، یعنی می‌توان گفت هنگامی که یک محصول خاص ایجاد شد، بدون تغییر در انتظار واکنشهای رقابتی باقی خواهد ماند. در مورد بیشتر واکنشهایی که مورد مطالعه قرار می‌دهیم این مطلب صادق است. در شرایط انتخاب شده بیشتر واکنشهای آلی اساساً "غیرقابل برگشت" یعنی یک طرفه هستند.

ولیکن همیشه چنین حالتی وجود ندارد. بعضی از واکنشها برگشت پذیر بوده و بین محصولات مختلف تعادل برقرار می‌گردد. چیزی که ما در این حالت به دست می‌آوریم محصولی نیست که ابتدا سریعتر تشکیل می‌شود بلکه محصولی است که در نهایت جهت تعادل به نفع تشکیل آن می‌باشد. ما مثلهایی از این نوع رفتار را در آینده خواهیم دید. از این رو غیرقابل برگشت پذیری چیزی نیست که به سادگی بتوان آنرا برای یک واکنش آلی فرض نمود، بلکه باید به وسیله تجزیه تأیید گردد و هنگامی که کاملاً "تأیید شد" می‌توان براساس سرعتهای نسبی، ترکیب محصول را توجیه نمود.

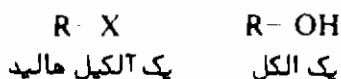
در مطالعه جایگزینی نوکلئوفیلی، ما با رقابت بین راههای واکنش سروکار داریم. در این فصل رقابت بین مکانیسمهای مختلف جایگزینی نوکلئوفیلی و در فصل بعد رقابت بین جایگزینی نوکلئوفیلی و واکنشی از نوعی کاملاً متفاوت یعنی واکنش حذفی را مورد بررسی قرار می‌دهیم. به سرعت نسبی واکنشهای رقیب و نوع حالتهای گذرای که از آن عبور می‌نمایند توجه خواهیم کرد. از همه مهمتر عواملی که تعیین کننده پایداری این حالتها را گذرا هستند مورد مطالعه قرار می‌گیرند، عواملی که در ضمن مطالعه شیمی آلی با آنها سروکار پیدا خواهیم کرد.

۳ - ۶ ساختمان آلکیل هالیدها و الکلها. گروه عاملی

Structure of alkyl halides and alcohols. The functional group

در معرفی جایگزینی نوکلئوفیلی عمدتاً با دو خانواده از ترکیبات سروکار داریم، آلکیل هالیدها و الکلها، آلکیل هالیدها دارای فرمول عمومی RX و الکلها دارای فرمول عمومی

ROH هستند ، در هردو مورد R یک گروه آلکیل یا آلکیل استخلاف شده است .



سیمای اختصاصی ساختمان یک آلکیل هالید اتم هالوژن ، X - است و واکنشهای اختصاصی آن واکنشهایی هستند که بر روی اتم هالوژن اتفاق می افتند . یک اتم یا گروهی از اتمها که تعیین کننده ساختمان یک خانواده خاص از ترکیبات باشند و همچنین خواص آنها را تعیین کنند به گروههای عاملی موسومند .

در آلکیل هالیدها ، گروه عاملی ، اتم هالوژن است و در الکلها گروه عاملی ، گروه هیدروکسی -OH می باشد . نباید فراموش کنیم که یک آلکیل هالید یا یک الکل دارای یک گروه آلکیل متصل به گروه عاملی است ، در شرایط مناسب قسمت آلکیل این مولکولها وارد واکنشهایی می شوند که خاص الکانها است به هر حال واکنشهایی که خاص هریک از این گروههای عاملی است ، واکنشهایی هستند که بر روی اتم هالوژن و یا گروه هیدروکسی اتفاق می افتند. بنابراین قسمت عمده ای از شیمی آلی ، شیمی مربوط به گروههای عاملی مختلف است . ما خواهیم آموخت که چگونه یک سری از خواص ویژه را به گروههایی ویژه در هر جا ربط دهیم .

هنگامی که بایک مولکول پیچیده شامل تعدادی گروه عاملی مواجه می شویم ، باید انتظار داشت که خواص این مولکول تقریباً ترکیبی از خواص گروههای عاملی مختلف باشد . به عنوان مثال ترکیبی که شامل هردو گروه -X و -OH می باشد هم یک آلکیل هالید و هم یک الکل است و واکنشهای مربوط به هریک از دو ترکیب را بسته به شرایط آزمایش می تواند انجام دهد . البته خواص یک گروه ممکن است به وسیله گروه دیگری تغییر یابد ، درک این تغییرات اهمیت زیادی دارد ولیکن نقطه حرکت ما بررسی شیمی هر گروه عاملی منفرد می باشد .

در این فصل آلکیل هالیدها را به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار می دهیم . شیمی آنها را بررسی کرده و نظر خود را به مهمترین واکنش آنها یعنی ، جایگزینی نوکلئوفیلی معطوف می داریم .

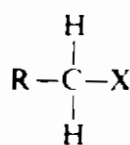
الکلها را به علت پیچیدگی زیادتر شیمی شان بعداً" به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار خواهیم داد ، (فصول ۱۲ و ۱۱) . ولیکن نمی توان در شیمی آلی هیچ خانواده ای بدون مواجه شدن با الکلها وارد شد و در این مورد شیمی الکیل هالیدها مستثنی نیست . برای شروع باید گفت که آلکیل هالیدها و در واقع بیشتر ترکیباتی که تحت واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی قرار می گیرند ، تقریباً" همیشه از الکلها ساخته می شوند . بعد ، وقتی الکل هالیدها را ساختیم و به آنها اجازه وارد شدن در واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی را دادیم مجدداً" با الکلها

مواجه می‌شویم که نقشهای متعددی را ایفا می‌کنند. الکلها ممکن است واکنشگرهایی باشند که با آلکیل هالیدها وارد واکنش می‌شوند و یا محصول واکنش بوده و یا حلالی باشند که واکنش در آنها اتفاق می‌افتد (در واقع چنان‌که خواهیم دید تهیه الکیل هالیدها نیز شامل جایگزینی نوکلئوفیلی است که در این حالت الکلها به‌عنوان واکنش‌دهنده متحمل واکنش جایگزینی می‌شوند). از این‌رو در این فصل باید به‌اندازه کافی راجع به الکلها بیاموزیم تا قادر به انجام کار با آنها باشیم. باید بدانیم که چه نوع ساختمانی دارند، چگونه نام‌گذاری و طبقه‌بندی می‌شوند و برخی خواص اساسی آنها چیست؟

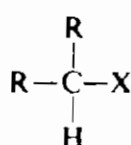
۴-۶ طبقه‌بندی و نامگذاری آلکیل هالیدها

Classification and nomenclature of alkyl halides

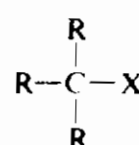
ما اتم کربن را بسته به این که به چه تعداد اتم کربن دیگر متصل است به اتم کربن نوع اول، دوم و سوم طبقه‌بندی می‌نمائیم (بخش ۱۱-۳). یک الکیل هالید برحسب این که اتم هالوژن بر روی چه نوع کربنی است طبقه‌بندی می‌شود.



Primary
(1°)



Secondary
(2°)



Tertiary
(3°)

آلکیل هالیدهای مختلف که اعضای یک خانواده هستند و شامل گروه عاملی یکسان هستند تمایل به انجام واکنشهای یکسان دارند. به‌هرحال اختلاف در سرعت واکنشها دارند و این اختلاف در سرعت باعث ایجاد اختلافات عمیقتری می‌گردد.

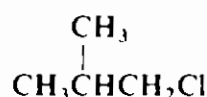
همان‌طور که دیده‌ایم (بخشهای ۸-۳ و ۱۰-۳) آلکیل هالیدها نیز به‌دو طریق نامگذاری می‌شوند. با نامهای معمول (برای هالیدهای ساده‌تر) و یا نامهای آیوپاک که در آن ترکیب به‌سادگی به‌صورت یک آلکان در نظر گرفته شده و هالوژن متصل به آن به‌عنوان زنجیر جانبی تلقی می‌شود. به‌عنوان مثال:



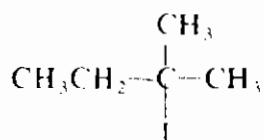
n-Butyl bromide
1-Bromobutane
(1°)



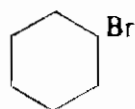
Isopropyl chloride
2-Chloropropane
(2°)



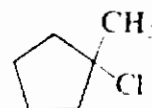
Isobutyl chloride
1-Chloro-2-methylpropane
(1°)



tert-Pentyl iodide
2-Iodo-2-methylbutane
(3°)



Bromocyclohexane
(2°)



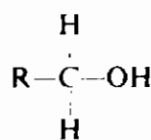
1-Chloro-1-methylcyclopentane
(3°)

باید توجه داشت که نامهای یکسان همیشه به مفهوم قرارگرفتن الکیل هالید در یک طبقه نیست. به عنوان مثال، ایزوپروپیل کلرید یک کلرید دوم است در حالی که ایزوبوتیل کلرید یک کلرید نوع اول می باشد.

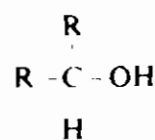
مساله ۱ - ۶ ایزومرهای کلروپنتان را که در مساله ۵-۳ صفحه رسم نموده اید در نظر گرفته و الکیل هالیدهای نوع اول، دوم و سوم را مشخص نمائید.

۵ - ۶ طبقه بندی و نامگذاری الکلها Classification and nomenclature of alcohols

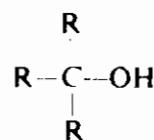
الکلها مانند آلکیل هالیدها برحسب نوع کربن حامل گروه -OH به صورت نوع اول، دوم و سوم طبقه بندی می شوند.



Primary
(1°)

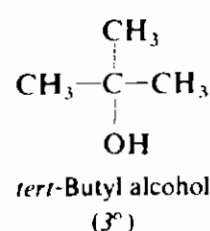
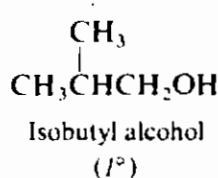
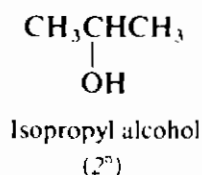
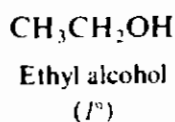


Secondary
(2°)



Tertiary
(3°)

الکلها به وسیله دوسیستم اصلی نامگذاری می شوند. برای نامگذاری الکلهای ساده تر غالباً از نامهای معمول استفاده می شود. نام معمول از نام گروه آلکیل همراه با لفظ الکل ساخته می شود. به عنوان مثال:

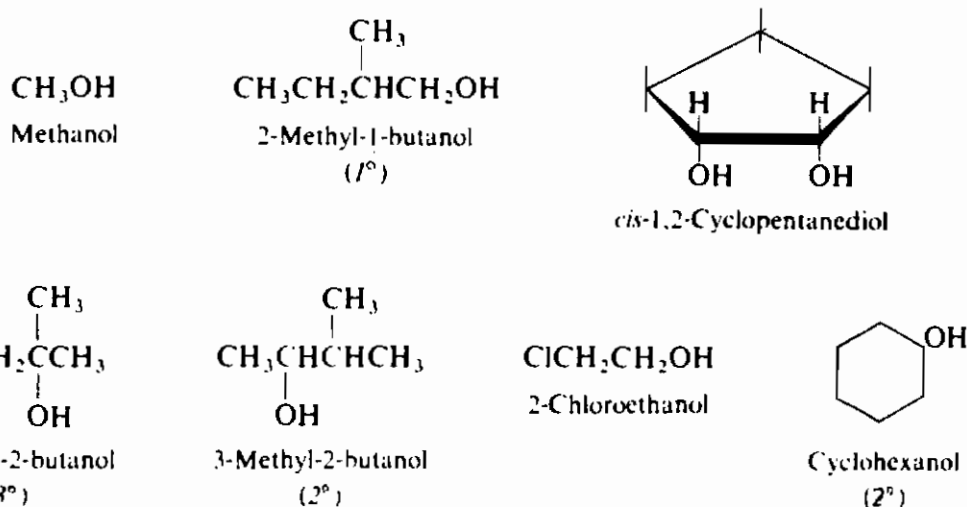


البته سیستم آیوپاک بیشتر مورد استفاده است و دارای قوانین زیر می‌باشد .

۱ - طولیترین زنجیر کربن ممتد حاوی گروه OH- به عنوان ساختمان اصلی انتخاب می‌شود . سپس فرض می‌شود که این ترکیب از جایگزینی هیدروژن‌های ساختمان اصلی با گروه‌های متفاوت مشتق شده باشد . ساختمان اصلی با نامهای اتانول ، پروپانول ، بوتانول و غیره بسته به تعداد اتمهای کربن شناخته می‌شود . این نامها از تعویض را (e) انتهای الکان مربوطه با "ال" (-ol) به دست می‌آیند .

۲ - محل گروه OH- در زنجیر مادر با شماره مشخص می‌شود ، معمولاً برای این مقصود از کمترین شماره ممکن استفاده می‌شود .

۳ - محل سایر گروه‌های متصل به زنجیر اصلی نیز به وسیله شماره مشخص می‌شود .



در این جا باید به یک تفاوت توجه نماییم : یک آلکیل هالید با نام هالوآلکان که ساختمان اصلی آن یک الکان است نامگذاری می‌شود و یک الکل با نام یک آلکانول که ساختمان اصلی آن یک الکل است شناخته می‌شود .

مساله ۲ - ۶ (a) با صرف نظر از انانتیومری ساختمانهای هشت ایزومر پنتیل الکل $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ را رسم نمایید . (b) هر کدام را بر طبق سیستم آیوپاک نامگذاری کنید . (c) هر یک را به صورت نوع اول ، دوم ، سوم مشخص نمایید (d) کدامیک ایزومر پنتیل الکل است ؟ کدام نرمال - پنتیل الکل می‌باشد ؟ کدام پنتیل الکل نوع سوم است ؟

Physical properties of alkyl halides

۶ - ۶ خواص فیزیکی آلکیل هالیدها

هالوآلکانها به علت وزن مولکولی بالاتر، دارای نقاط جوش بالاتری (جدول ۱ - ۶) از آلکانهای با تعداد کربن یکسان می باشند. برای یک گروه آلکیل معین، نقطه جوش با وزن اتمی هالوژن افزایش می یابد. از این رو یک فلورید دارای نقطه جوش پائین و یک ید دارای بالاترین نقطه جوش است.

برای یک هالوژن معین، نقطه جوش با افزایش تعداد کربن افزایش می یابد. همچون در آلکانها به ازاء هر اتم کربن اضافه شده به جز در مورد هم رده های خیلی پائین، نقطه جوش به میزان ۳۵ - ۲۵ درجه سانتیگراد افزایش می یابد. مانند قبل، شاخه دار شدن - شامل گروه های آلکیل یا خود هالوژن - باعث پایین آمدن نقطه جوش می گردد.

جدول ۱ - ۶ آلکیل هالیدها

Name	Chloride		Bromide		Iodide	
	B.p., °C	Density at 20°C	B.p., °C	Density at 20°C	B.p., °C	Density at 20°C
Methyl	- 24		5		43	2.279
Ethyl	12.5		38	1.440	72	1.933
<i>n</i> -Propyl	47	0.890	71	1.335	102	1.747
<i>n</i> -Butyl	78.5	.884	102	1.276	130	1.617
<i>n</i> -Pentyl	108	.883	130	1.223	157	1.517
<i>n</i> -Hexyl	134	.882	156	1.173	180	1.441
<i>n</i> -Heptyl	160	.880	180		204	1.401
<i>n</i> -Octyl	185	.879	202		225.5	
Isopropyl	36.5	.859	60	1.310	89.5	1.705
Isobutyl	69	.875	91	1.261	120	1.605
<i>sec</i> -Butyl	68	.871	91	1.258	119	1.595
<i>tert</i> -Butyl	51	.840	73	1.222	100 <i>d</i>	
Cyclohexyl	142.5	1.000	165			
Vinyl (Haloethene)	- 14		16		56	
Allyl (3-Halopropene)	45	.938	71	1.398	103	
Crotyl (1-Halo-2-butene)	84				132	
Methylvinylcarbinyl (3-Halo-1-butene)	64					
Propargyl (3-Halopropyne)	65		90	1.520	115	
Benzyl	179	1.102	201		93 ¹⁰	
α -Phenylethyl	92 ¹⁵		85 ¹⁰			
β -Phenylethyl	92 ²⁰		92 ¹¹		127 ¹⁹	
Diphenylmethyl	173 ¹⁹		184 ²⁰			
Triphenylmethyl	310		230 ¹⁵			

Dihalomethane	40	1.336	99	2.49	180d	3.325
Trihalomethane	61	1.489	151	2.89	subl	4.008
Tetrahalomethane	77	1.592	189.5	3.42	subl	4.32
1,1-Dihaloethane	57	1.174	110	2.056	179	2.84
1,2-Dihaloethane	84	1.257	132	2.180	d	2.13
Trihaloethylene	87		164	2.708		
Tetrahaloethylene	121				subl	
Benzal halide	205		140 ²⁹			
Benzotrihalide	221	1.38				

علی‌رغم قطبیت متوسط، الکیل‌هالیدها در آب غیرمحلولند. احتمالاً "عدم حلالیت ناشی از این حقیقت است که آلکیل‌هالیدها قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی با آب نیستند. آنها در حلالهای آلی با قطبیت کم مانند بنزین، اتر، کلروفرم و لیگروبین حل می‌شوند. ترکیبات ید و، بروم و پلی‌کلرو دارای دانسیته بیشتری از آب هستند.

آلکانها و آلکیل‌هالیدها دارای خواص فیزیکی هستند که از ترکیبات با قطبیت کم یعنی ترکیباتی که مولکولهای آنها به وسیله نیروهای واندروالسی یا جذب دو قطبی - دو قطبی ضعیف، نگاه داشته می‌شوند، قابل انتظار است. این ترکیبات دارای نقاط ذوب و جوش نسبتاً پائین بوده و در حلالهای غیرقطبی محلول و در آب غیرمحلولند.

قطبیت کم آنها نتیجه دیگری نیز دارد. با وجود این که آلکانها و آلکیل‌هالیدها حلالهای خوبی برای ترکیبات با قطبیت کم هستند - به عنوان مثال برای یکدیگر - آنها به میزان زیادی قادر به حلال‌پوشی یونهای ساده نیستند و از این رو نمی‌توانند نمکهای معدنی را حل کنند.

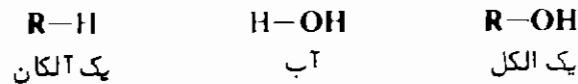
Physical properties of alcohols

۶ - ۷ خواص فیزیکی الکلها

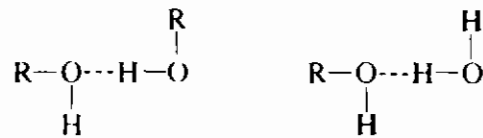
خواص فیزیکی الکلها، کاملاً "با خواص فیزیکی توصیف شده برای آلکانها و آلکیل‌هالیدها متفاوت است. برای این که ببینیم این تفاوتها چه هستند و چگونه ناشی شده‌اند، اجازه دهید ساختمان الکلها را مورد بررسی قرار دهیم.

گروه عاملی، گروه هیدروکسیل، $-OH$ ، است و از این رو برای درک خصوصیات فیزیکی الکلها باید به این گروه توجه کرد. چه انتظاری می‌توان از این گروه داشت؟ برای شروع باید گفت که این گروه شبیه گروه هیدروکسیل آب است که قبلاً با آن آشنا شده‌ایم. یک الکل همچنین دارای یک گروه آلکیل است و از این رو شبیه یک آلکان نیز می‌باشد. بنابراین چنان که در قبل عمل کردیم (بخش ۱-۲) باید به الکل به صورت ترکیبی از یک آلکان و آب، توجه نمود، از این طریق نه تنها می‌توان خواص فیزیکی الکلها را درک نمود بلکه بسیاری از خواص

شیمیایی آنها نیز قابل فهم است .



گروه هیدروکسیل کاملاً قطبی بوده و مهمتر از آن دارای سیمای ساختمانی خاصی نیز می‌باشد : این گروه دارای هیدروژن متصل به یک عنصر الکترون‌گاتیو یعنی اکسیژن است . از طریق گروه هیدروکسیل ، مولکولهای الکل قادر به ایجاد پیوندهای هیدروژنی هستند . ایجاد پیوندهای هیدروژنی بایکدیگر باعث بالابودن غیرعادی نقاط جوش الکلها شده (بخش ۲۰-۱) و ایجاد پیوندهای هیدروژنی با سایر مولکولها باعث حل شدن آنها در ترکیبات پروتون‌دار



مانند آب (بخش ۲۱-۱) می‌گردد . لذا این خصوصیات ، یعنی بالابودن نقطه جوش و حلالیت در حلالهای پروتون‌دار شبیه به خواص آب می‌باشد .

حال اثر گروه آلکیل را مورد بررسی قرار می‌دهیم . گروه هیدروکسیل ، هیدروفیلی است ، در حالی‌که گروه آلکیل ، لیپوفیلی می‌باشد ؛ با بزرگ شدن گروه آلکیل ، مولکول بیشتر شبیه آلکان شده و از این رو بیشتر لیپوفیلی می‌باشد . همان‌طور که دیده‌ایم (بخش ۲۱-۱) نتیجه چنین است : حلالیت در آب برای یک سری هم‌رده الکلها از اختلاف کامل اعضاء کوچکتر متانول و اتانول ، شروع شده ، سپس میزان حلالیت تدریجاً کاهش می‌یابد .

در این فصل به بررسی رفتار الکلها نه به‌عنوان حل‌شونده ، بلکه به‌عنوان حلال توجه خواهیم کرد . جایگزینی نوکلئوفیلی ، مانند بیشتر مباحث شیمی آلی ، به واکنشهای بیمن ترکیبات غیر یونی (معمولاً آلی) و یونی (معدنی یا آلی) مربوط است و از این رو باید حلالی انتخاب شود تا هردو واکنشگر را حل نماید . آب گرچه یک حلال خوب برای نمکهای معدنی است ولیکن یک حلال ضعیف برای ترکیبات آلی می‌باشد . حلالهای غیر قطبی - اتر ، کلروفرم بنزن - حلالهای خوبی برای ترکیبات آلی بوده ولیکن حلالهای ضعیفی برای نمکهای معدنی هستند . استفاده از الکلها ، بویژه الکلهای کوچکتر مانند متانول و اتانول - یک راه خوب و مرسوم - برای حل این مشکل است . گروه آلکیل لیپوفیلی آنها به حل نمودن واکنشگرهای آلی غیر یونی کمک نموده و گروههای هیدروکسیل آنها به واکنشگرهای یونی اجازه حل شدن را می‌دهند . از این رو متانول و اتانول به‌تنهایی یا مخلوط با آب ، محیطی مناسبی برای انجام واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک ایجاد می‌نمایند .

اکنون ، مساله خاصی که بهما مربوط می‌شود این است که یک الکل چگونه واکنشگرهای یونی را حل می‌نماید . اکسیژن گروه OH - بسیار منفی و هیدروژن آن بسیار مثبت است ، بعلاوه و مهمتر این که هر دو انتهای این دو قطبی کاملاً "باز و بدون ازدحام بوده و هیچ ممانعتی برای نزدیک شدن به یک یون برای آنها وجود ندارد . از این رو مانند آب و سایر حلالهای پروتون دار ، یک الکل کاتیونها و آنیونها را از طریق ایجاد پیوندهای یون - دو قطبی بسیار قوی حلال پوشی می‌نماید ؛ کاتیونها را از طریق الکترون های غیر پیوندی اکسیژن و آنیونها را از طریق پیوند هیدروژنی (شکل ۱-۶)

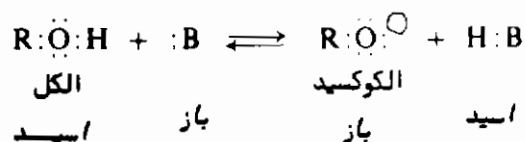


شکل ۱-۶ حلال پوشی یونها به وسیله یک الکل

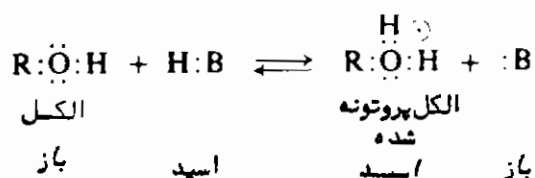
Alcohols as acids and bases

۸-۶- الکلها به عنوان اسیدها و بازها

در میان خواص شیمیایی مختلف الکلها ، در این مقطع باید با دو خاصیت آشنا شد . قدرت اسیدی و قدرت بازی آنها . این خواص ناشی از وجود گروه OH- است . هیدروژن به اکسیژن الکترون گاتیو متصل بوده ، از این رو اسیدی است ؛ این هیدروژن ممکن است به وسیله باز دیگر گرفته شود . باز مزدوج حاصل یک الکوکسید است .

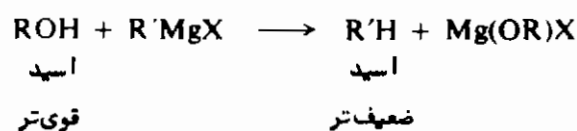
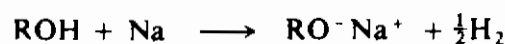


اکسیژن دارای الکترونهای غیر پیوندی بوده و از این رو بازی است ، اکسیژن می‌تواند یک پروتون (یا اسید دیگری) را قبول نماید . اسید مزدوج ایجاد شده یک الکل پروتونه شده است .

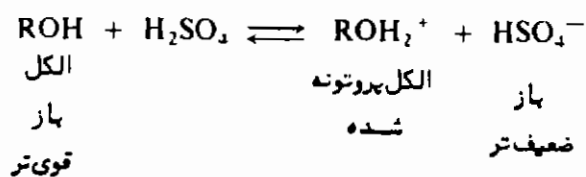


الکلها به چه میزان اسیدی یا بازی هستند؟ به خاطر داریم که گروه OH- شبیه آب است. به طور ساده الکلها تقریبا "به اندازه آب اسیدی و بازی اند". لزوماً اسیدها و بازهای مزدوج مشتق شده از الکلها نیز به اندازه اسید و بازهای مشتق شده از آب، اسیدی و بازی اند؛ الکلهای پروتونه شده بایون هیدرونیوم، H_3O^+ و الکوکسیدها با یون هیدروکسید OH^- قابل مقایسه اند.

مانند آب، الکلها در مقایسه با ترکیباتی مانند هیدروژن کلرید، سولفوریک اسید و حتی استیک اسید، اسیدهایی ضعیف هستند. ولیکن الکلها از اسیدهای بسیار ضعیف مانند الکانها به میزان زیادی قوی ترند؛ آنها به سادگی آلکانهای $R'H$ را از واکنشگرهای گرینیار $R'MgX$ (بخش ۱۶-۳) آزاد می نمایند. آنها به اندازه کافی اسیدی هستند تا با فلزات وارد واکنش شده، گاز هیدروژن آزاد نمایند.



مانند آب، الکلها به اندازه کافی بازی هستند تا از اسیدهای قوی مانند هیدروژن کلرید و هیدروژن سولفات قبول پروتون نمایند و از این رو باعث تفکیک کامل این ترکیبات گردند. به عنوان مثال:



مانند یون هیدروکسید، یونهای آلوکسید بازهای بسیار قوی هستند. ساختمان آنها بسته به طبیعت گروه الکیل متفاوت است و از این رو الکوکسیدها واکنشگرهایی بازی هستند که در قدرت بازی، حلالیت، اندازه مولکولی و شکل با یکدیگر - و گروه هیدروکسی - تفاوت دارند. آنها به سادگی از اثر الکلها بر فلزات همان طور که در بالا نشان داده شده است تهیه می شوند.

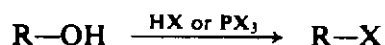
Preparation of alkyl halides

۹ - ۶ تهیه آلکیل هالیدها

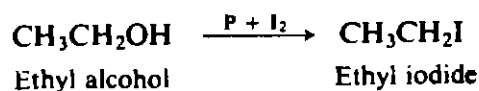
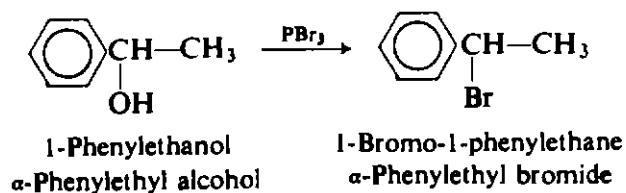
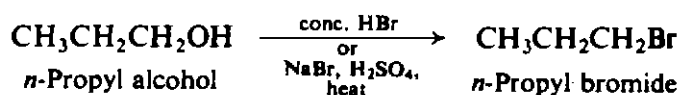
در آزمایشگاه، اغلب آلکیل هالیدها از روشهای نشان داده شده در زیر تهیه می شوند.

PREPARATION OF ALKYL HALIDES

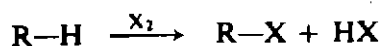
1. From alcohols. Discussed in Secs. 6.9 and 6.32.



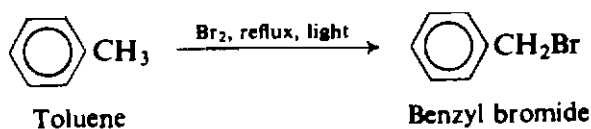
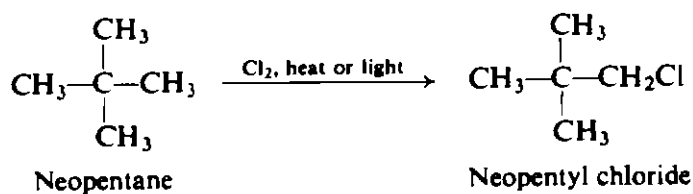
Examples:



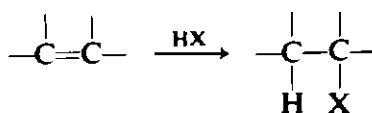
2. Halogenation of certain hydrocarbons. Discussed in Secs. 3.19, 9.3, 16.13–16.14.



Examples:

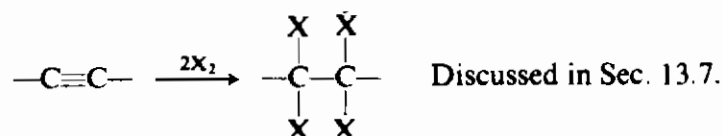
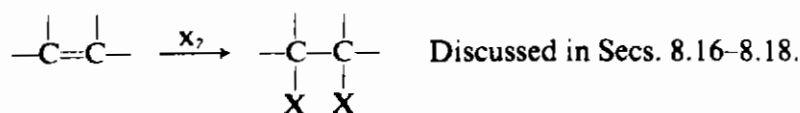


3. Addition of hydrogen halides to alkenes. Discussed in Secs. 8.8–8.9.



CONT.

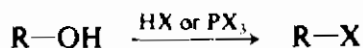
4. Addition of halogens to alkenes and alkynes



5. Halide exchange. Discussed in Sec. 6.9.

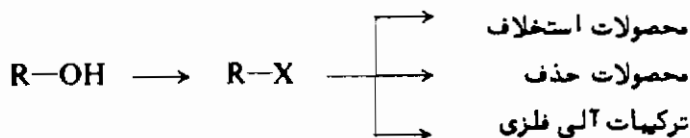


الکیل هالیدها تقریباً همیشه از الکلها تهیه می‌شوند. الکلها در انواع اندازه‌ها و شکلهای مختلف به‌سادگی در دسترس هستند. الکلهای ساده‌تر به‌طور تجارتي تهیه می‌شوند (بخش



۴-۱۰)، الکلهای پیچیده‌تر به‌راحتی سنتز می‌گردند (بخشهای ۶-۱۰ و ۱۲-۱۰ تا ۱۳-۱۰)، گرچه بعضی الکلها در هنگام جابجایی -OH با -X تعادل به‌نوآرایی (بخش ۳۲-۶) دارند ولیکن این تعادل با استفاده از فسفر تری‌هالیدها به‌حداقل می‌رسد.

در آزمایشگاه، الکلها معمول‌ترین مواد اولیه برای سنتز ترکیبات آلیفاتیک هستند، و یکی از معمولترین گامهای اولیه هر سنتز تبدیل الکل به یک الکیل هالید است. هنگامی که الکیل



هالید ساخته شد سنتز از هر راهی، بسته به واکنشی که الکیل هالید مجاز به انجام آن است پیش خواهد رفت و همان‌طور که در بخش بعدی خواهیم دید دهها احتمال وجود دارد.

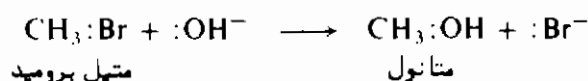
الکیل هالیدها، تقریباً "هرگز از هالوژناسیون مستقیم آلکانها تهیه نمی‌شوند. از نقطه‌نظر سنتز آزمایشگاهی، یک الکان به‌منزله یک نقطه پایان است. هالوژناسیون معمولاً مخلوطی از

ایزومرها را ایجاد می‌کند؛ حتی اگر گاهی اوقات یک ایزومر خیلی غالب باشد - مانند برومیناسیون ایزوبوتان، ممکن است ترکیب بدست‌آمده ترکیب مطلوب ما نباشد. باید دید از نظر عملی سهولت انتخاب یک الکل با گروه OH در موضعی مناسب و تعویض گروه OH با هالید به چه میزان است. یک الکیل یدید اغلب از ترکیب کلرید یا برومید مربوطه به وسیله واکنش با سدیم یدید محلول، در استن ایجاد می‌گردد. سدیم برومید یا سدیم کلرید کم محلولتر از محلول رسوب نموده و به وسیله صاف کردن جدا می‌گردد.

۱۵ - ۶ واکنشهای الکیل هالیدها، جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک

Reactions of alkyl halides. Nucleophilic aliphatic substitution

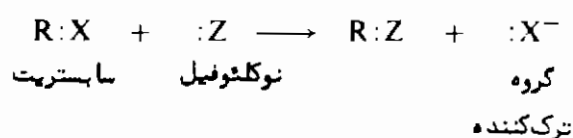
هنگامی که متیل برومید با سدیم هیدروکسید در حلالی که هردو واکنشگر را حل نماید وارد واکنش شود، متانول و سدیم برومید حاصل می‌گردد. چنین واکنشی یک واکنش جایگزینی است. گروه OH- در ترکیب اولیه جایگزین Br- شده است.



به‌طور واضح چنین واکنشی، هترولیتیک است: یون هالید ترک‌کننده، جفت الکترونی را که با کربن به‌اشتراک داشته است با خود می‌برد و یون هیدروکسید جفت الکترون مورد لزوم برای ایجاد پیوند با کربن را فراهم می‌آورد. چنین واکنشی یک مثال از واکنشهایی موسوم به جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک است.

جایگزینی نوکلئوفیلی از اختصاصات الکیل هالیدهاست. برای این که ببینیم چرا چنین است باید نظرها را به‌گروه عاملی این خانواده، یعنی هالوژن، معطوف کنیم. یک یون هالید، بازی بسیار ضعیف است. این مساله به‌وسیله سهولت آزاد نمودن پروتون به سایر بازها و قدرت اسیدی زیاد هیدروژن هالیدها قابل توجیه است. دریک الکیل هالید، هالوژن به‌کربن متصل است و همان‌طور که یک هالید به‌آسانی هیدروژن را از دست می‌دهد، به‌آسانی کربن را آزاد می‌کند - دوباره به‌سایر بازها. این بازها دارای الکترونهای غیرپیوندی بوده و از این رو در جستجوی یک موضع نسبتاً مثبت و یا هسته هستند تا زوج الکترونهای خود را به‌اشتراک بگذارند.

واکنشگرهای غنی از الکترون بازی که تمایل دارند تا به هسته کربن حمله کنند واکنشگرهای نوکلئوفیلی (از لغت یونانی هسته خواه) و یا به سادگی نوکلئوفیل خوانده می شوند. هنگامی که این حمله منجر به جایگزینی شود، واکنش، جایگزینی نوکلئوفیل خوانده می شود.



ترکیب کربنه که یک واکنش خاص بر روی آن انجام می گیرد - در این جا ترکیبی که متحمل جایگزینی می گردد - به سابستریت موسوم است. در حالت جایگزینی نوکلئوفیلی، سابستریت با حضور یک گروه ترک کننده مشخص می شود. گروهی که از کربن جابجا شده و با بردن زوج الکترون مولکول را ترک می نماید، به گروه ترک کننده موسوم است.

در نوشتار شیمی ممکن است بجای گروه ترک کننده با نوکلئوفوز (از لاتین به معنای ترک کننده هسته) مواجه شویم. در این حالت این گروه نوکلئوفوزیک خوانده می شود و گفته می شود که دارای نوکلئوفوگالیته است.

در مثالی که با آن شروع کردیم، متیل برومید یک سابستریت، برومید یک گروه ترک کننده و یون هیدروکسید نوکلئوفیل می باشد.

چون یون هالید، یک باز ضعیف است، یک گروه ترک کننده خوب بوده و از این رو آلکیل هالیدها سابستریتهای خوبی در جایگزینی نوکلئوفیلی می باشند. آنها با تعداد زیادی از واکنشگرهای نوکلئوفیلی معدنی و آلی، وارد واکنش شده و ایجاد طیف وسیعی از محصولات مهم را می نمایند. همان طور که خواهیم دید این واکنشگرها نه تنها حاوی یونهای منفی نظیر هیدروکسید، آلکوکسید و سیانید، هستند بلکه همچنین بازهای خنثی مانند آمونیاک و آب نیز در میان این واکنشگرها قرار دارند؛ وجه مشترک آنها وجود زوج الکترونهاست جفت نشده است.

به عنوان یک وسیله سنتزی، جایگزینی نوکلئوفیلی، یکی از سه یا چهار نوع واکنش مفید شیمی آلی است. جایگزینی نوکلئوفیلی اساس و پایه سنتز ترکیبات آلی است؛ در فرمهای مختلف این واکنشی است که ابتدا در جایگزینی یک گروه عاملی با دیگری با آن روبرو می شویم. گفتیم که سنتز ترکیبات آلیفاتیک اغلب از الکل شروع می شود. ولیکن همان طور که درک خواهیم نمود، OH- یک گروه ترک کننده خیلی ضعیف است؛ تنها تبدیل الکها به آلکیل هالیدها، یا سایر ترکیبات با گروه ترک کننده خوب - باب جایگزینی نوکلئوفیلی را می گشاید.

تعداد زیادی از واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی در زیر ردیف شده‌اند و نشان دهنده اهمیت آلکیل هالیدها می‌باشد. جزئیات تعداد زیادی از آنها بعداً در فصلهای دیگر روشن خواهد شد.

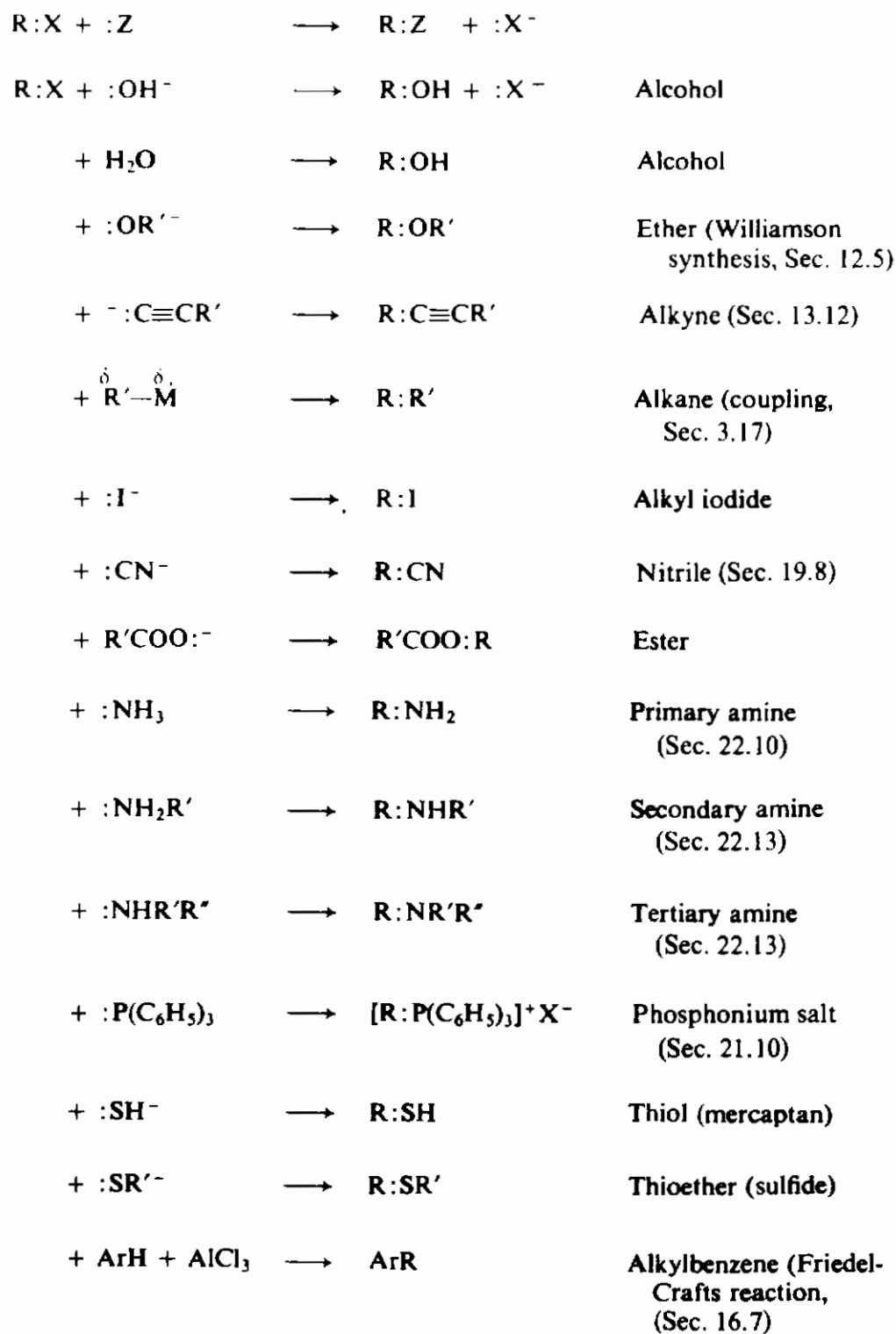
در جایگزینی نوکلئوفیلی با بسیاری از مسائل جدید مواجه خواهیم شد؛ البته یک واکنش جدید - در واقع چندین واکنش جدید - و نوعی ذره فعال جدید به نام کربوکاتیون، برای این که بدانیم در طی این واکنشها چه اتفاقی می‌افتد از وسیله‌ای جدید بنام سینتیک و وسیله‌ای قدیمی به نام استرئوشیمی، در راهی جدید استفاده می‌نمائیم با عوامل جدیدی آشنا خواهیم شد که موثر در فعالیت - پراکندگی بار و، عوامل قطبی، ممانعت فضایی امتداد نوکلئوفیلی - هستند. با این عوامل در باقی‌مانده مطالعه‌مان از شیمی آلی سروکار خواهیم داشت.

خواهیم دید که چگونه فعالیت - و همراه با آن دوره واکنش - به وسیله حلال تحت تاثیر قرار می‌گیرد. حلال یک بعد تازه به مطالعه شیمی آلی اضافه می‌کند، گرچه این مساله با پیچیدگی همراه است ولیکن به علم شیمی آلی غنا می‌بخشد. آن، یک راه فوق‌العاده عملی برای کنترل اتفاقات ممکن را در یک واکنش شیمیایی ارائه می‌دهد. اثر اعمال شده از طرف حلال فقط یک نوع اثر محیط است به این معنی که فقط شروع کننده راهی است که منجر به واکنش آلی می‌شود. به عنوان مثال اثر یک آنزیم را در نظر می‌گیریم، این واکنش مهم بدین علت ممکن است که سابستریت در آنزیم حل می‌شود، یعنی به وسیله همان نوع نیروهایی نگاه داشته می‌شود که یک حلال مورد استفاده قرار می‌دهد.

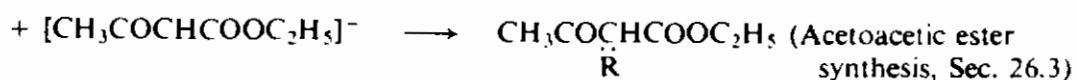
در قسمتهای بعدی جزئیات جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک را مورد بحث قرار می‌دهیم. ولیکن مطالعه جایگزینی نوکلئوفیلی در این فصل به پایان نمی‌رسد و با آن بارها مواجه خواهیم شد، گاهی اوقات به عنوان یک مرحله کلیدی که به نظر می‌رسد که واکنش نوعی کاملاً مختلف است.

بر روی آلکیل هالیدها نه تنها واکنش جایگزینی، بلکه واکنش حذفی هم صورت می‌گیرد، واکنشی که در فصل آینده مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. هر دو واکنشهای جایگزینی و حذفی به وسیله واکنشگرهای بازی صورت می‌گیرند و از این رو همیشه این دو واکنش با هم در حال رقابت هستند. ما راغبیم ببینیم این واکنشها به وسیله چه عواملی از قبیل ساختمان آلکیل هالید و واکنشگر نوکلئوفیلی خاص استفاده شده، تحت تاثیر قرار می‌گیرند.

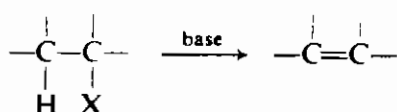
آلکیل هالیدها ترکیباتی هستند که معمولاً به ترکیبات آلی فلزی تبدیل می‌شوند. در این ترکیبات کربن به یک فلز منیزیم (در واکنشگر گرینیارد)، لیتیم، مس، و سایر فلزات متصل است. ما قبلاً با بعضی از این ترکیبات مواجه شده و به همین طریق که پیش می‌رویم

REACTIONS OF ALKYL HALIDES
1. Nucleophilic substitution

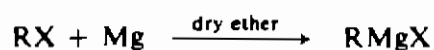
CONT.



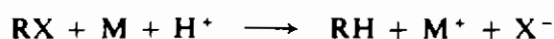
2. **Dehydrohalogenation: elimination.** Discussed in Secs. 7.12-7.27.



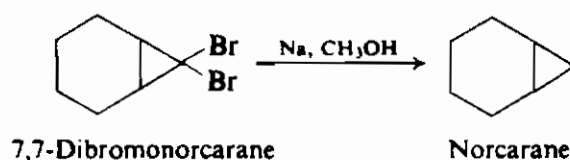
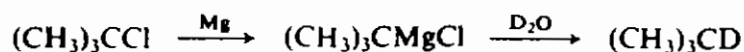
3. **Preparation of Grignard reagent.** Discussed in Secs. 3.16 and 10.12.



4. **Reduction.** Discussed in Sec. 3.15.



Examples:

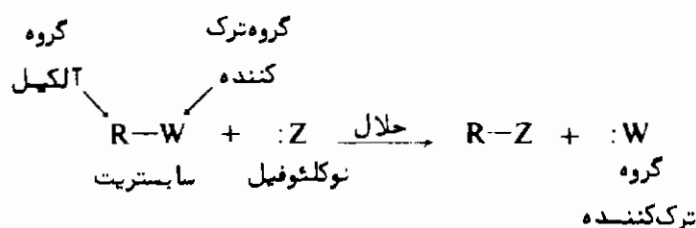


با بسیاری دیگر سروکار خواهیم داشت. همان طور که خواهیم دید (بخش ۱۴-۱۵) در تبدیل آلکیل هالیدها به ترکیبات آلی فلزی، طبیعت اتم کربن مرکزی به نحوی اساسی تغییر یافته و واکنشگرایی با خصوصیات ویژه ایجاد می شوند.

۱۱ - ۶ جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک ، نوکلئوفیل ها و گروههای ترک کننده

Nucleophilic aliphatic substitution. Nucleophiles and leaving groups

اجزاء لازم برای جایگزینی نوکلئوفیلی عبارتند از سبستریت ، نوکلئوفیل و حلال . سبستریت شامل دو جزء است ، گروه الکیل و گروه ترک کننده . در این فصل نظمان را به گروه



الکیل معطوف می‌نمائیم . نقش حلال را در بخشهای آخر مورد مطالعه قرار می‌دهیم . در این مقطع اجازه دهید سایر اجزاء این سیستم ، یعنی نوکلئوفیل و گروه ترک کننده را مورد بررسی قرار دهیم .

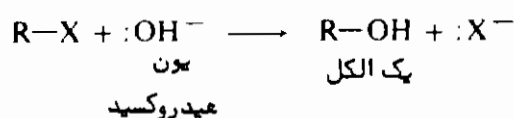
آموخته‌های قبلی ما به اندازه کافی هست تا بدانیم قدرت بازی نقش مهمی در برداشت ما از نوکلئوفیلها و گروههای ترک کننده دارد . نوکلئوفیلها خصوصیت بازی دارند و گروههای ترک کننده دارای خصلت بازی ضعیفی هستند . می‌توان یک رابطه نسبی بین میزان قدرت بازی از یک طرف و قدرت نوکلئوفیلی یا قدرت ترک کنندگی از طرف دیگر ، پیدا نمود . بین دوازده باز قوی تر خصوصیت نوکلئوفیلی قوی تری دارد و باز ضعیف تر اغلب یک گروه ترک کننده بهتری است . ولیکن این قاعده فقط در مورد یک سری از نوکلئوفیلها و گروههای ترک کننده بسیار نزدیک بهم صادق است ؛ یعنی آنهایی که علاوه بر سایر چیزها ، شامل یک نوع عنصر مرکزی - مانند اکسیژن یا نیتروژن - باشند . استثناهای زیادی در مورد این رابطه دو طرفه وجود دارد ولیکن به طور واضح قدرت بازی یکی از عوامل می‌باشد .

ما باید در ذهنمان یک تفاوت واضح بین قدرت بازی و قدرت نوکلئوفیلی یا قابلیت ترک کردن ایجاد نمائیم . آنچه که تعادل یا در صورت وجود قابلیت ترک کنندگی به عدم تعادل بستگی دارد ، اشتراک گذاردن یک زوج الکترون برای تشکیل پیوند کووالانسی می‌باشد لیکن دو تفاوت اصلی نیز موجود است .

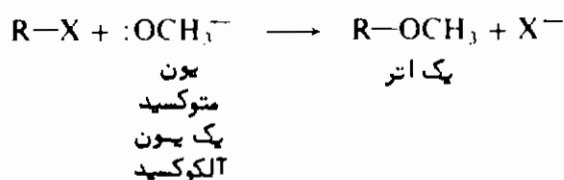
(a) قدرت بازی به تعادل مربوط است در حالی که قدرت نوکلئوفیلی و قابلیت ترک کنندگی بستگی به سرعت دارد . از دو باز آنکه در حالت تعادل نسبت بیشتری از اسید را دارا است ، بازی قویتر و از دو نوکلئوفیل آن که سریعتر به کربن حمله نماید قدرت بیشتری دارد . از دو ترک کننده آن که کربن را سریعتر ترک می‌کند قابلیت ترک کنندگی بیشتری دارد .

(b) قدرت بازی (در مفهوم لوژی - بروشید) شامل برهم‌کنش با پروتون است .
 قدرت نوکلئوفیلی و قابلیت ترکی‌کنندگی شامل برهم‌کنش با کربن است .
 بنابراین تعجب‌آور نیست که قدرت بازی و دوخصوصیت دیگر کاملاً " باهم هم‌تراز
 نباشند ، بلکه تعجب آن است که تا این حد با یکدیگر هم‌تراز هستند .

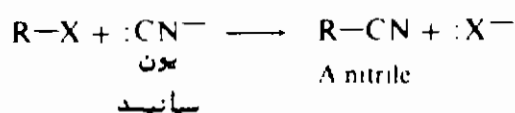
اجازه دهید برخی از نوکلئوفیل‌هایی که با آنها سروکار خواهیم داشت نظری‌بیندازیم
 بسیاری از ترکیبات تشکیل شده برای ما جدید هستند ولیکن در این مقطع نیازمندیم ببینیم
 که چگونه ساختمان محصولی خاص نتیجه طبیعی ساختمان یک نوکلئوفیل ویژه می‌باشد . در
 این مقطع از آلکیل هالیدها به‌عنوان سابستریست استفاده خواهیم نمود .
 بعضی از نوکلئوفیلها مانند یون هیدروکسید ، آنیون هستند :



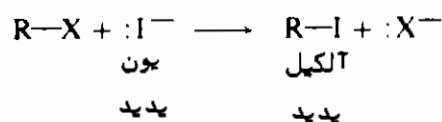
آلکوکسیدهای مشابه ، مانند متوکسید



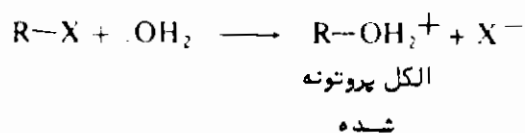
سیانید (آن یون بازی قوی حاصل از اسید خیلی ضعیف HCN):



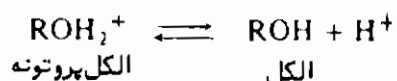
و یا حتی یون هالیدی دیگر که گرچه بازی ضعیف است ولیکن دارای زوج الکترونهاست جفت
 نشده می‌باشد .



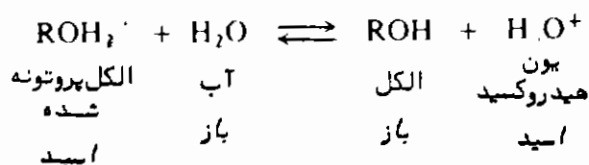
بهر حال مولکولهای خنثی نیز می‌توانند زوج الکترونهاست جفت نشده داشته و بازی باشند و
 از این رو به‌عنوان یک نوکلئوفیل عمل می‌کنند. به‌عنوان مثال آب به یک آلکیل هالید حمله
 کرده و در نهایت یک (الکل ، حاصل می‌شود . اما اکسیژن آب که از قبل دو هیدروژن به‌همراه
 دارد ، هنگامی که خود را به کربن متصل می‌کند ابتدا الکل تشکیل نشده و در عوض اسید



مزدوج آن یعنی الکل پروتونه شده حاصل می شود. قبلاً دیده ایم که الکل پروتونه شده به راحتی با از دست دادن پروتون به الکل تبدیل می شود.

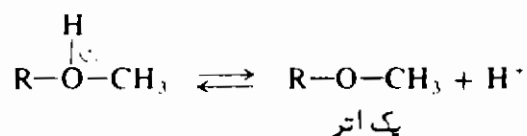
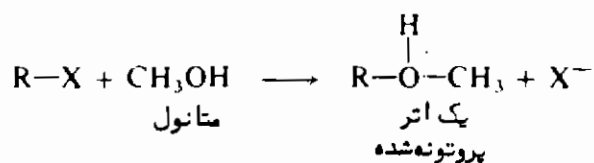


یک نکته مهم در این جا جلب نظر می نماید. برای سهولت ما اغلب از دست دادن یا گرفتن یون هیدروژن H^+ را نشان می دهیم ولیکن باید درک شود که ما در واقع با پروتون لخت سروکار نداریم بلکه با انتقال یک پروتون از یک باز به باز دیگر مواجه هستیم. به عنوان

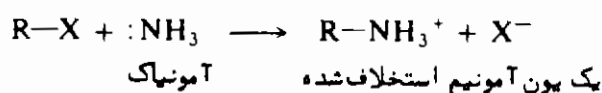


مثال در مورد حاضر الکل پروتونه شده در انتقال پروتون به آب که خود به اندازه الکل بازی بوده ولیکن فراوانتر است به الکل تبدیل می شود.

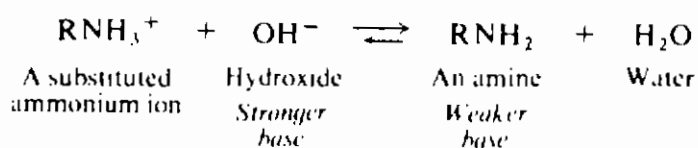
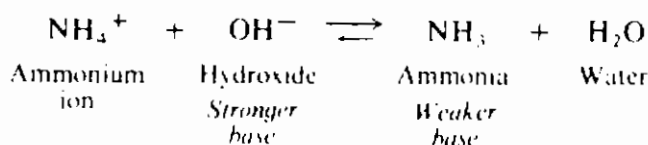
به همین طریق، یک الکل - به عنوان مثال متانول - یک آلکیل هالید را به اتر پروتونه شده و سپس به یک اتر تبدیل می کند.



آمونیاک یک آلکیل هالید را به آمین پروتونه شده تبدیل می نماید. در این جا با یک اختلاف جزئی مواجه می شویم. به خاطر داریم که آمونیاک گرچه باز ضعیف تری از سدیم



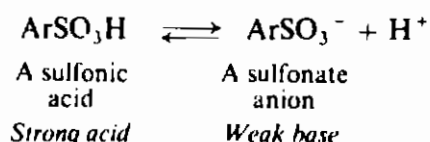
هیدروکسید است ولی از آب (یا یک الکل) قوی‌تر می‌باشد. این مساله در مورد آمین‌های کاملاً نزدیک به آمونیاک نیز صادق است. برای خارج ساختن پروتون از یون آمونیم به بازی قوی‌تر از آمونیاک - به عنوان مثال هیدروکسید - نیازمندیم. از این رو برای خارج ساختن پروتون از یون آمونیوم استخلاف شده نیز محتاج به بازی قوی هستیم.



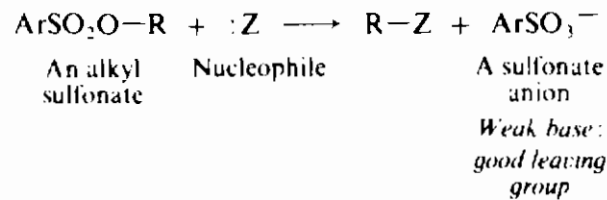
اختلاف در این جا اساسی نیست. برای آمونیاک باید آگاهانه دو عمل را انجام دهیم. اول جایگزینی نوکلئوفیلی و سپس گرفتن پروتون. با آب یا الکل به عنوان نوکلئوفیل، مرحله مساله ۳ - ۶ معادلاتی را بنویسید که نشان دهنده مراحل واقعی تبدیل یک آلکیل - هالید به یک اتر در نتیجه عمل متانول باشد.

دوم خود بخود اتفاق می‌افتد. یک نکته دیگر، دوزوج، نوکلئوفیل را در نظر بگیرید، OH^- ، ROH ، RO^- ، H_2O . در هر حالت آنیونها، بازی‌تر از مولکول خنثی مربوط بوده و همچنین قدرت نوکلئوفیلی بیشتری دارند. چنین رابطه‌ای در مورد چنین زوجهایی صادق است. حال نظری می‌اندازیم به بعضی از گروههای ترک‌کننده که با آنها مواجه خواهیم شد، تا اینجا از آلکیل هالیدها به عنوان مثالهای اصلی استفاده کردیم و در بخشهای بعدی نیز این کار را ادامه خواهیم داد، ولیکن باید بدانیم که این واکنشها به همین طریق در مورد سابستریت‌های مختلف دیگر نیز اتفاق می‌افتد. یعنی ترکیباتی که مانند آلکیل هالیدها دارای گروههای ترک‌کننده خوبی هستند.

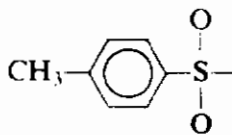
در میان این سابستریتها، آلکیل استر سولفونیک اسیدها ArSO_2OR اغلب به طور معمول در مطالعه مکانیسم واکنشها به جای آلکیل هالیدها به کار می‌روند. گاهی در مطالعه مکانیسم و نیز در سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرند. سولفونیک اسیدها، ArSO_3H به



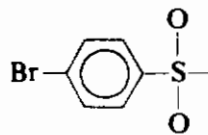
سولفوریک اسید مربوط بوده و مانند آن یک اسید قوی هستند از اینرو. آنیون آنها بازهایی ضعیف بوده و در نتیجه گروههای ترککننده خوبی هستند.



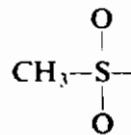
معمولترین آنها، استرهای پارا تولوئن سولفونیک اسید؛ پارا تولوئن سولفوناتها هستند (ساختمانهای این ترکیبات آروماتیک بعداً"مورد بررسی قرار میگیرد؛ در حال حاضر فقط نیازمندیم بدانیم که سولفوناتها گروههای ترککننده خوبی هستند.) از نام اختصاری توسیل (Ts) اغلب به جای گروه پارا تولوئن سولفونات استفاده می شود. پارا تولوئن سولفونات به توسیلات (TsOR) خلاصه می شود.



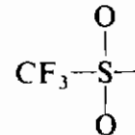
Tosyl or Ts



Brosyl or Bs



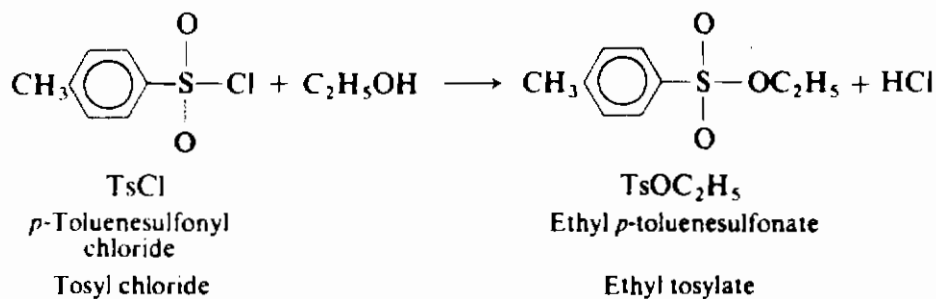
Mesyl or Ms



Triflyl or Tf

مانند آلکیل هالیدها، آلکیل سولفوناتها به آسانی از الکلها تهیه می شوند. به عنوان

مثال:



چنانکه در بخش ۸-۱۱ خواهیم دید، دوسنتز در یک جنبه بسیار مهم با یکدیگر اختلاف دارند.

حال اجازه دهید تا مطالعه مکانیسم جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک را شروع نمائیم. برای نسلها این واکنش مورد توجه شیمیدانها بوده است که در میان آنها نام بسیاری از بزرگان شیمی به چشم می خورد که ما با نام آنها آشنا شده ایم و یا بعداً"آشنایی پیدا خواهیم کرد.

از جمله آنها جی ۱. لوپل ۱، تی ۱. ام ۱. لوری ۲، جی ۱. ان ۱. لوپس ۳ و غول شیمی آلی ۴، امیل فیشر ۴ را می‌توان نام برد.

در آینده خواهیم دید که فیشر کسی است که باب مطالعه در دو زمینه وسیع در شیمی آلی، یعنی کربوهیدراتها و پروتئینها را گشوده است.

امروزه جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک به فرمهای متعدد در شیمی آلی به‌طور وسیعی مورد مطالعه - و بحث - قرار گرفته است. جالب‌بودن بحثها امروزه مانند همیشه از دو سؤال ناشی می‌شود. پیوند مربوط به گروه ترک‌کننده شکسته شده و پیوند نوکلئوفیل ایجاد می‌شود. (a) در چه زمانی این دو فرآیند انجام می‌گیرد (b) انرژی لازم برای شکستن پیوند به گروه ترک‌کننده از کجا تأمین می‌گردد؟

ما مطالعه مکانیسم را از بررسیهای اخیر در مورد واکنش، یعنی از سینتیک جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک شروع می‌کنیم. ولیکن ابتدا باید دید که سینتیک چیست؟

۱۲ - ۶ سرعت واکنش، اثر غلظت، سینتیک

Rate of reaction: effect of concentration. Kinetics

دیدیم (بخش ۱۸-۲) که سرعت یک واکنش را می‌توان حاصل ضرب سه عامل در نظر گرفت،

$$\text{عامل احتمال} \times \text{عامل انرژی} \times \text{فرکانس برخورد} = \text{سرعت}$$

تا اینجا این رابطه را در مقایسه سرعت واکنشهای مختلف به‌کار برده‌ایم، به وسیله آن جهت‌گیری و فعالیت نسبی و اینکه چرا یک واکنش خاص اصولاً اتفاق می‌افتد را درک نمودیم. مقایسه‌ای از این نوع در صورتی که شرایط قابل کنترل - درجه حرارت و غلظت - را یکسان در نظر بگیریم ممکن است. در صورت یکسان بودن شرایط، واکنشهای نزدیک به هم عمدتاً "به علت اختلاف در عامل انرژی یعنی اختلاف در E_{act} دارای سرعتهای متفاوتی می‌باشند. برای توجیه اختلاف در E_{act} باید پایداری نسبی حالت‌های گذرا را مورد نظر قرار دهیم. همچنین مطالعه یک واکنش منفرد به منظور بررسی اینکه چگونه سرعت واکنش تحت تأثیر تغییرات عمدی در شرایط تجربی قرار می‌گیرد، مفید است. به عنوان مثال می‌توان با اندازه‌گیری سرعت در درجه حرارت‌های مختلف می‌توان E_{act} را تعیین کرد. (بخش ۱۸-۲).

۱- J. A. LeBel

۳- G. N. Lewis

۲- T. M. Lowry

۴- Emil Fischer

ولیکن شاید با ارزش‌ترین اطلاعات در مورد یک واکنش از مطالعه اثر تغییرات غلظت بر سرعت آن حاصل می‌شود .

چگونه تغییر غلظت واکنش‌دهنده‌ها بر روی سرعت واکنش در درجه حرارت ثابت تأثیر می‌گذارد؟ افزایش غلظت نمی‌تواند کسری از برخوردها را که دارای انرژی کافی هستند و یا کسری از برخوردها را که دارای جهت‌گیری مناسب می‌باشند تحت تأثیر قرار دهد؛ بلکه فقط می‌تواند تعداد کل برخوردها را افزایش دهد . اگر مولکولهای بیشتری در همین فضا وجود داشته باشند ، بیشتر بهم برخورد کرده و در نتیجه واکنش سریعتر انجام می‌شود . فرکانس برخورد و از این رو سرعت بستگی دقیق به غلظت دارد .

بخشی از شیمی که به سرعت واکنشها خصوصاً "بستگی به سرعت و غلظت ، مربوط است به سینتیک موسوم می‌باشد . اجازه دهید به بینیم سینتیک در باره جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک چه می‌گوید .

۱۳ - ۶ سینتیک جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک ، واکنشهای درجه دوم و درجه اول

Kinetics of nucleophilic aliphatic substitution. Second-order and first-order reactions

اجازه دهید یک مثال خاص یعنی ، واکنش متیل برومید و سدیم هیدروکسید را که منجر به تشکیل متانول می‌گردد ، مورد مطالعه قرار دهیم .



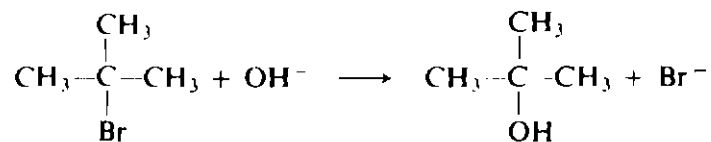
این واکنش احتمالاً در اتانول آبی که هردو واکنش‌دهنده را حل می‌کند ، انجام می‌گیرد. اگر واکنش نتیجه برخورد بین یون هیدروکسید و یک مولکول متیل برومید باشد ، انتظار داریم که سرعت به غلظت هردو واکنش‌دهنده بستگی داشته باشد . اگر غلظت‌های $[\text{OH}^-]$ یا $[\text{CH}_3\text{Br}]$ ، را دو برابر نمائیم فرکانس برخورد و در نتیجه سرعت باید دو برابر شود . چنانچه هرکدام از غلظتها را نصف نمائیم ، فرکانس برخورد . و در نتیجه سرعت باید نصف شود .

چنین حالتی مشاهده شده است . از این رو می‌گوئیم که سرعت واکنش هم به $[\text{OH}^-]$ و هم به $[\text{CH}_3\text{Br}]$ بستگی دارد و آن را به صورت زیر بیان می‌نمائیم .

$$\text{سرعت} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

چنانچه غلظت برحسب مول بر لیتر بیان شود، k عددی است که در این غلظتها ضرب می‌شود و به ما می‌گوید که چند مول از متانول در هر لیتر در هر ثانیه ایجاد می‌شود. در یک درجه حرارت خاص و حلال مورد نظر، k همیشه مقداری ثابت بوده و از ویژگی این واکنش خاص می‌باشد؛ k به ثابت سرعت موسوم است. به عنوان مثال، برای واکنش متیل برومید و یون هیدروکسید در مخلوطی از ۸۰٪ اتانول و ۲۰٪ آب در ۵۵ درجه سانتیگراد، مقدار k برابر ۰/۰۲۱۴ لیتر بر مول بر ثانیه است.

البته که دیدیم تعجب‌آور نیست؛ همه ما می‌دانیم که افزایش غلظت باعث افزایش سرعت می‌شود، و اما در این جا نظری به واکنش از این قبیل بین بوتیل برومید نوع سوم و یون هیدروکسید می‌اندازیم.



مانند قبل چنانچه $[\text{RBr}]$ را دوبرابر نمائیم سرعت دوبرابر می‌شود. اگر $[\text{RBr}]$ را نصف کنیم، سرعت به نصف تقلیل می‌یابد، ولی چنانچه $[\text{OH}^-]$ را دوبرابر و یا نصف نمائیم تغییری در سرعت ایجاد نمی‌شود. یعنی، سرعت واکنش مستقل از $[\text{OH}^-]$ است. سرعت واکنش بوتیل برومید نوع سوم فقط بستگی به RBr داشته و بوسیله معادل زیر بیان می‌شود.

$$\text{سرعت} = k[\text{RBr}]$$

برای واکنش بوتیل برومید نوع سوم در الکل ۸۰٪ در ۵۵ درجه سانتیگراد ثابت سرعت ۱۰٪ بر ثانیه است. یعنی از هر مول از بوتیل برومید نوع سوم ۱۰٪ مول در ثانیه به‌ازاء هر مقدار از $[\text{OH}^-]$ وارد واکنش می‌شود.

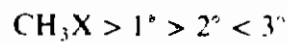
گفته می‌شود که واکنش متیل برومید از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند، زیرا سرعت بستگی به غلظت هر دو ماده دارد. واکنش بوتیل برومید نوع سوم از سینتیک درجه اول پیروی می‌نماید زیرا سرعت فقط بستگی به غلظت یک ماده دارد.

۱۴ - ۶ جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک، دوگانگی مکانیسم

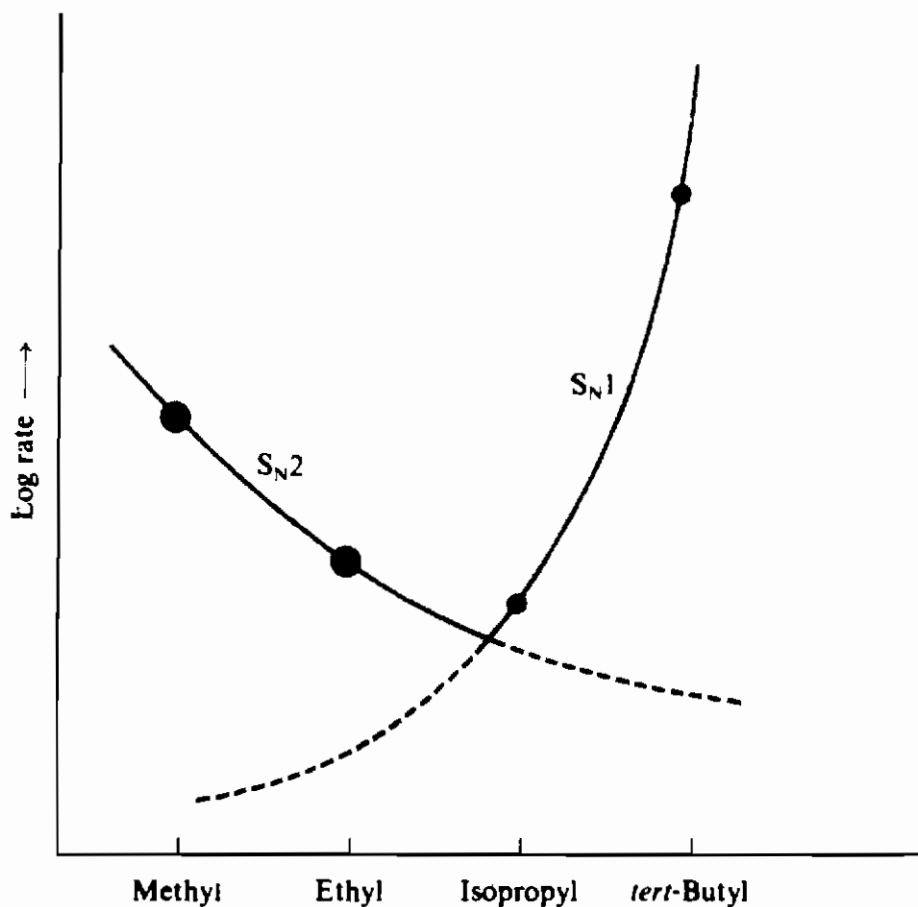
Nucleophilic aliphatic substitution: duality of mechanism

در دهه ۱۹۳۰ سینتیک واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی با انواع سبستریتها مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج زیر حاصل شده است. مانند متیل، سبستریت‌های نوع اول با سینتیک

درجه دوم وارد واکنش می‌شوند. مانند بوتیل نوع سوم، سایر سابستریت‌های نوع سوم با سینتیک درجه اول وارد واکنش می‌شوند. سابستریت‌های نوع دوم رفتاری بین این دو حسد دارند. گاهی درجه دوم، زمانی درجه اول و اغلب مخلوطی از این دو هستند. گذشته از درجه سینتیکی، مطالعه سرعت مساله دیگری را نیز در باره جایگزینی روشن نموده است و آن فعالیت نسبی سابستریت‌های مختلف می‌باشد. به‌طور نمونه غلظت معینی از نوکلئوفیلی مانند OH^- فعالیت به‌صورت زیر تغییر می‌نماید:



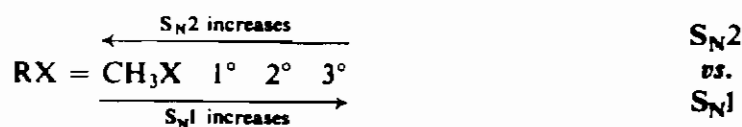
یعنی در سری CH_3 ، 1° ، 2° و 3° فعالیت، ابتدا کاهش یافته و پس از عبور از یک می‌نیم (معمولا در 2°) بالاخره افزایش می‌یابد (شکل ۲-۶ را ببینید) عملاً می‌نیم در نقطه‌ای از این سری اتفاق می‌افتد که سینتیک از درجه دوم به درجه اول تغییر می‌نماید.



شکل ۲-۶ جایگزینی نوکلئوفیلی آلفاتیک؛ اثر تنوع ساختمانی سابستریت، RX بر سرعت در محل تقاطع دو منحنی، سرعت می‌نیم است. یعنی مگانیسم از $\text{S}_{\text{N}}2$ به $\text{S}_{\text{N}}1$ تغییر می‌کند.

در سال ۱۹۳۵، ای. دی. هیوزا و سر کریستوفر اینگلد (دانشگاه کالج لندن) با استفاده از دو موضوع - درجه سینتیکی و فعالیت نسبی - نظریه جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک را تدوین نمودند. پایه نظریه آنها بدین قرار است که: جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک با دو مکانیسم متفاوت صورت می‌گیرد. این مکانیسمها بدلایلی که بعداً "روشن می‌شود به S_N1 و S_N2 موسومند. سبسترهای مختلف با درجات سینتیکی مختلفی وارد واکنش می‌شوند زیرا دارای مکانیسمهای مختلفی هستند: بعضی مانند متیل از طریق S_N2 و برخی مانند بوتیل نوع سوم با مکانیسم S_N1 واکنش می‌دهند.

در مورد سبسترهای نوع دوم قدرت واکنش‌دهندگی از یک می‌نیم می‌گذرد زیرا مکانیسم در این نقطه از S_N2 به S_N1 تغییر می‌یابد. وجود می‌نیم یا ماکزیمم در یک خاصیت - قدرت واکنش‌دهندگی، قدرت اسیدی، فعالیت ضد باکتری - در این سری، وجود عوامل مختلفی را پیشنهاد می‌کند. در این جا هیوز و اینگلد پیشنهاد کردند که برای این دو مکانیسم مختلف این عوامل باعث ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی مخالف هم می‌شوند. در یک سری قدرت واکنش‌دهندگی از طریق



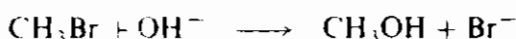
مکانیسم S_N2 از CH_3 به 1° کم می‌شود و در 2° آنقدر پائین است که واکنش S_N1 به میزان زیادی شروع به مشارکت می‌نماید. در اینجا، قدرت واکنش‌دهندگی به وسیله مکانیسم S_N1 به میزان زیادی برای 3° ایجاد می‌گردد (شکل ۲-۶)

در قسمتهای بعدی خواهیم دید که این دو مکانیسم چه هستند و بر چه حقایقی استوار می‌باشند و چگونه این حقایق را توجیه می‌نمایند. به عنوان مثال خواهیم دید که چگونه آنها اختلاف درجه سینتیکی و بویژه این واقعیت سؤال برانگیز را که واکنش بوتیل برومید مستقل از OH^- است، روشن می‌سازند. ما خواهیم دید که چه عواملی مسوول ترتیب مخالف قدرت واکنش‌دهندگی دو مکانیسم هستند. در نهایت، خواهیم دید که چگونه این نمونه مکانیسم که در سال ۱۹۳۵ ترسیم شده تا کنون به قوت خود باقی مانده است.

۱۵ - ۶ واکنش S_N2 . مکانیسم و سینتیک

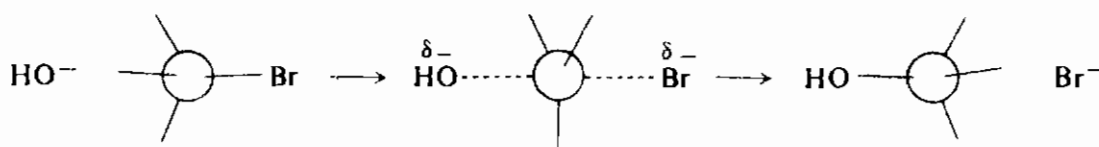
The S_N2 reaction: mechanism and kinetics

واکنش بین متیل برومید و یون هیدروکسید که تولید متانول می‌کند از سینتیک درجه دوم پیروی می‌نماید ، یعنی سرعت بستگی به غلظت هر دو واکنش‌دهنده دارد .



$$\text{سرعت} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

ساده‌ترین راه برای توجیه سینتیک اینست که فرض شود برای انجام واکنش باید بین یون هیدروکسید و مولکول متیل برومید برخورد رخ دهد . براساس شواهدی که در باره آنها بحث خواهد شد ، معلوم شده‌است که یون هیدروکسید در ضمن حمله در دورترین فاصله ممکن از برم قرار می‌گیرد ؛ یعنی می‌توان گفت که حمله از عقب به مولکول متیل برومید صورت می‌پذیرد



شکل ۳-۶ واکنش S_N2 و ارونگی کامل کنفیگوراسیون . واکنشگر نوکلئوفیلی از عقب حمله می‌نماید .

اعتقاد براین است که واکنش به طریقی که در شکل ۳-۶ نشان داده شده ، صورت می‌گیرد . وقتی یون هیدروکسید ، با یک مولکول متیل برومید از سمتی که کاملاً دور از برم است برخورد نماید و هنگامی که چنین برخوردی دارای انرژی کافی باشد ، یک پیوند C-OH ایجاد می‌شود ، پیوند C-Br می‌شکند و یون برم آزاد می‌شود .

برای حالت گذرا ، می‌توان ساختمانی تصور نمود که در آن کربن به‌طور نسبی "به‌هر دو گروه -OH و -Br متصل است ؛ پیوند C-OH کاملاً تشکیل نشده و پیوند C-Br هنوز کاملاً شکسته نشده است . بار منفی هیدروکسید کاهش می‌یابد ، زیرا به اشتراک‌گذاردن الکترونها را با کربن آغاز می‌نماید . بر روی برم بار جزئی منفی گسترش می‌یابد ، زیرا قسمتی از جفت الکترونها را از کربن جدا می‌سازد .

گروههای -OH و -Br در دورترین فاصله قرار می‌گیرند ؛ سه هیدروژن و کربن در یک صفحه واقع شده و زاویه بین پیوندها ۱۲۰ درجه است . از این رو پیوندهای

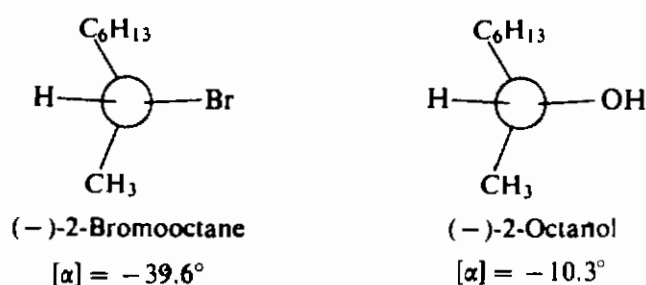
C—H به صورت پره‌های چرخ آرایش می‌یابند و پیوندهای C—OH و C—Br مانند میله‌هایی هستند که چرخ حول آن می‌چرخد. چنین مکانیسمی S_N2 خوانده می‌شود که به معنای جایگزینی نوکلئوفیلی دومولکولی است. عبارت دو مولکولی از این نظر مورد استفاده قرار می‌گیرد که مرحله تعیین‌کننده سرعت شامل برخورد دو ذره می‌باشد، چه شاهی وجود دارد برای مدعا که بعضی از آلکیل هالیدها بدین صورت وارد واکنش می‌شوند؟ قبل از هرچیز همان‌طور که دیدیم مکانیسم با سینتیک واکنش، مانند واکنش متیل برومید و یون هیدروکسید مطابقت دارد. به‌طور کلی، یک واکنش S_N2 از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌نماید. اجازه دهید نظری به سایر شواهد بیندازیم.

۱۶ - ۶ واکنش S_N2 : استرنوشیمی . وارونگی کنفیگوراسیون

The S_N2 reaction: stereochemistry. Inversion of configuration

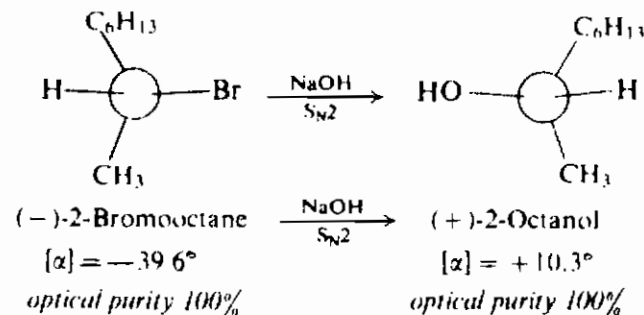
۲ - برمواکتان و ۲ - اکتانول کایرال هستند، یعنی مولکول‌هایی هستند که برتصاویر آینه‌ای خود منطبق نمی‌باشند. در نتیجه این ترکیبات می‌توانند به صورت انانتیومر وجود داشته و فعالیت نوری از خود نشان دهند. ۲ - اکتانول فعال نوری از تفکیک مخلوط راسمیک (بخش ۲۸-۴) حاصل شده و از آن، ترکیب فعال نوری، ۲ - برمواکتان سنتز گردیده است.

کنفیگوراسیونهای زیر تعیین گردیده‌اند (بخش ۲۴-۴)



توجه داریم که (-) برومید و (-). الکل دارای کنفیگوراسیون‌های مشابهی هستند، یعنی گروه OH همان محلی را در (-) الکل اشغال می‌نماید که Br در (-) برومید همان‌طور که می‌دانیم، ترکیبات با کنفیگوراسیونهای مشابه لزوماً نور را درجهت مشابه نمی‌چرخانند؛ در این مورد به‌طور اتفاقی چنین عملی را انجام می‌دهند. (چنان‌که می‌دانیم به ترکیبات با کنفیگوراسیونهای مشابه لزوماً R و S یکسان داده نمی‌شود (بخش ۲۴-۴) و در این حالت به‌طور اتفاقی هر دو R هستند).

هنگامی که (-) ۲- برمواکتان با سدیم هیدروکسید تحت شرایط سینتیکی درجه دوم وارد واکنش شود، (+) ۲- اکتانول حاصل می‌گردد.



می‌بینیم که گروه -OH در همان محلی که قبلاً "به وسیله -Br اشغال شده بود، قرار نمی‌گیرد و الکل دارای کنفیگوراسیونی مخالف کنفیگوراسیون برومید می‌گردد. واکنشی که محصول آن دارای - کنفیگوراسیونی مخالف کنفیگوراسیون واکنش‌دهنده باشد، گفته می‌شود که با وارونگی کنفیگوراسیون انجام پذیرفته است.

در این حالت خاص وارونگی کنفیگوراسیون به‌طور اتفاقی همراه با تغییر R به S است ولیکن این امر همیشه صادق نیست. ما نمی‌توانیم صرفاً با نگاه کردن به حروف به‌کاربرده شده برای مشخص نمودن واکنش‌دهنده و محصول بگوییم که واکنش با وارونگی و یا حفظ کنفیگوراسیون صورت گرفته است، بلکه کنفیگوراسیون‌های مطلق نشان داده شده به وسیله حروف را مقایسه نمائیم.

حال سئوالی مطرح می‌شود؛ آیا واکنشی مانند واکنش بالا با وارونگی کامل کنفیگوراسیون انجام شده است؟ یعنی کنفیگوراسیون همه مولکولها وارونه می‌شود؟ جواب مثبت است. یک واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ با وارونگی کامل استرئوشیمیایی صورت می‌گیرد.

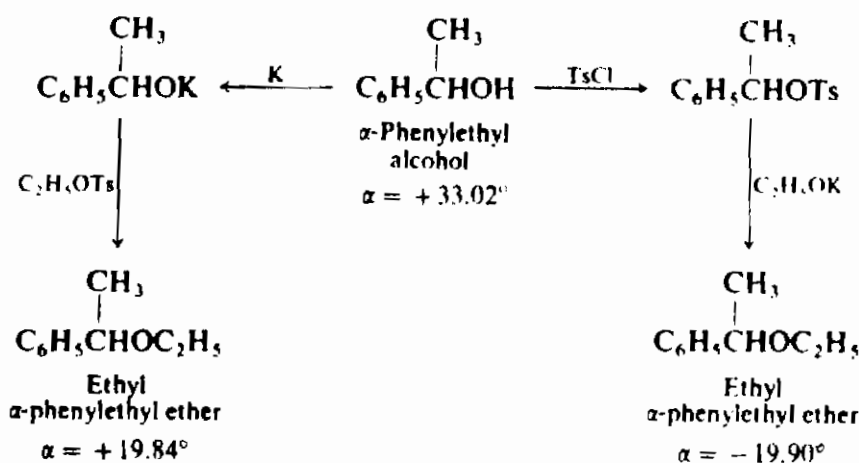
برای پاسخ به چنین سئوالی باید خلوص نوری هردو واکنش‌دهنده که با آن شروع نمودنمایم و خلوص نوری محصولی که نتیجه می‌شود را بدانیم؛ در این حالت خلوص نوری ۲- برمواکتان و ۲- اکتانول برای دانستن خلوص نوری باید چرخش ماکزیمم برومید و الکل را بدانیم، یعنی باید چرخش نمونه خالص نوری هر کدام را بدانیم.

به عنوان مثال، فرض کنید که چرخش ۲- برمواکتان خالص نوری 39.6° و چرخش ۲- اکتانول خالص نوری 10.3° باشد. حال اگر نمونه‌ای از برومید خالص نوری، تولید الکل خالص نوری نماید نتیجه می‌گیریم که واکنش با وارونگی کامل انجام گرفته است. با به‌نحو بهتری از نظر عملی اگر نمونه‌ای از هالید با چرخش 32.9° - (۸۳٪ خلوص نوری)، الکی با چرخش 8.55° + (۸۳٪ خلوص نوری) ایجاد نماید همان نتیجه‌گیری را می‌نماییم.

برای توسعه مفاهیم واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}1$ و $\text{S}_{\text{N}}2$ هیوز و اینگلد، واکنش ۲- برمواکتان فعال نوری را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصله، آنها را بسوی این نتیجه‌گیری هدایت نمود

در محدوده خطای آزمایش، یک واکنش S_N2 با وارونگی کامل انجام می‌گیرد. مقدار خاصی را که هیوز و اینگلد برای چرخش ۲- برموکتان خالص نوری بکار بردند مورد سؤال بوده است ولیکن مفهوم اساسی وارونگی کامل در واکنشهای S_N2 بدون تردید تثبیت شده است. این مکانیسم با مطالعه بر روی سیستمهایی غیر از آلکیل هالیدها و با آزمایشاتی بسیار دقیق، شامل استفاده از مواد رادیواکتیو و فعال نوری ثابت شده است (مساله ۵-۶ در زیر).

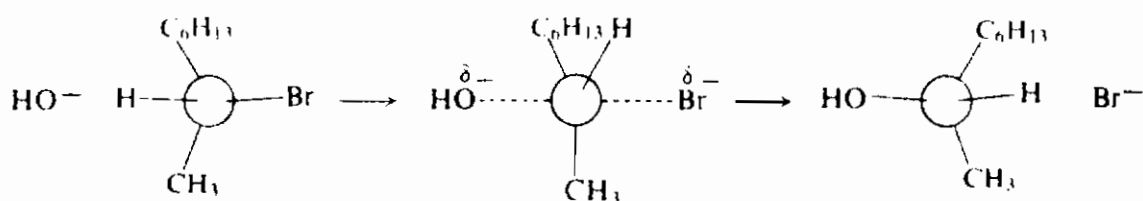
مساله ۴-۶ در سال ۱۹۲۳ هنری فیلیپس (پلی تکنیک با ترسی لندن) تجربه زیر را گزارش نمود.



- (a) این حقیقت را که استرهای ایجاد شده از دوره مختلف، دارای چرخش نوری برابر و مخالف هستند توجیه نمایید. (راهنمایی: بخش ۲۴-۴ را ببینید).
- (b) آیا درجه خلوص الکل اولیه اهمیت دارد؟
- (c) اهمیت اساسی این کشف در چیست؟

مساله ۵-۶ هنگامی که ۲-یدواکتان فعال نوری در محلول استون حاوی Na^{131}I (ید رادیواکتیو) قرار گیرد، مشاهده شده است که آلکیل هالید فعالیت نوری خود را از دست داده و ید معمولی باید رادیواکتیو تعویض می‌شود. سرعت هر یک از این واکنشها به $|\text{R}|$ و $|\text{I}|$ بستگی دارد ولیکن از دست رفتن فعالیت نوری دقیقاً "دوبرابر سرعت از کسب رادیواکتیویته است. با تلفیق سینتیک و استرئوشیمی، این تجربه در سال ۱۹۳۵ به وسیله ای. دی هیوز گزارش شده است (صفحه ۲۹۳) و به عنوان تأیید استرئوشیمی واکنش S_N2 در نظر گرفته می‌شود؛ یعنی هر مولکول در جایگزینی دچار وارونگی کنفیگوراسیون می‌شود. دقیقاً" نشان دهید که چگونه این نتیجه‌گیری به عمل می‌آید (راهنمایی: یک مولکول آلکیل هالید را در نظر گرفته و آنرا در حین جایگزینی بررسی نمایید).

به علت وارونگی کنفیگوراسیون، ایده حمله از عقب برای جایگزینی از نوع S_N2 پیشنهاد شد. در اثباتی که OH^- به کربن متصل می‌شود، سه پیوند دیگر بالاجبار از یکدیگر فاصله گرفته تا اینکه آرایش مسطح "پره‌های چرخ" را بخود می‌گیرند؛ سپس همان‌طور که برم به بیرون رانده می‌شود، مولکول به آرایشی چهاروجهی، مخالف، با آرایش اولی برمی‌گردد. این فرآیند اغلب به وارونه‌شدن چتر در اثر باد شدید تشبیه شده است.



S_N2 : وارونگی کامل

استرئوشیمی واکنش ۲- برمواکتان که نشان دهنده حمله از عقب است منطبق با مکانیسم S_N2 است؛ مطالعه سایر ترکیبات فعال نوری در شرایطی که واکنش از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند، چنین نتایجی را به دست می‌دهد. مطالعه استرئوشیمی بسیاری از هالیدها، ممکن نیست زیرا که فعال نوری نیستند، به هر حال شکی وجود ندارد که در آنها هم حمله از عقب صورت می‌گیرد.

وارونگی کنفیگوراسیون یک قاعده کلی برای واکنشهای روی مراکز کایرال بوده و بسیار معمول‌تر از حفظ کنفیگوراسیون می‌باشد. تعجب‌آور این است که وجود خود وارونگی است که تشخیص آنرا مشکل می‌سازد. پل‌والدن (پلی‌تکنیک ریچا-لاتویا) پدیده وارونگی را در سال ۱۸۹۶ هنگامی که با یک واکنش استثنائی که در آن تغییری رخ نمی‌دهد مواجه شد، کشف نمود.

مساله ۶-۶ کنفیگوراسیون مطلق و خصوصیت R/S و چرخش ویژه ۲-اکتانول قابل انتظار از واکنش S_N2 ، ۲- برمواکتان با $[\alpha] + 24/9$ را نشان دهید. با $[\alpha] + 24/9$ را نشان داده، آنرا با R/S مشخص کرده و چرخش ویژه آن را حساب کنید.

مساله ۶-۷ اگر واکنش سیس-۴- برموسیکلوهگزانول با OH^- همراه با وارونگی باشد چه محصولی بدست می‌آید؟ (b) بدون وارونگی باشد چه؟ (c) آیا همیشه لازم است که برای مطالعه استرئوشیمی واکنش جایگزینی از ترکیبات فعال نوری استفاده کرد؟

ولیکن علاوه بر جهت‌گیری فضایی حمله، واکنش S_N2 سیمای دیگری نیز دارد، چهره‌ای که حتی اساسی‌تر است زیرا که بیانگر مکانیسم می‌باشد؛ واکنش در یک مرحله اتفاق می‌افتد

و از این رو ایجاد پیوند و شکستن پیوند در یک مرحله به نحوی هماهنگ صورت می‌گیرد. این سیما نیز به وسیله استرئوشیمی ثابت و تایید می‌شود: نه بدین دلیل که وارونگی اتفاق می‌افتد بلکه باین دلیل که وارونگی کامل صورت می‌گیرد. هر مولکول سابستریت از نظر استرئوشیمیایی شامل وارونگی می‌شود. این ویژگی کاملاً با مکانیسم منطبق است. هنگامی که حمله نوکلئوفیلی شروع می‌شود هنوز گروه ترک‌کننده به کربن متصل است و جهت حمله‌ای که اتفاق می‌افتد را کنترل می‌نماید (ما به اهمیت این نکته هنگامی که تفاوت واکنش S_N1 را دیدیم بیشتر پی می‌بریم).

در واقع ما قبلاً "با شرایط متضاد مواجه شده‌ایم. کلریناسیون رادیکال آزاد (کلرو ۲- متیل بوتان فعال نوری) (بخش ۲۹-۴). ابتدا هیدروژن از مرکز کایرال کنده می‌شود. سپس در مرحله بعدی کلر به کربن متصل می‌شود. وقتی که هیدروژن جدا شد چیزی برای هدایت کلر به طرف سطح خاصی از کربن وجود ندارد. از این رو حمله به صورت اتفاقی، به هر سطح صورت می‌گیرد و در نتیجه مخلوطی راسمیک ایجاد می‌شود.

مکانیسم S_N2 به وسیله شواهد استرئوشیمیایی حمایت می‌شود. در واقع رابطه بین مکانیسم و استرئوشیمی به قدری تشبیه شده است که در غیاب سایر شواهد، وارونگی کامل نشان‌دهنده یک واکنش S_N2 است. یکبار دیگر می‌بینیم، که چگونه استرئوشیمی می‌تواند اطلاعاتی در اختیار ما قرار دهد که قادر به گرفتن آنها از طرق دیگر برای یک واکنش نیستیم.

۱۷-۶ واکنشهای استرئو انتخابی و استرئو ویژه

Stereoselective and stereospecific reactions

اجازه دهید واکنشی را که مورد مطالعه قرار دادیم انتخاب کرده و به آن نه از نقطه نظر نشان‌دهندگی واکنش S_N2 بلکه به عنوان توجیه‌برخی مفاهیم استرئوشیمیایی نظری بیندازیم. گرچه دو انانتیومر از ۲- اکتانول وجود دارد ولی فقط یکی از آنها از (R) ۲- برمواکتان حاصل می‌شود. یعنی می‌توان گفت که به جای تشکیل اتفاقی هر دو انانتیومر یکی از آنها فقط بنحوی کاملاً "انتخابی شکل می‌گیرد. از آن جا که این چنین انتخابی، استرئوشیمیایی است لذا به استرئو انتخابی موسوم است و از این رو گفته می‌شود که این واکنش یک واکنش استرئو انتخابی است. استرئوایزومرهای دیگری به غیر از انانتیومرها نیز وجود دارند و انتخاب در تشکیل آنها نیز مشاهده می‌شود: تشکیل انتخابی یک یا گاهی دو دی‌استرئومر از تعداد زیادی محصولات دی‌استرئومری ممکن. تعریف ما به حال از این قرار است. یک واکنش استرئو انتخابی

واکنشی است که از یک زوج انانتیومر غالباً یک انانتیومر و از چندین دی‌آسترئو ممکن یک دی‌آسترئومر (با یک زوج انانتیومری) ایجاد می‌نماید.

استرئوانتخابی بودن ممکن است در درجاتی مختلف نشان داده شود و گفته می‌شود که "واکنش بسیار استرئوانتخابی"، به‌طور متوسط استرئوانتخابی "یا غیره است". یک واکنش S_N2 کاملاً استرئوانتخابی است.

اکنون تصور کنید که به‌جای (R) -۲- برمواکتان از انانتیومرش (S) -۲- برمواکتان شروع کنیم. در این‌جا نیز وارونگی کنفیگوراسیون اتفاق می‌افتد و به‌جای به‌دست آوردن (S) -۲- اکتانول، انانتیومرش (R) -۲- اکتانول حاصل می‌شود. نوع محصول به‌دست آمده، بستگی به‌این دارد که از چه استرئوایزومری شروع کرده باشیم، چنین واکنشی که در آن واکنش دهنده‌هایی که از نظر استرئوشیمیایی مختلفند محصولات مختلف استرئوشیمیایی به‌دست دهند، به‌واکنش استرئو ویژه موسوم است.

ولیکن اصطلاح استرئو ویژه در مفهوم وسیعتری استفاده می‌شود و نشان‌دهنده هر نوع تمایز استرئوشیمیایی بین واکنش دهنده‌های مختلف و حتی بین قسمت‌های مختلف یک واکنش دهنده منفرد است. لذا تعریف ما بدین قرار است. یک واکنش استرئو ویژه واکنشی است که در آن مولکول‌های مختلف از نظر استرئوشیمیایی (یا قسمت‌های مختلف یک مولکول از نظر استرئوشیمیایی) به‌نحو متفاوتی وارد واکنش شوند.

از این‌رو واکنش S_N2 نه‌تنها کاملاً استرئوانتخابی بلکه کاملاً استرئو ویژه نیز می‌باشد. منظور از "مولکول‌های مختلف استرئوشیمیایی"، استرئوایزومرها یعنی انانتیومرها و دی‌استرئومرها هستند.

منظور از "قسمت‌های مختلف استرئوشیمیایی یک مولکول" لیگاندها یا سطوح هتروتوپیک (انانتیوتوپیک یا دی‌استرئوتوپیک هستند) (بخش ۱۱-۱۱)، در زیر، خواهیم دانست که هرچه در باره واکنش‌های انانتیومرها گفته شود در مورد واکنش‌هایی که در گروه‌ها و یا سطوح انانتیوتوپیک انجام می‌شود صادق است. همچنین هرچه در باره واکنش‌های دی‌استرئومرها گفته شود، در باره واکنش‌هایی که در گروه‌ها و یا سطوح دی‌استرئوتوپیک رخ می‌دهد. نیز صادق است.

اختلاف در واکنش به‌معنای هر نوع اختلافی در رفتار شیمیایی است. در یک واکنش استرئو ویژه، استرئوایزومرها می‌توانند:

- (الف) با سرعت‌های مختلفی وارد واکنش شوند - در برخی موارد تا آن حد که یکی از استرئوایزومرها به‌سادگی وارد واکنش می‌شود و دیگری اهدا وارد واکنش نمی‌گردد.
- (ب). استرئوایزومرهای متفاوتی به‌عنوان محصول ایجاد کنند؛

(ج) . از راههای مختلف وارد واکنش شده و محصولاتی کاملاً متفاوت ایجاد نمایند . هنگامی که واکنش دهنده ها ، دی استرئومرها هستند ، همه این اختلافات در مورد آنها صادق است و ارتباطی به این مساله ندارد که واکنشگر به کار برده شده در واکنش ، فعال نوری یا غیر فعال نوری است . در واقع همانطور که دیده ایم (بخش ۱۷-۴) تفاوت در سرعت واکنش یک قاعده برای دی استرئومرها است ؛ یا توجه به این ، حداقل می توان گفت که دی استرئومرها همیشه به صورت استرئوویژه وارد واکنش شوند ، گرچه اغلب واکنش درجه متوسطی از این نظر دارد .

قبلاً دیده ایم (بخش ۱۷-۴) که چرا باید چنین باشد . از آنجا که دی استرئومرها نه یکسان هستند و نه تصاویر آینه‌ای یکدیگرند ، دارای انرژیهای مختلفی می باشند . در واکنش دودی استرئومر با یک واکنشگر معین ، عمل واکنش دهنده ها و حالت های گذرا نسبت بهم دی استرئومر بوده و از اینرو جز در مواردی خاص دارای انرژی یکسان نیستند . E_{act} متفاوت خواهد بود ، لذا سرعت واکنش نیز متفاوت خواهد بود .

هنگامی که واکنش دهنده ها انانتیومر باشند ، وضعیت کاملاً متفاوت است . آنها در واکنش با واکنشگرهای نا کایرال فقط اختلاف (ب) را نشان می دهند . می توانند استرئوایزومرهای مختلفی را همانطور که در واکنش S_N2 دیدیم به عنوان محصول ایجاد نمایند . ولیکن از سایر جنبه ها بایستی به طور مشابهی عمل کنند - می کنند - به جز از نظر استرئوشیمی ، با سرعتی مشابه محصولاتی مشابه ایجاد می نمایند . از طرف دیگر در واکنشهای با واکنشگرهای فعال نوری - یا در هر نوع محیط کایرال - رفتار انانتیومرها در همه موارد ذکر شده در بالا متفاوت است ، تقریباً ، استرئوویژگی کامل یک قانون برای تعداد بسیار زیادی از واکنشهایی است که در یک محیط کایرال حاصل ، از آنزیم های فعال نوری در سیستمهای بیولوژیکی اتفاق می افتد ؛ در بخش ۱۱-۴ مثالهایی از تمایز شدید بین انانتیومرها را دیدیم

این اختلاف رفتار در برابر واکنشگرهای فعال و غیرفعال نوری را توجیه نمودیم . این مساله از این حقیقت ریشه می گیرد که واکنشگرها یا حالت های گذرا را مقایسه نماییم انانتیومرها دارای انرژی یکسان و دی استرئومرها دارای انرژیهای متفاوت هستند (بخش ۱۱-۴) را ببینید .

بسیاری از واکنشها ، مانند واکنش S_N2 ، هم استرئوآنتخابی و هم استرئوویژه هستند . ولیکن همیشه این امر حقیقت ندارد . بعضی از واکنشها استرئوآنتخابی بوده ولیکن استرئوویژه نیستند و صرف نظر از استرئوشیمی واکنشگر و صرف نظر از این که حتی واکنشگر به صورت استرئوایزومر وجود داشته باشد ، یک استرئوایزومر خاص یک محصول غالب است . بعضی از

واکنشها استرئوویزه‌اند ولیکن استرئوانتخابی نیستند. استرئوایزومرها با سرعت‌های بسیار متفاوت وارد واکنش شده ولیکن استرئوایزومرهای یکسانی به‌عنوان محصول ایجاد می‌شوند. یا محصولاتی به‌دست می‌دهند که در موارد دیگری به‌جز استرئوشیمی تفاوت دارند. کیفیت استرئوانتخابی بودن تنها به‌محصولات و استرئوشیمی آنها بستگی دارد. کیفیت استرئوویژگی برروی واکنش‌دهنده‌ها و استرئوشیمی آنها متمرکز است؛ گرچه به‌محصولات نیز مربوط می‌شود ولیکن این اختلاف تا آن‌جا وجود دارد که شواهدی برای اختلاف بین واکنشگرها بدست آید. استرئوویژگی واکنشهای بیولوژیکی تحرک زیادی در توسعه روشهای سنتزی بسیار استرئوانتخابی ایجاد کرده است (بخشهای ۸-۱۳ و ۷-۸). به‌عنوان مثال، در سنتز یک دارو یا یک هورمون، یک شیمیدان مایل به‌استفاده از واکنشهایی (استرئوانتخابی) است که استرئوایزومر صحیح را ایجاد نماید، زیرا فقط همان استرئوایزومر فعالیت (استرئوویژگی) در سیستم بیولوژیکی از خود نشان می‌دهد.

به‌غیر از چنین کاربردهای علمی، استرئوانتخابی بودن و استرئوویژگی قسمت مهمی از استرئوشیمی را شامل شده، و کمکی می‌کند آنچه را که در یک واکنش شیمیایی می‌گذرد - چه در لوله آزمایش و چه در موجود زنده - درک کنیم. واکنش S_N2 استرئوویژه است. برای تشریح نوع استرئوویژگی می‌گوییم که واکنش با وارونگی کنفیگوراسیون صورت می‌گیرد؛ این حقیقت شاهدهی است برای این ادعا که حمله از عقب صورت می‌گیرد. درجه استرئوویژگی کامل است؛ این حقیقت شاهدهی قوی است برای این که واکنش در یک مرحله اتفاق افتاده است یعنی ایجاد پیوند و شکستن پیوند به‌طور هماهنگ انجام شده است.

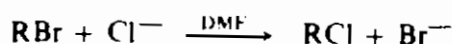
تا کنون استرئوشیمی دو واکنش را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. واکنش S_N2 و کتریناسیون رادیکال آزاد. یکی از آنها کاملاً "استرئوویژه و دیگری کاملاً" غیر استرئوویژه است. در هر مورد وجود یا عدم وجود استرئوویژگی، شاهدهی قوی برای یک مکانیسم خاص بدست می‌دهد. به‌علاوه برای واکنش S_N2 طبیعت استرئوویژگی (وارونگی) شاهد مستقیمی برای جهت‌گیری حمله نیز به‌دست می‌دهد - چیزیکه به‌وسیله راههای دیگر قابل تعیین نیست. با بررسی سایر واکنشها، در باره استرئوشیمی آنها صحبت خواهد شد. ما با مثالهایی دیگر از استرئوویژگی - و در بعضی موارد با نوعی کاملاً "مختلف از وارونگی کنفیگوراسیون"، برخورد خواهیم نمود. ما همچنین مثالهایی در مورد ناویژگی پیدا خواهیم نمود البته باید هر نوع استرئوشیمی با یک مکانیسم مورد قبول قابل توجیه باشد.

۱۸-۶ واکنش S_N2 . قدرت واکنش دهنده‌گی . ممانعت فضایی

The S_N2 reaction: reactivity. Steric hindrance

حال به‌مساله قدرت واکنش دهنده‌گی در جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک بر می‌گردیم و می‌بینیم که چگونه تحت تاثیر تغییر ساختمان گروه آلکیل قرار می‌گیرد . بر طبق نظریه دوگانگی مکانیسم (بخش ۱۴-۶) میزان قدرت واکنش دهنده‌گی ، که در ۲° می‌نیم است ، به‌سادگی نتیجه ترکیب دو میزان از قدرت واکنش دهنده‌گی مخالف یکدیگر است و یکی برای S_N2 و دیگری برای S_N1 . واکنشهای S_N1 واضح است که برای آزمایش این فرضیه باید جایگزینی را تحت شرایطی که تمام اعضای یک سری از متیل تا ۳° تا حد زیادی واکنش می‌دهند ، مثلاً "سینتیک درجه دوم" ، انجام داده و ثابت‌های سرعت درجه دوم را اندازه‌گیری نمود . سپس این فرآیند را تکرار کرده ، این بار شرایط مناسب برای انجام واکنش درجداول را فراهم نموده و ثابت‌های سرعت درجه اول را اندازه‌گیری نماییم . اجازه دهید نظری به‌نتایج به‌دست آمده از این راه بیندازیم . ابتدا از واکنش S_N2 شروع کرده و در قسمتهای بعدی واکنش S_N1 را مورد بررسی قرار می‌دهیم . اندازه‌گیری مستقیم سرعت‌های S_N2 برای یک سری از سابستریتها نتایج زیر را به‌دست داده است .

جایگزینی S_N2 : قدرت واکنش دهنده‌گی نسبی



	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Methyl	Ethyl	Isopropyl	tert-Butyl
Relative rate (S _N 2)	۱۷	۱.۰	۰.۰۲	۰.۰۰۰۸

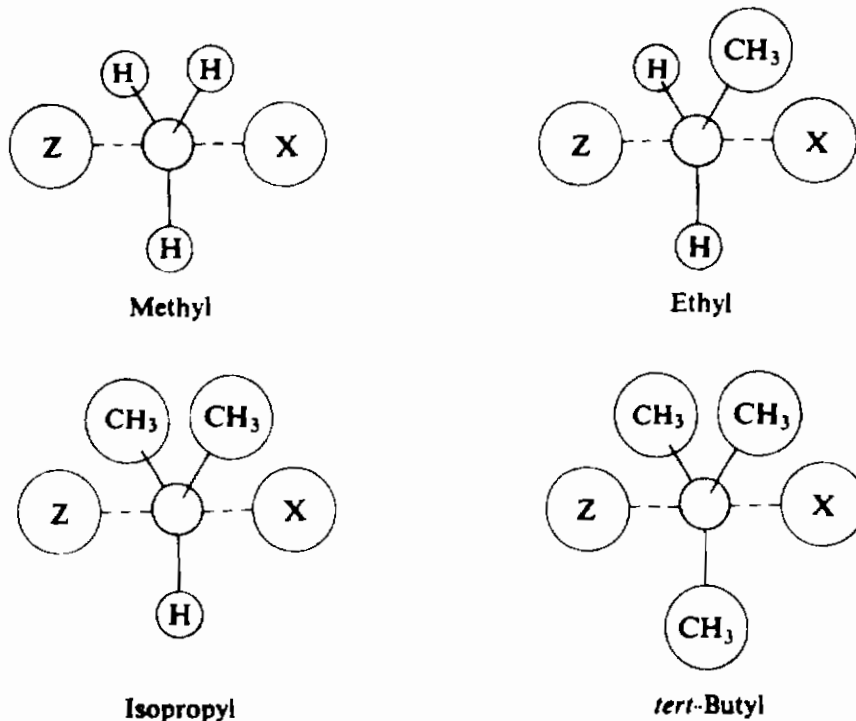
همان‌طور که فرض شده است ، قدرت واکنش دهنده‌گی سابستریتها در واکنش S_N2 به‌قرار زیر است .



چگونه می‌توانیم این ترتیب در قدرت واکنش دهنده‌گی را توجیه نماییم ؟ مانند همیشه باید برای جواب به‌سئوالی از این قبیل بایستی یک واکنش خاص - در اینجا واکنش S_N2 - را در نظر گرفته و ساختمان واکنش دهنده را با ساختمان حالت گذرا مقایسه نماییم . برخلاف

انرژی حالت گذرای پر ازدحام بیشتر از انرژی واکنش دهند، با فضای زیادتر است. هنگامی که k_{rel} بیشتر شد واکنش کندتر می شود.

این توجیه امروزه عموماً "پذیرفته شده است". اختلاف سرعت در دو واکنش S_N2 عمدتاً "نتیجه عوامل فضایی است و نه عوامل قطبی، یعنی می توان گفت که اختلاف در

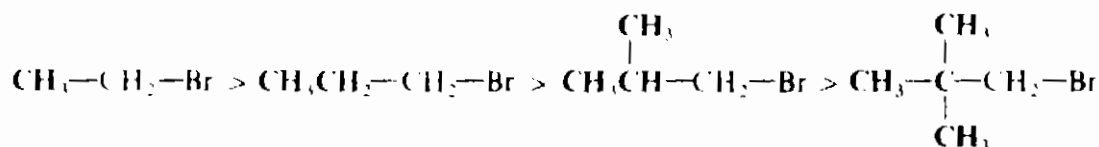
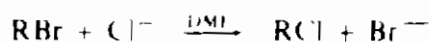


شکل ۴-۶ عامل فضایی در واکنش S_N2 ، ازدحام باعث افزایش انرژی حالت گذرا شده و سرعت واکنش را کاهش می دهد.

سرعت بستگی به حجم بودن استخلافات داشته و به اثر بر پخش الکترونی مربوط نیست. با افزایش استخلافات متصل به کربن حاوی هالوژن قدرت واکنش دهندگی در مقابل جایگزینی S_N2 کاهش می یابد. اندازه گیری سرعت در مورد سری متیل، 1° ، 2° ، 3° این موضوع را نشان داده است.

عوامل فضایی دست اندرکار در این واکنشها، به وسیله سرعتهای نسبی یک سری دیگر از سابستریتها تأیید شده است. این بار، همه سابستریتها نوع اول بوده، از این رو دارای تعداد یکسانی استخلاف هستند، یعنی - یک - استخلاف به کربن حاوی هالوژن متصل است. ولیکن در این جا اندازه استخلاف بدون وقفه افزایش می یابد. در اتیل برومید، استخلاف متیل است، در n - پروپیل برومید، اتیل، در ایزوبوتیل برومید، ایزوپروپیل، و در نئوپنتیل برومید

جایگزینی S_N2: قدرت واکنش دهنده گی نسبی



Relative rate (S _N 2)	Ethyl	n-Propyl	Isobutyl	Neopentyl
	1.0	0.69	0.33	0.000006

بوتیل نوع سوم می باشد . با افزایش اندازه استخلاف مانع فضایی برای حمله بیشتر شده و سرعت کاهش می یابد .

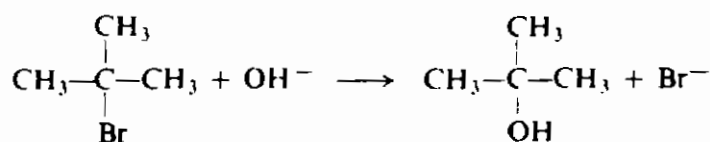
از این رو می بینیم که مکانیسم S_N2 به وسیله سردیف از شواهد یعنی سینتیک استرئوشیمی و اثر ساختمان بر روی قدرت واکنش دهنده گی تایید می شود .

ما دوباره در این فصل به واکنشهای S_N2 بر می گردیم ولیکن اجازه دهید به مکانیسم دیگری که جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک می تواند در طی آن اتفاق بیفتد توجه نمائیم .

۱۹-۶ واکنش S_N1 . مکانیسم و سینتیک . مرحله تعیین کننده سرعت

The S_N1 reaction: mechanism and kinetics. Rate-determining step

واکنش بین بوتیل برومید نوع سوم و یون هیدروکسید که ایجاد بوتیل الکل نوع سوم را می نماید از سینتیک درجه اول پیروی می نماید . یعنی سرعت بستگی به غلظت فقط یک واکنش دهنده ، بوتیل برومید نوع سوم دارد .

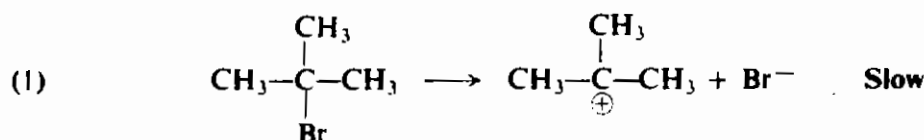
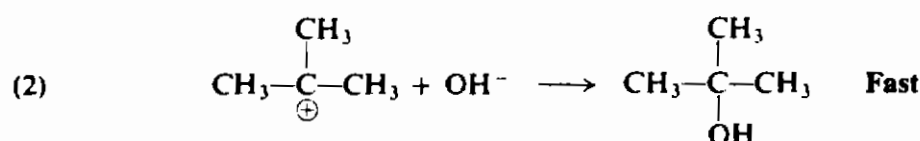


$$\text{سرعت} = k[RBr]$$

چگونه می توانیم این پدیده که سرعت مستقل از [OH⁻] است را توجیه نمائیم ؟

اگر سرعت واکنش به [OH⁻] بستگی نداشته باشد می توان گفت که واکنشی که سرعت آنرا اندازه گیری می نماییم شامل OH⁻ نیست .

این مشاهدات کاملاً با مکانیسم زیر منطبق است. بوتیل برومید نوع سوم به‌کندی و یون برومید و یک کاتیون از گروه بوتیل نوع سوم تفکیک می‌شود (مرحله ۱). این کاتیون

S_N1

یک کربوکاتیون است. این کربوکاتیون سپس به‌سرعت (مرحله ۲) با یون هیدروکسید ترکیب شده و بوتیل الکل نوع سوم حاصل می‌گردد.

سرعت کل واکنش به‌وسیله مرحله آهسته شکستن پیوند C-Br و ایجاد کربوکاتیون تعیین می‌شود؛ هنگامی که کربوکاتیون تشکیل شد به‌سرعت به‌محصول تبدیل می‌گردد. در واقع ما سرعت مرحله (۱) را اندازه‌گیری می‌نمائیم، این مرحله شامل OH⁻ نبوده و از این رو سرعت آن بستگی به OH⁻ ندارد. مرحله منفردی که تعیین‌کننده سرعت کل در یک واکنش چندمرحله‌ای است به‌مرحله تعیین‌کننده سرعت موسوم است.

تعجب‌آور نیست که در این‌جا مرحله تعیین‌کننده سرعت، مرحله شکستن پیوند است، که یک فرآیند انرژی‌خواه می‌باشد. این نوع حاسی شکستن پیوند نمونه‌ای از هترولیز می‌باشد، شکستی که در آن هردو الکترون پیوندی بر روی یک قطعه قرار می‌گیرند؛ این فرآیند به انرژی بیشتری از همولیز که با آن در جایگزینی رادیکال آزاد مواجه شدیم، نیازمند است (بخش ۱۴-۱). (در بخش ۲۷-۶ خواهیم دید که تمام این انرژی از کجا تأمین می‌شود). همچنین تعجب‌آور نیست که مرحله ترکیب کربوکاتیون و یون هیدروکسید، مرحله‌ای سریع باشد، زیرا این مرحله فقط شامل ایجاد یک پیوند است که یک فرآیند انرژی‌زاست. ما این جفت‌شدن را به‌عنوان یک واکنش اسید و باز در مفهوم لوئیس می‌شناسیم. ما با یون هیدروکسید به‌عنوان یک باز قوی آشنا هستیم و خواهیم دید که کربوکاتیون‌ها اسیدهای لوئیس بسیار قوی هستند.

این مکانیسمی است که S_N1 نامیده می‌شود که معنای آن، جایگزینی نوکلئوفیلی تک مولکولی است. در اینجا اصطلاح تک مولکولی بدین خاطر به‌کار رفته است که مرحله تعیین‌کننده سرعت فقط شامل یک مولکول است (بسیاری از مولکول‌های حلال که لازمه انجام واکنش هستند در نظر گرفته نمی‌شوند).

ما نباید تصور نمائیم که قوانین شیمی به صورت غیرمنتظره‌ای برای مرحله دوم که سریع است اجرا نشده‌اند. این مرحله دوم شامل واکنش با OH^- (بوده و سرعت آن بستگی به $[\text{OH}^-]$ دارد. چیزی که در اینجا واجد اهمیت است این است که حتی اگر مرحله (۲) با مقدار کمی از OH^- کند شود، هنوز بازهم سریعتر از مرحله (۱) است و هر نوع تغییری در سرعت این مرحله در سرعت کل بی‌تأثیر می‌باشد.

اجازه دهید ببینیم منظور از مرحله تعیین‌کننده سرعت در چنین واکنشی چیست



R یک واسطه فعال (کریوکاتیون یا رادیکال آزاد) است که غلظت آن در طول واکنش پائین و ثابت باقی می‌ماند. بیان دقیق سینتیکی برای تشکیل محصولات به‌قرار زیر است.

$$(3) \quad \text{سرعت} = \frac{k_1[\text{A}]}{1 + \frac{k_{-1}[\text{B}]}{k_2[\text{C}]}}$$

بدون این‌که در باره چگونگی بدست آوردن این معادله تفحص نمائیم، اجازه دهید ببینیم مفهوم این معادله چیست؟

عبارت $k_1[\text{A}]$ در صورت کسر است در حالی که $k_2[\text{C}]$ در مخرج کسر قرار دارد. هرچه آنها بزرگتر باشند سرعت بیشتر می‌شود. این مسأله منطقی است زیرا $k_1[\text{A}]$ سرعت مرحله ۱ بوده و $k_2[\text{C}]$ در سرعت مرحله ۲ دخالت دارد. عبارت $k_{-1}[\text{B}]$ در مخرج کسر قرار دارد؛ هرچه این عبارت بزرگتر باشد سرعت واکنش کمتر می‌شود. این مسأله نیز قابل درک است. زیرا این عبارت در سرعت واکنش عکس مرحله ۱ دخالت دارد.

حال چنانچه $k_2[\text{C}]$ بسیار بزرگتر از $k_{-1}[\text{B}]$ باشد، عبارت $k_{-1}[\text{B}]/k_2[\text{C}]$ نسبت به ۱ بسیار کوچک بوده و از این‌رو می‌توان از این عبارت صرف‌نظر نمود. در چنین شرائطی سرعت به‌وسیله معادله آشنای سینتیکی درجه اول بیان می‌شود.

$$\text{سرعت} = k_1[\text{A}]$$

ولیکن اگر $k_2[\text{C}]$ بسیار بزرگتر از $k_{-1}[\text{B}]$ باشد، به‌این معناست که مرحله ۲ بایستی بسیار سریعتر از عکس مرحله ۱ باشد. این مورد برای اینکه مرحله ۱، مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد ضروری است. آیا این مسأله با این گفته که مرحله ۱ در جهت پیشرفت نبایست کندتر از مرحله ۲ باشد، تناقض دارد؟ مرحله ۱ بایستی هنوز یک مرحله کند باشد، در غیر این صورت تشکیل واسطه سریعتر از مصرف آن است، و از این‌رو غلظت آن بالا می‌رود که متضاد با طبیعت یک واسطه فعال است و شرائط آن با شرائطی که برای عبارت سینتیکی ۳ بیان شد اختلاف دارد.

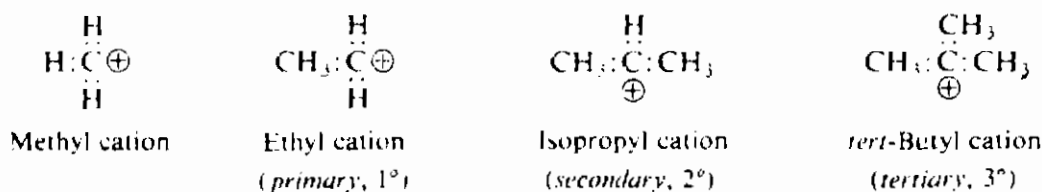
چه شاهدهی وجود دارد که این که آلکیل هالیدها سی توانند با مکانیسم S_N1 وارد واکنش شوند؟ همانطور که دیدیم مکانیسم با سینتیک درجه اول در مورد واکنش بوتیل برومید نوع سوم و یون هیدروکسید مطابقت دارد. به طور کلی یه واکنش S_N1 از سینتیک درجه اول پیروی می کند. سرعت کل واکنش بسته به اینکه با چه سرعتی آلکیل هالید یونیوم می شود، بیان می گردد و از این رو فقط بستگی به غلظت آلکیل هالید دارد. در بخشهای بعدی ما نظری به سایر شواهد می اندازیم. ولیکن برای فهم این شواهد باید ابتدا راجع به یک واسطه یعنی کربوکاتیون که در قلب این مکانیسم - در واقع در قلب شیمی آلی قرار دارد، مطالبی بدانیم. از این رو برای مدتی دو موضوع آمیخته به هم در شیمی آلی را دنبال خواهیم کرد و یا به طور متناوب نظرمات را به واکنش S_N1 و شیمی اساسی کربوکاتیونها معطوف می داریم.

Carbocations

۲۰ - ۶ کربوکاتیونها

برای توجیه حقایق مشاهده شده، قبلاً یک مکانیسم خاص را در مورد هالوژناسیون آلکانها دیدیم و در مرکز این مکانیسم رادیکالهای آزاد قرار داشتند که ذراتی خنثی و بسیار فعال بوده و حامل الکترون فرد می باشند.

برای توجیه یک سری مشاهدات - که یکی از آنها سینتیک درجه اول است که در بخش قبل توضیح داده شد - نوع دیگری ذره فعال پیشنهاد شده است. این ذره کربوکاتیون است. یعنی گروهی از اتمها که شامل اتم کربنی با شش الکترون هستند. کربوکاتیونها را بسته به نوع کربنی که حامل بار مثبت است به کربوکاتیونهای نوع اول، دوم یا سوم طبقه بندی می نمایند. کربوکاتیونها را با استفاده از کلمه کاتیون نامگذاری می کنند. به عنوان مثال.



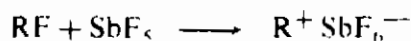
ما باید انتظار داشته باشیم که با دونوع نام دیگر برای کربوکاتیونها مواجه شویم: یون کربونیم، تقریباً تنها نامی است که در نوشتار قدیمی شیمی یافت می شود، گرچه با معنایی خاص ولیکن هنوز از آن بطور معمول استفاده می شود. اوله^۱ (در زیر) پیشنهاد

نمود که از نام یون کربونیم برای نامیدن ذراتی که در بالا شرح آن رفته، استفاده شود. نام یون کربونیم (مشابه یون آمونیوم و غیره) برای نامیدن ذراتی مانند (C^+) حفظ شده است. یون کاربنیم و یون کربونیم مجموعاً "کربوکاتیون خوانده می‌شوند."

کربوکاتیون همانند رادیکال آزاد ذره‌ای فوق‌العاده فعال است و دلیل آنهم تمایل به کامل کردن هشتایی کربن می‌باشد. از آن‌جا که یک کربوکاتیون برای کامل کردن هشتایی به یک جفت الکترون نیازمند است، یک اسید لوئیس بسیار قوی می‌باشد. برخلاف رادیکال آزاد، کربوکاتیون حامل بار مثبت است.

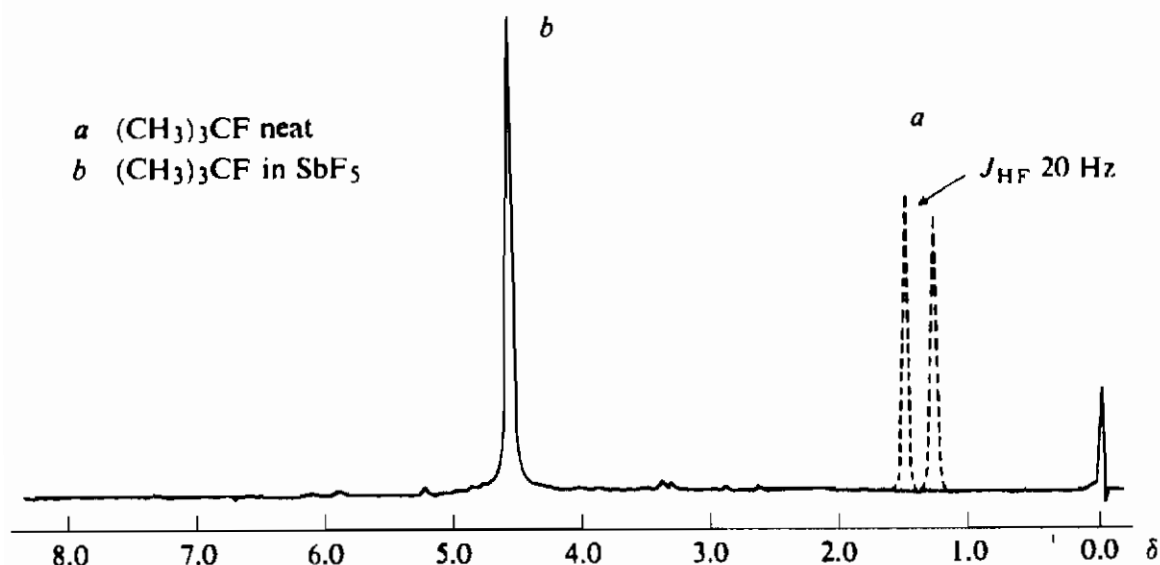
در سال ۱۹۵۲ یک نوع کربوکاتیون بسیار پایدار (مساله ۱۵-۱۶ فصل ۱۶)، به وسیله خصوصیت شبه نمکی بعضی از ترکیبات آلی، کشف گردید. اما برای کاتیونهای آلکیل ساده چنین مشاهده مستقیمی به علت فعالیت بیش از حد و طول عمر کوتاه - میسر نیست. به هر حال بین سالهای ۱۹۲۵ تا ۱۹۳۵، آلکیل کاتیونها به عنوان واسطه‌ها در بسیاری از واکنشهای آلی در نظر گرفته شدند و وجود آنها به علت تحقیقات سه تن از دانشمندان بنامهای هانس مروین از آلمان، پدرشیمی مدرن یون کربونیم، عالی‌جناب کریستوفر اینگلد از انگلستان و فرانک و ویتمور از ایالات متحده پذیرفته شده بود. این شواهد با بسیاری از مشاهدات حاصل از مطالعه شیمی آلکیل هالیدها، الکنها، آلکنها و سایر انواع ترکیبات آلی مطابقت داشت. این مشاهدات، روشنگر نمونه رفتارهای مشابه و منطقی کربوکاتیونها به عنوان واسطه بودند. بیشتر قسمت‌های این کتاب به بررسی این نمونه‌ها اختصاص می‌یابد.

در سال ۱۹۶۳، جرج اوله (دانشگاه کالیفرنیا جنوبی) مشاهده مستقیم کاتیونهای آلکیل ساده را گزارش نمود؛ در یافته شد که آلکیل فلوریدهای (و بعداً سایر هالیدها) محلول در اسید لوئیس بسیار قوی SbF_6^- متحمل یونیزاسیون شده و به کاتیونی تبدیل می‌گردد که قابل مطالعه می‌باشد. اختلاف زیادی بین طیف NMR (فصل ۱۷) آلکیل فلورید و طیفیک مولکول بدون فلورور که دارای کربن هیبریدی sp^2 با دانسیته الکترونی بسیار پائین است، وجود دارد.



شکل ۵-۶، آنچه را که در باره سیستم بوتیل فلورید مشاهده شده است نشان می‌دهد یک طیف ساده ولیکن در عین ساده بودن فوق‌العاده مهم. گرچه کاتیون بوتیل نوع سوم بسیار فعال است ولیکن در چنین محیطی، عملی جز بدست آوردن یون فلورید نمی‌تواند انجام دهد و SbF_6^- حتی اسید لوئیس قویتری از کاتیون است. این یک واکنش اسید و بازی می‌باشد SbF_6^- (موسوم به سوپر اسید) اسیدی قوی‌تر از کاتیون آلکیل بوده و یون فلورید بازی را برای خود نگاه می‌دارد.

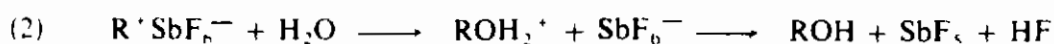
به وسیله روشهایی از این قبیل اوله نه تنها بایی برای مطالعه وجود انواع کاتیونها آلی باز نمود، بلکه امکان مطالعه ساختمانهای آنان را نیز فراهم کرد.



Courtesy of The Journal of American Chemical Society

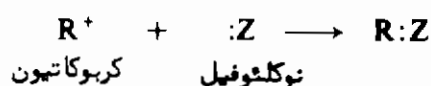
شکل ۵-۶ طیف پروتون NMR (a) بوتیل فلورید نوع سوم و (b) بوتیل کاتیون نوع سوم. در (a) علامت پرتونی به وسیله جفت شدن با فلوئور مجاور به دو پیک شکسته شده است. در (b) پیک منفرد به میدان پائین منتقل شده است. غیرجوشنی شدن زیاد مربوط دانسیته الکترونی کم کربن مثبت است.

یک نتیجه پرمعنا از این واکنش به دست می آید. اگر محلول حاوی $R^+SbF_6^-$ به وسیله آب رقیق شود، الکل ROH حاصل می گردد. چیزی که ما در این جا داریم لزوماً یک واکنش دو مرحله ای است. ایجاد کربوکاتیون و ترکیب آن با نوکلئوفیل - ولیکن به صورت فرآیندهایی متمایز مشاهده شده و تمایز آنها در زمانهایی مورد قبول نتیجه می شود.



فقط با شش الکترون بر روی کربن، کربوکاتیون یک ذره بسیار ناپایدار و بسیار فعال است. کربوکاتیون قادر به انجام واکنشهایی است که بعداً با آنها مواجه خواهیم شد. کدام واکنش اتفاق می افتد بستگی به شرایط تجربی دارد. ولیکن همه واکنشها یک پایان مشترک دارند: فراهم آوردن زوج الکترون برای کامل کردن هشتایی کربن حامل بار مثبت. در مرحله دوم یک

واکنش S_N1 ، مستقیم‌ترین راه عبارت است از جفت شدن با یک نوکلئوفیل ، یعنی یک مولکول بازی ، با غنای الکترونی .



Structure of carbocations

۲۱-۶ ساختمان کربوکاتیونها

در یک کربوکاتیون ، کربن با کمبود الکترونی به سه‌اتم دیگر متصل است و از این رو برای ایجاد پیوند از اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 استفاده می‌کند . همان‌طور که دیده‌ایم (بخش ۱-۱) اوربیتال‌های sp^2 در یک سطح قرار می‌گیرند ، یعنی به گوشه‌های یک مثلث متساوی‌الاضلاع کشیده می‌شوند . از این رو این قسمت از کربوکاتیون مسطح بوده و کربن با کمبود الکترونی و سه‌اتم متصله در یک صفحه قرار می‌گیرند (شکل a ۶-۶) .



شکل ۶-۶ یک کربوکاتیون (a) فقط پیوندهای سیگما نشان داده شده‌اند (b) اوربیتال خالی p در بالا و پایین صفحه پیوندهای سیگما .

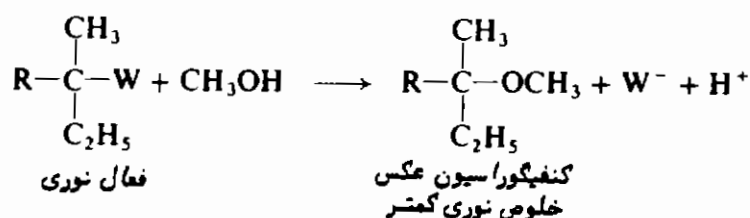
ولیکن توصیف ما از مولکول هنوز دقیقاً کامل نیست . در یک کربوکاتیون کربن هنوز دارای اوربیتال p است که دو لوب آن در بالا و پایین صفحه پیوندهای سیگما قرار دارد (شکل b ۶-۶) . در یک کربوکاتیون اوربیتال p خالی است . گرچه ظاهراً " اوربیتال p خالی است ، ولیکن خواهیم دید که شیمی کربوکاتیونها تا چه حد زیادی به آن مربوط می‌شود . از جمله پایداری آنها و پایداری حالت‌های گذرای مختلف در تشکیل آنها به این اوربیتال مربوط است این امر از همپوشانی اوربیتال p با برخی اوربیتال‌های مجاورش ناشی می‌شود . این همپوشانی به علت شکل هندسی مسطح کربوکاتیون ، ممکن می‌گردد .

در این که کربوکاتیون مسطح است، تردید کمی وجود دارد. تصویر مکانیک کوانتومی کربوکاتیون کاملاً مشابه بورتری فلورید است (بخش ۱۰-۱)، مولکولی که مسطح بودن آن کاملاً تأیید شده است. طیف NMR و مادون قرمز کربوکاتیونهای پایدار که به وسیله اوله مورد مطالعه قرار گرفته با هیبریداسیون sp^2 و مسطح بودن، مطابقت دارد. به ویژه طیف های مادون قرمز و رامن کاتیون بوتیل نوع سوم کاملاً مشابه تری متیل بور است، که به عنوان یک ترکیب مسطح شناخته شده است.

۲۲-۶ واکنش S_N1 : استرئوشیمی The S_N1 reaction: stereochemistry

ما در بخش ۲۳-۶ بررسی اساسی شیمی کربوکاتیونها را ادامه می دهیم. ولیکن اجازه دهید بحث اساسی خود یعنی جایگزینی نوکلئوفیلی را دنبال کرده، نگاهی به جنبه های که مستقیماً وابسته به شکل کربوکاتیونها است بیندازیم و یا استرئوشیمی واکنش S_N1 را بررسی نماییم در این جا نیز مانند استرئوشیمی واکنش S_N2 (بخش ۱۶-۶) جایگزینی بر روی یک سابستریت فعال نوری انجام می شود؛ محصول جدا سازی شده، کنفیگوراسیون و خلوص نوری آن با ماده اولیه مقایسه می گردد. مانند قبل، کنفیگوراسیونهای نسبی واکنش دهنده و محصول پایستی تعیین گردد، و چرخش نمونه های خالص نوری معلوم شود تا خلوص نوری قابل محاسبه باشد.

چنین مطالعاتی بر روی واکنشهای چندین سابستریت نوع سوم، در حلال متانول CH_3OH انجام شده است. واکنشهایی از این قبیل، به احتمال بسیار زیاد از طریق S_N1 پیش می روند. در هر حالت کنفیگوراسیون محصول مخالف با کنفیگوراسیون ماده اولیه بوده خلوص نوری محصول فوق العاده پایین تر می باشد. به عنوان مثال یک سابستریت خالص نوری



S_N1 : راسمیزاسیون به اضافه وارونگی

محصولی ایجاد می نماید که فقط ۵۰٪ خالص نوری است حتی در بعضی از موارد خلوص نوری از اینهم کمتر است.

ماده اولیه فعال نوری فقط شامل یک انانتیومر است، در حالی که محصول واضحاً شامل هردو انانتیومر می‌باشد. از این رو محصول مخلوطی از ترکیب وارونه شده و مخلوط راسمیک است و از این رو می‌گوییم واکنش با وارونگی و قدری راسمیزاسیون انجام گرفته است.

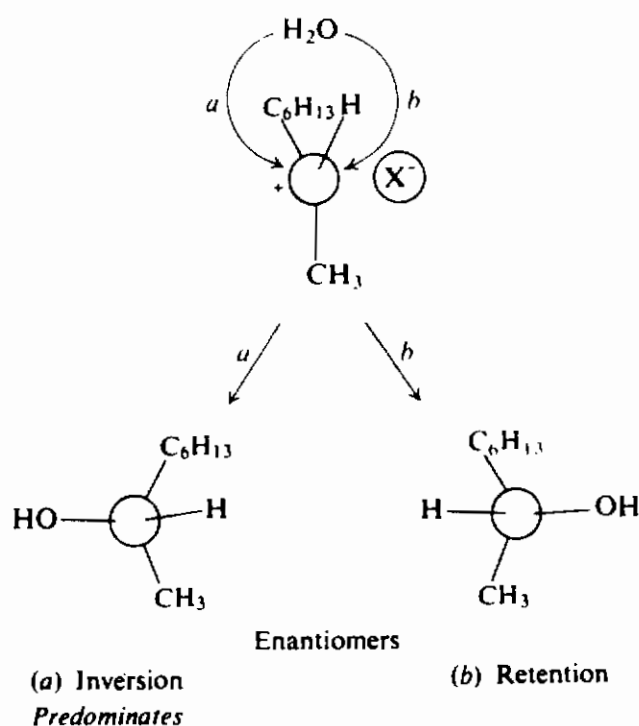
اجازه دهید مساله را روشن کنیم. حالتی که یک سبستریت فعال نوری، محصولی با کنفیگوراسیون مخالف و خلوص نوری ۵۰٪ می‌دهد را مورد بررسی قرار می‌دهیم. از هر ۱۰۰ مولکول محصول ۷۵ تا با وارونگی کنفیگوراسیون و ۲۵ تا با حفظ کنفیگوراسیون تشکیل می‌شوند. ۲۵ مولکول که با حفظ کنفیگوراسیون تشکیل می‌یابد، چرخش ۲۵ مولکول تشکیل شده با وارونگی کنفیگوراسیون را خنثی می‌نمایند و در نتیجه ۵۰ مولکول تشکیل شده با وارونگی کنفیگوراسیون باقی می‌ماند و چرخش نوری خاصی ایجاد می‌گردد که ۵۰٪ مقسودار ماکزیم است.

می‌توان گفت که واکنش با ۷۵٪ وارونگی و ۲۵٪ حفظ کنفیگوراسیون صورت گرفته است. همچنین صحیح است گفته شود که واکنش با ۵۰٪ وارونگی و ۵۰٪ راسمیزاسیون انجام شده است. تعریف دوم بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنان که خواهیم دید درصد راسمیزاسیون، میزان استرنوشیمی اتفاق است و درصد خالص وارونگی (یا در بعضی از واکنشها میزان خالص حفظ) معیاری از استرنوویژگی است.

مساله ۸ - ۶ - α -(R) فنیل اتیل کلرید ($C_6H_5CHClCH_3$) خالص نوری دارای چرخشی برابر، 109° - است، α -(R) فنیل اتیل الکل خالص نوری دارای $[\alpha]_{D}^{20} = -42/3^\circ$ چرخش ویژه‌ای است. هنگامی که کلرید با $[\alpha]_{D}^{20} = -34^\circ$ با NaOH رقیق وارد واکنش شود الکل با $[\alpha]$ برابر $1/7^\circ +$ حاصل می‌شود. (a) خلوص نوری واکنش دهنده و محصول را محاسبه کنید (b) درصد تغییر و وارونگی را محاسبه نمایید. (c) درصد راسمیزاسیون و حفظ یا وارونگی را حساب کنید.

چگونه می‌توانیم استرنوشیمی مشاهده شده برای یک واکنش S_N1 را توجیه کنیم؟ اجازه دهید ببینیم ابتدا چرا راسمیزاسیون اتفاق می‌افتد و سپس چرا فقط به صورت جزئی و همراه با مقداری وارونگی انجام می‌شود. دیدیم در یک واکنش S_N2 (بخش ۱۶-۶) که نوکلئوفیل به مولکول سبستریت حمله نموده و استرنوویژگی کامل مشاهده شده، نتیجه مستقیم این حقیقت است که در این واکنش، گروه ترک‌کننده در موقع حمله به کربن متصل بوده و باعث هدایت حمله به طور یکسان به همه مولکولها از عقب می‌گردد. در یک واکنش S_N1 نوکلئوفیل به سبستریت حمله نکرده بلکه به واسطه یک کربوکاتیون است حمله می‌نماید. گروه ترک‌کننده قبلاً جدا شده و در نتیجه می‌توان تصور نمود که اثری در جهت‌گیری فضای حمله نخواهد داشت.

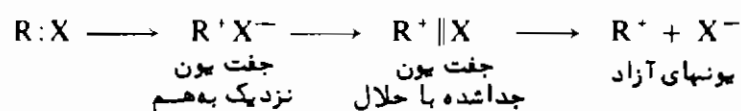
اجازه دهید ببینیم این قبیل دلایل و حقایق ما را به کجا هدایت می‌کنند؟ در اولین مرحله سابستریت فعال نوری - مثلاً "یک الکیل هالید - به یون هالید و کربوکاتیون تفکیک می‌شود. واکنشگر نوکلئوفیلی: Z سپس به کربوکاتیون متصل می‌شود. ولیکن ممکن است خود را به هر طرف از یون مسطح متصل نماید و بسته به این که کدام طرف، یکی از دو محصول انانتیومری را تولید می‌کند (شکل ۶-۷ را ببینید). دو انانتیومر با هم یک مخلوط راسمیک ایجاد می‌کنند. از این رو راسمیزاسیون و تشکیل کربوکاتیون به عنوان یک واسطه در چنین واکنشهایی با مکانیسم S_N1 مطابقت دارد.



شکل ۶-۷ واکنش S_N1 : راسمیزاسیون به اضافه وارونگی واکنشگر نوکلئوفیلی از (a) عقب و (b) به قسمت جلو کربوکاتیون حمله می‌نماید. حمله از عقب ارجحیت دارد.

تا کنون بحث ما در موازات با آنچه در باره استرئوشیمی کلریناسیون رادیکال آزاد گفتیم (بخش ۲۹ - ۴) قرار دارد. بخاطر داریم که حمله اتفاقی به هر دو طرف رادیکال آزاد در مجموع باعث راسمیزاسیون می‌شود. حال، اگر حمله به هر طرف کربوکاتیون کاملاً اتفاقی باشد، انتظار داریم که مقادیر کاملاً مساوی از دو انانتیومر نتیجه شود؛ یعنی می‌توان گفت، انتظار داریم تا مخلوط راسمیک به دست آوریم. گرچه راسمیزاسیون گاهی تا ۹۵% یا بیشتر است، ولی به ندرت کامل می‌باشد. در کل انانتیومر حاصل از محصول تغییر یافته بیشتر است. از این رو واکنش با راسمیزاسیون به اضافه مقداری وارونگی به پیش می‌رود.

چگونه ما حتی این مقدار محدود از استرئوویژگی را در چهارچوب مکانیسم S_N1 قرار می‌دهیم؟ چگونه می‌توانیم این حقیقت که حمله بر روی کربوکاتیون کاملاً به صورت اتفاقی انجام نمی‌شود را توجیه نمائیم؟ واضحاً "وارونگی اضافی به‌طریقی به‌گروه ترک‌کننده مربوط است. این گروه هنوز بایستی تا اندازه‌ای استرئوشیمی را کنترل نماید. در غیاب کامل گروه ترک‌کننده، کربوکاتیون مسطح همه کایرالیتته خود را از دست داده و نمی‌تواند محصول فعال نوری ایجاد کند (به خاطر دارید که سنتز ترکیبات کایرال و واکنش‌دهنده‌های ناکایرال منجر به تشکیل مخلوط راسمیک می‌شود) چگونه گروه ترک‌کننده می‌تواند دخالت داشته باشد؟ برای یافتن پاسخ، اجازه دهید فرآیند هترولیز را مورد بررسی قرار دهیم. همانطور که واکنش پیش می‌رود، فاصله بین کربن و هالوژن بدون وقفه افزایش می‌یابد و در نهایت پیوند کووالانس شکسته می‌شود. در نتیجه دو یون با بارهای مخالف تشکیل می‌شوند - ولیکن نه فوراً" و به صورت یونهایی کاملاً آزاد. ابتدا باید در نزدیک یکدیگر باشند، تا آن حد که جاذبه الکترواستاتیکی قابل اندازه‌گیری باشد و در این صورت برای مدتی به صورت زوج یون باشند. در ابتدا، یونهای تشکیل شده با یکدیگر تماس دارند، سپس همانطور که از هم جدا می‌شوند لایه‌های حلال دخالت نموده و سرانجام از یکدیگر مجزا می‌شوند و در این حال می‌توان در باره یونهای آزاد صحبت کرد.



اکنون حمله نوکلئوفیلی می‌تواند به‌طور منظمی در هر زمانی بعد از هترولیز اتفاق می‌افتد و حمله می‌تواند بر روی هر یک از ذرات، از زوج یون اولیه گرفته تا کربوکاتیون آزاد، صورت گیرد. حمله به کربوکاتیون آزاد به صورت اتفاقی انجام می‌شود و منجر به تشکیل مخلوط راسمیک می‌گردد. ولیکن حمله بر روی زوج یون اتفاقی نیست. آنیون به قسمت جلوی کربوکاتیون چسبیده و از این رو این قسمت را در مقابل حمله محافظت می‌کند و در نتیجه حمله از پشت ارجحیت می‌یابد. بنابراین تا حدودی حمله قبل از آنکه زوج کاملاً مجزا شوند صورت می‌گیرد و از این رو کنفیگوراسیون با راسمیزاسیون رقابت می‌کند.

از این رو مکانیسم S_N1 شامل راسمیزاسیون کامل نیست. ولیکن مساله مهم - اختلاف مهم با استرئوشیمی S_N2 - در این است که راسمیزاسیون اتفاق می‌افتد برخلاف واکنش S_N1 که با وارونگی کامل همراه است، یک واکنش S_N1 با راسمیزاسیون همراه می‌باشد. یعنی اینکه دو نوع استرئوشیمی وجود دارد که مؤید وجود دو مکانیسم مختلف می‌باشد. نوع خاصی از استرئوشیمی تأیید خوبی برای حمایت از یک مکانیسم خاص پیشنهادی است استرئو

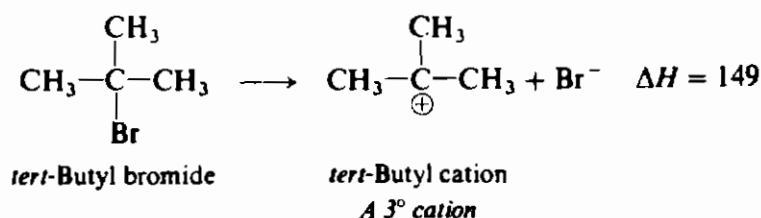
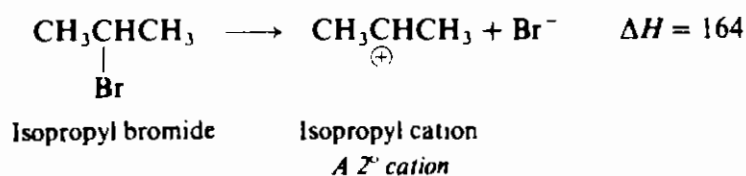
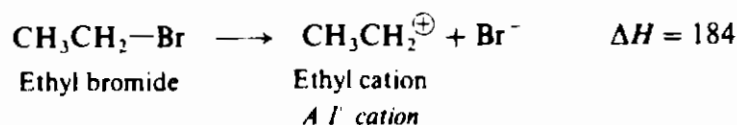
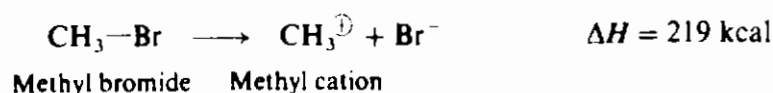
ویژگی کامل در واکنش S_N2 ، ایده شکستن ایجاد هماهنگ پیوند را در یک مرحله واحد تایید می کند . فقدان استرئوویژگی کامل در واکنش S_N1 نشان می دهد که شکستن و ایجاد پیوند به طور مجزا در مراحل مختلف صورت می پذیرد .

چهره دیگر واکنش S_N1 را در مساله قدرت واکنش دهندگی مورد بررسی قرار می دهیم . ولیکن برای فهم فعالیت باید ابتدا به شیمی کربوکاتیونها برگردیم و مهمترین خصوصیت آنها یعنی پایداری نسبی را مورد بررسی قرار دهیم .

۲۳ - ۶ پایداری نسبی کربوکاتیونها Relative stabilities of carbocations

هنگامی که پایداری رادیکالهای آزاد را مقایسه می نمودیم (بخش ۲۴-۳) از انرژیهای تفکیک همولینیک پیوند استفاده کردیم زیرا رادیکالهای آزاد از طریق چنین واکنشی ایجاد می شوند .

حال مایلیم تا پایداری کربوکاتیونها را مقایسه نمائیم و برای این کار همان روشی که در مورد رادیکالهای آزاد به کار بردیم را دنبال می کنیم . به هر حال این بار باید از انرژیهای تفکیک هتروولیتیک پیوند در جدول ۱-۳ (صفحه ۲۹) استفاده کنیم زیرا کربوکاتیونها از چنین واکنشی ایجاد می شوند . در این جدول انرژی پیوندهایی که برم به گروه های مختلف متصل است را پیدا می کنیم . این مقادیر ΔH واکنشهای زیر هستند .

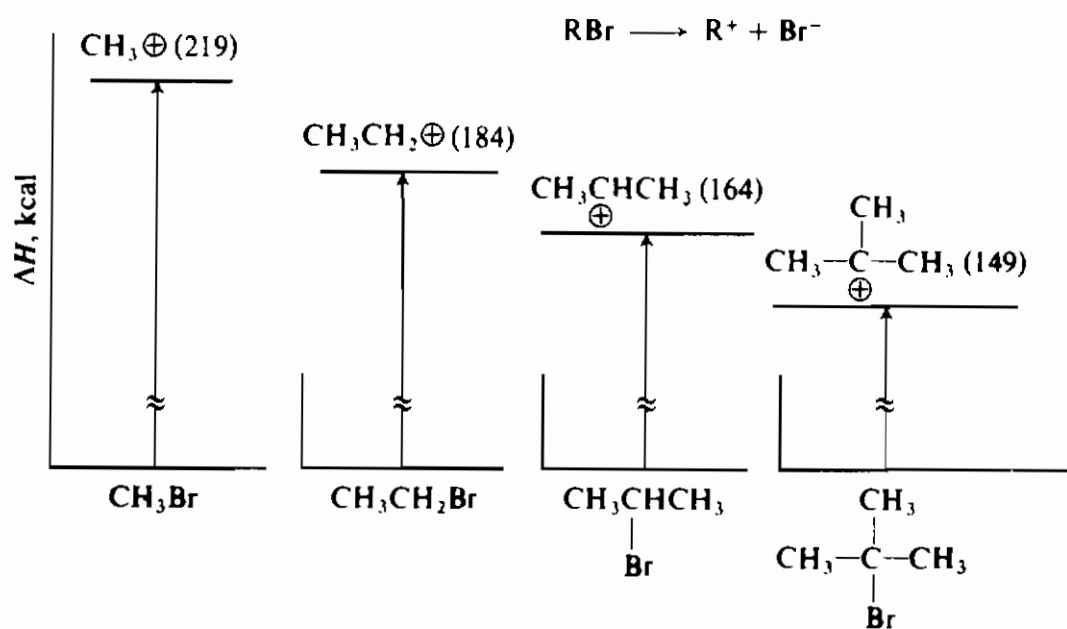


طبق تعریف ، این انرژی تفکیک پیوند مقدار انرژی لازم برای تبدیل یک مول از آلکیل برومید به کربوکاتیونها و یونهاى برومید است .



همانطور که می‌توان دید مقدار انرژی لازم برای ایجاد کربوکاتیونهاى مختلف به ترتیب $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$ کاهش می‌یابد .

چنانچه مقدار کمتری انرژی برای ایجاد یک کربوکاتیون نسبت به کربوکاتیون دیگر لازم باشد تنها این معنی را می‌دهند که نسبت به آلکیل برومیدی که از آن ایجاد می‌گردد ، آن کربوکاتیون ، انرژی کمتری از کربوکاتیون دیگر دارد و می‌توان گفت که پایدارتر است (شکل ۸-۶ را ببینید) .



شکل ۸-۶ پایداری کربوکاتیونها نسبت به آلکیل برومیدها (برای مقایسه ساده منحنی‌ها تلفیق شده‌اند) .

ما سعی نمی‌کنیم تا گنجایش انرژی مطلق کاتیونهاى ایزوپروپیل و بوتیل نوع سوم را مقایسه نمائیم ، ما به سادگی می‌گوئیم که اختلاف انرژی بین ایزوپروپیل برومید و کاتیونهاى ایزوپروپیل بیشتر از اختلاف بین بوتیل برومید نوع سوم و کاتیونهاى بوتیل نوع سوم است . در هنگام مقایسه پایداری کربوکاتیونها باید درک شود که استاندارد برای هرکاتیونی سبستریتی است که از آن تشکیل شده است . همانطور که خواهیم دید این همان پایداری است که برای ما جالب است .

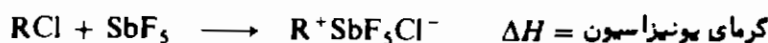
ما برای مقایسه در بالا از آلکیل برومید استفاده کردیم ولیکن می‌توانستیم از آلکیل فلوریدها، کلریدها یا یدها و یا الکل‌های مربوطه استفاده نمائیم. برای همه این ترکیبات انرژی‌های تفکیک پیوند در جدول ۱-۳ همان ترتیب پایداری را برای کربوکاتیون‌ها به دست می‌دهد. حتی مقدار اختلاف انرژی برحسب kcal/mol خیلی نزدیک بهم است و بستگی به خانواده ترکیب ندارد. به‌عنوان مثال اختلاف بین کاتیون‌های متیل و بوتیل نوع سوم برای سابس‌تریت‌های مختلف به‌قرار زیر است: فلوریدها ۶۷ کیلوکالری، کلریدها ۷۰ کیلوکالری برومیدها ۷۰ کیلوکالری، یدها ۷۲ کیلوکالری و الکلها ۶۶ کیلوکالری. نسبت به سابس‌تریتی که از آنها ایجاد می‌شوند، ترتیب پایداری کربوکاتیون‌ها به‌قرار زیر است.



خواهیم دید که این ترتیب پایداری نه‌تنها در مورد کربوکاتیون‌هایی که از هترولیز ایجاد می‌شوند، بلکه همچنین در مورد کربوکاتیون‌هایی که از راهی کاملاً مختلف ایجاد می‌شوند نیز صدق می‌کند.

اختلاف پایداری بین کربوکاتیون‌ها بسیار بیشتر از اختلاف پایداری بین رادیکال‌های آزاد است. به‌عنوان مثال، رادیکال آزاد نوع سوم فقط ۱۲ کیلوکالری پایدارتر از رادیکال آزاد متیل است؛ کاتیون بوتیل نوع سوم بسته به نوع سابس‌تریت ۶۶-۷۲ کیلوکالری پایدارتر از کاتیون متیل می‌باشد. همان‌طور که بعداً خواهیم دید، این اختلافات بیشتر در پایداری باعث اثر بیشتر بر روی قدرت واکنش‌دهندگی می‌شود.

تا کنون در این قسمت بحث ما بر روی انرژی‌های تفکیک پیوند بوده که در فازی گازی اندازه‌گیری می‌شوند. ولیکن تقریباً همه شیمی کربوکاتیون‌ها در محلول صورت می‌گیرد و همان‌طور که می‌دانیم حلال‌ها می‌توانند اثر فوق‌العاده زیادی در پایداری حل‌شونده قطبی داشته باشند. آیا ترتیب پایداری منتجه برای کربوکاتیون‌ها در محلول نیز صادق است؟ با اندازه‌گیری ΔH مربوط به ایجاد کربوکاتیون‌های بروش سوپر اسیداوله، در حلال‌های مختلف، به این اسئوال پاسخ داده شده است. مقادیر به‌دست آمده به‌همان صورت انرژی‌های تفکیک نشان‌دهنده همان ترتیب پایداری کربوکاتیون نسبت به سابس‌تریت مادر، می‌باشند. حتی اختلاف در پایداری برحسب kcal/mol نیز یکسان است.



بنابراین اکنون ما به ترتیب پایداری کربوکاتیون‌ها چه در محلول و چه در فازی دست یافته‌ایم و این ترتیب در مورد ایجاد کربوکاتیون‌ها از سابس‌تریت‌های مختلف صادق است و

این موضوع را در واکنشهای شیمیایی مختلف در خواهیم یافت. همانطور که مطالعه خود را ادامه دهیم، کربوکاتیونهای دیگری نیز به این سری اضافه شده و سایر واکنشهایی را که این کربوکاتیونها از آن ایجاد می‌شوند بررسی می‌نمائیم. اکنون اجازه دهید ببینیم که چگونه این ترتیب فعالیت قابل توجیه است.

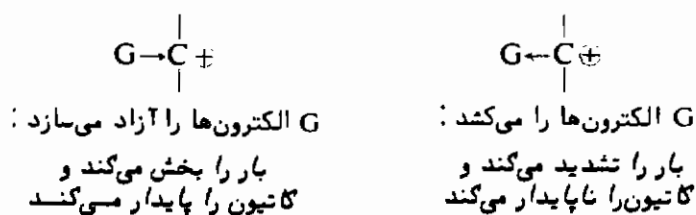
۲۴ - ۶ پایدار کردن کربوکاتیونها. اسکان دادن بار. اثرات قطبی

Stabilization of carbocations. Accommodation of charge. Polar effects

بنا به تعریف سیمای خاص یک کربوکاتیون وجود یک کربن با کمبود الکترونی و حضور بار مثبت است. پایداری نسبی یک کربوکاتیون عمدتاً "به چگونگی اسکان دادن این بار مربوط است. بر طبق قوانین الکترواستاتیک، پایداری یک سیستم باردار با پراکندگی بار افزایش می‌یابد. از این رو هر عاملی که باعث پراکنده شدن بار مثبت بر روی کربن و پخش آن بر روی بقیه یون شود باید یک کربوکاتیون را پایدار نماید.

یک استخلاف G که به جای هیدروژن به یک کربن با کمبود الکترونی متصل شده است را در نظر بگیرید. در مقایسه با هیدروژن، G ممکن است الکترون داده و یا الکترون بگیرد. چنین تاثیری بر روی قابلیت وجود الکترونها در مرکز واکنش به اثر قطبی موسوم است.

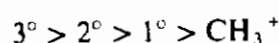
پایداری کربوکاتیون



یک استخلاف الکترون دهنده تمایل دارد تا بار مثبت بر روی کربن با کمبود الکترونی را کاهش دهد و بدین وسیله خود استخلاف به نحوی مثبت می‌شود. این پراکنده شدن بار باعث پایداری کربوکاتیون می‌گردد.

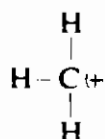
یک استخلاف الکترون کشنده تمایل دارد تا بار مثبت بر روی کربن با کمبود الکترونی را شدت بخشد و از این رو کربوکاتیون را ناپایدارتر کند.

ترتیب پایداری کربوکاتیونها همانطور که دیدیم به‌قرار زیر است:

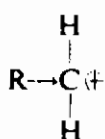


پایداری کربوکاتیونها

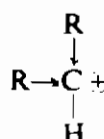
اکنون طبق تعریف وجه تمایز بین کاتیونهای نوع اول، دوم و سوم از تعداد گروههای الکیل متصل به کربن با کمبود الکترونی ناشی می‌شود. از این رو حقیقت بدین قرار است که هرچه تعداد گروههای الکیل بیشتر باشد کربوکاتیون پایدارتر است.*



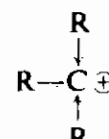
کاتیون متیل



کاتیون نوع اول



کاتیون نوع دوم



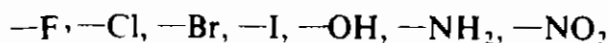
کاتیون نوع سوم

آزادسازی الکترون؛ باعث پراکندگی بار و پایداری یون می‌شود

اگر تعریف ما درباره پراکندگی بار در این مورد صحیح باشد، گروههای الکیل در اینجا بایستی الکترون آزاد نمایند.

آیا الکترون دهنده آن چیزی است که، ما از گروههای الکیل انتظار داریم؟ اینگلد (صفحه ۲۹۳) پیشنهاد نموده است که گروههای الکیل خود بخود فاقد تمایلات قطبی قوی بوده ولیکن به خوبی به وسیله مولکولهای گروههای دیگر تحت تاثیر قرار گرفته و عمل می‌نمایند. شواهد زیادی در تائید این مطلب وجود دارد که: گروههای الکیل اغلب تمایل به پایدار نمودن کاتیونها و همچنین آنیونها دارند، که نیاز آن به گروه، الکترون دهنده یا الکترون کشنده می‌باشد. در یک کربوکاتیون، کربن با کمبود الکترونی احتیاج مبرمی به الکترون دارد و این یون بسیار شبیه، یک عنصر بسیار الکترونگاتیو است و از این رو به علت این نیاز به گروه الکیل القاء می‌نماید تا الکترون آزاد کند.

حال، چگونه یک استخلاف اثر قطبی خود را اعمال می‌نماید؟ علی‌رغم کار زیادی که در باره این مساله انجام شده و هنوز هم انجام می‌شود - یک توافق عمومی وجود ندارد، به جز این که حداقل دو عامل بایستی دست‌اندرکار باشند. الکترون دهنده و الکترون کشندگی را نتیجه عمل این دو عامل می‌دانیم، این عوامل عبارتند از اثر القایی و اثر رزونانس اثر القایی بستگی به تمایل "ذاتی" یک استخلاف برای الکترون دهنده یا الکترون کشندگی دارد - بنا به تعریف، الکترونگاتیویته - که یا از طریق زنجیر مولکولی و یا از طرف فضا عمل می‌نماید. این اثر بدون وقفه با افزایش فاصله از استخلاف ضعیف می‌شود. بیشتر عناصری که به جای هیدروژن در مولکول آلی استخلاف می‌شوند الکترونگاتیوتر از هیدروژن هستند، بنابراین بیشتر استخلافات اثر القایی الکترون کشندگی اعمال می‌نمایند. به عنوان مثال.



اثر رزونانس شامل جایجایی الکترونهاست، الکترونهايي که به الکترونهاي π (پسی) موسومند. رزونانس بستگی به همپوشانی اوربیتالهای خاصی دارد و از این رو هنگامی عمل

می‌کند که استخلاف در جای خاصی نسبت به مرکز بار قرار داشته باشد. همان‌طور که خواهیم دید (بخش ۹-۱۴) اثر رزونانس، طبیعتاً اثری پایدارکننده است، بنابراین باعث الکترون‌کشدگی از مرکز بار منفی و الکترون‌دهندگی به مرکز بار مثبت است. طبیعت الکترون‌دهندگی گروه‌های الکیل روشن نیست، ممکن است یک اثر القایی باشد، و یا امکان دارد که یک اثر رزونانسی (فوق مزدوج شدن، بخش ۹-۱۴) باشد که الکترون‌ها از همپوشانی پیوندهای سیگما با اوربیتال‌های خالی p کربن با کمبود الکترونی، فراهم می‌شوند. احتمال بسیار وجود دارد که الکترون‌دهندگی به علت ترکیب این دو اثر باشد. وقتی که در این کتاب به اثر القایی گروه‌های الکیل اشاره می‌شود، باید بدانیم که این اثر ممکن است فوق مزدوج شدن را نیز شامل شود. اثر قطبی‌گروه‌های الکیل در مقایسه خیلی قوی نیست، بهر حال باعث اختلاف زیادی در پایداری بین کربوکاتیون‌های مختلف می‌شوند. ما باید این اختلافات را برای فهم شیمی کربوکاتیون‌ها در خاطرمان داشته باشیم.

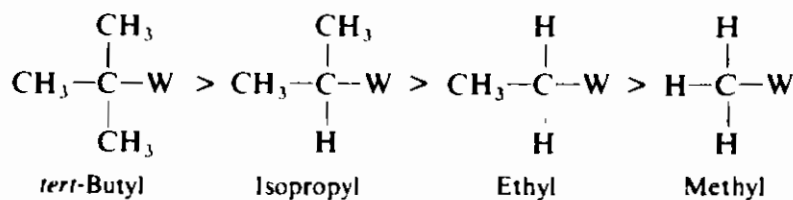
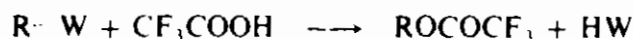
۲۵ - ۶ واکنش S_N1 : قدرت واکنش‌دهندگی. سهولت تشکیل کربوکاتیون‌ها

The S_N1 reaction: reactivity. Ease of formation of carbocations

یک بار دیگر اجازه دهید به جایگزینی نوکلئوفیلی و این‌که چگونه ساختمان گروه‌های الکیل در قدرت واکنش‌دهندگی موثرند، برگردیم. ما قبلاً دیده‌ایم (بخش ۶-۱۸) که قدرت واکنش‌دهندگی در واکنش S_N2 در سری CH_3W ، 1° ، 2° ، 3° همان‌طور که به وسیله هیوزواینگلد پیشنهاد شده است کاهش می‌یابد. (بخش ۶-۱۴) حال، حقایق مربوط به نتیجه دیگر این نظریه دوگانه چیست؟ آیا قدرت واکنش‌دهندگی بوسیله S_N1 در جهت مخالف این سری تغییر می‌یابد؟

در شرایط بسیار مناسب برای S_N1 نتایجی مانند زیر بدست آمده است.

جایگزینی S_N1 : قدرت واکنش‌دهندگی نسبی



سرعت
(S_N1)

$> 10^6$

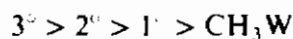
1.0

$< 10^{-4}$

$< 10^{-5}$

از این رو ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی پیشنهاد شده تأیید می‌گردد و نیز چنان که پیشنهاد شده است - منحنی S_N1 شکل ۲-۶ (صفحه ۲۹۳) را سریعاً بالا می‌رود ببینید - اختلاف در قدرت واکنش‌دهندگی بسیار بیشتر از آن است که در مورد واکنش S_N2 وجود دارد. به وسیله S_N1 ، سابستریت‌های نوع سوم بیشتر از یک میلیون بار فعال‌تر از سابستریت‌های نوع دوم هستند. سابستریت‌های نوع دوم به نوبه خود حداقل ده هزار برابر و یا احتمالاً "بیش از یک میلیون برابر فعال‌تر از سابستریت‌های نوع اول می‌باشند".

حتی اعتقاد بر این است که این اختلافات بیش از این می‌باشد. فعالیت سابستریت‌های نوع اول و متیل بسیار کمتر از حد اکثر مقادیر مشخص نشده است. احتمال دارد که حتی سرعت کم اندازه‌گیری شده، در واقع سرعت S_N1 نباشد بلکه سرعت S_N2 باشد که حلال به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌نماید (بخش ۳۱-۶) ترتیب فعالیت سابستریت‌ها در واکنش S_N1 بقرار زیر است



مرحله تعیین‌کننده سرعت در واکنش S_N1 ، مرحله تشکیل کربوکاتیون می‌باشد. یعنی می‌توان گفت، چون یک سابستریت سریعتر تشکیل کربوکاتیون می‌دهد، سریعتر هم وارد واکنش می‌شود بنابراین ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی مستقیماً ما را به ترتیب سرعت نسبی تشکیل کربوکاتیونها هدایت می‌کند.



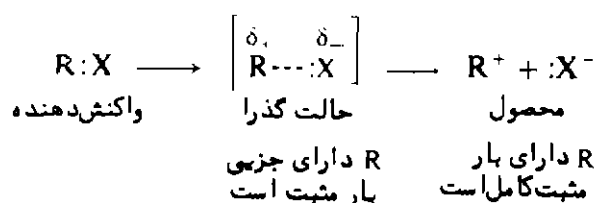
در ردیف کردن کربوکاتیونها بر حسب سرعت تشکیل شان، خواهیم دید که آنها را در همان حال بر حسب ترتیب پایداری شان نیز مرتب نموده‌ایم. هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌شود.

احتمالاً این مطلب مفیدترین کلیت درباره ساختمان و قدرت واکنش‌دهندگی در این کتاب و در حقیقت در شیمی آلی است. کربوکاتیونها به غیر از آلکیل هالیدها از بسیاری از ترکیبات دیگر، از واکنش‌هایی کاملاً متفاوت از جایگزینی نوکلئوفیلی، ایجاد می‌شوند. بهر حال همه این واکنش‌ها که کربوکاتیونها ایجاد می‌شوند، پایداری کربوکاتیونها نقش عمده‌ای در تعیین قدرت واکنش‌دهندگی و جهت‌گیری دارد.

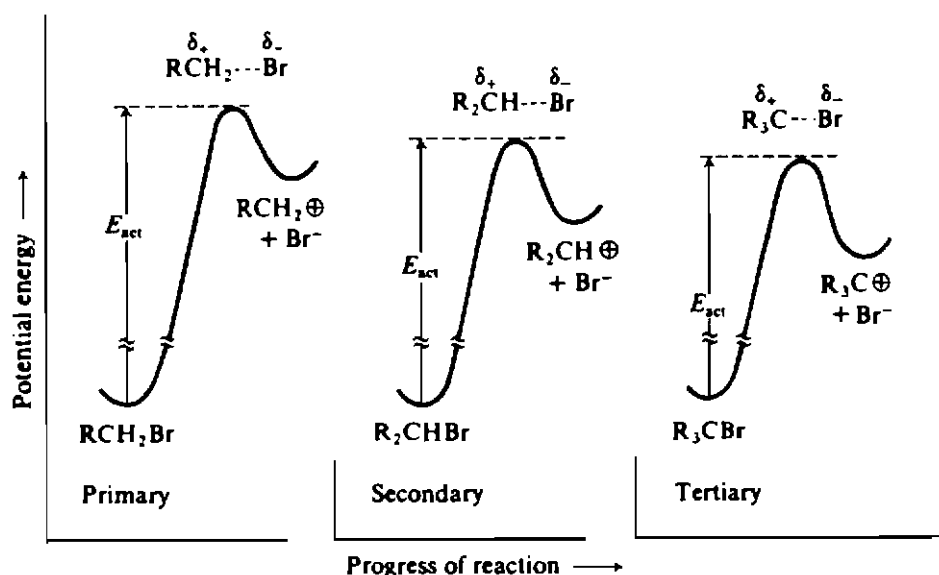
چگونه می‌توانیم این حقیقت که سرعت تشکیل یک کربوکاتیون بستگی به پایداری آن دارد را توجیه نماییم؟ مانند همیشه در پاسخ دادن به چنین سئوالی باید واکنش خاصی را انتخاب نمائیم - در اینجا یک واکنش S_N1 - ساختمان واکنش‌دهنده را با ساختمان حالت گذرا مقایسه نمائیم.

در یک واکنش S_N1 یک آلکیل هالید، کربوکاتیون از هترولیز مولکول سابستریت، یعنی از شکستن پیوند کربن - هالوژن ایجاد می‌شود - در واکنش دهنده یک جفت الکترون بین کربن و هالوژن به اشتراک گذاشته می‌شود؛ به جز یک قطبیت متوسط این اتمها خنثی هستند. در محصولات، هالوژن هردو زوج الکترون را دارا می‌باشد در حالی که کربن فقط شش‌تایی است؛ هالید حامل یک بار منفی کامل و کربوکاتیون دارای یک بار مثبت کامل و متمرکز شده بر روی کربن است.

در حالت گذرا پیوند $C-X$ باید به‌طور جزئی شکسته شده و هالوژن به‌طور جزئی زوج الکترون را از کربن به طرف خود می‌کشد. هالوژن به‌طور جزئی، بار منفی که بعد تماماً بر روی هالید قرار می‌گیرد، کسب می‌نماید. یون مهم‌تر از همه کربن به‌طور جزئی بار مثبتی را که بعد تماماً روی کربوکاتیون قرار می‌گیرد، کسب نموده است.



گروههای الکترون دهنده تعادل به‌پراکنده نمودن بار جزئی مثبت (δ_+) در حال رشد روی کربن را دارند و از این طریق حالت گذرا را پایدار می‌نمایند. پایداری حالت گذرا، E_{act} را پائین آورده و اجازه واکنش سریعتر را می‌دهد (شکل ۹-۶ را ببینید).



شکل ۹-۶ ساختمان مولکولی و سرعت واکنش، پایداری حالت گذرا به موازات پایداری کربوکاتیونها می‌باشد. کربوکاتیون پایدارتر سریعتر تشکیل می‌شود. (برای مقایسه ساده منحنی‌ها تلفیق شده‌اند).

از این رو به میزانی که پیوند C-X شکسته می‌شود، گروه آلکیل دارای خصوصیت کربوکاتیونی که به آن تبدیل می‌شود را پیدا می‌کند. همان عامل، یعنی الکترون دهنده‌گی که باعث پایداری کربوکاتیون می‌شود، باعث پایداری کربوکاتیون اولیه در حالت گذرا نیز می‌گردد.

در سال ۱۹۷۹ ادوارد آرنهت^۱ (دانشگاه پیتزبورگ^۲) و پاول شلایر^۳ (دانشگاه ارلانگن^۴ نورنبرگ) یک تائید استثنایی را برای صحت "نظریه کربوکاتیون در شیمی آلی" گزارش نمودند. برای یک سری از سبسترهای مختلف از نظر ساختمانی، آنها E_{act} واکنش S_N1 را با گرمای یونیزاسیون در محلولهای سوپراسید مقایسه نموده و وابستگی کمی مستقیمی را بین سرعت تشکیل و پایداری کربوکاتیون‌ها پیدا کردند. آنها دریافتند که هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌گردد.

همانطور که ما با واکنشهای دیگری که با تشکیل کربوکاتیون همراه هستند، مواجه می‌شویم، باید برای هر کدام از آن واکنشها، ساختمان حالت گذرا را مورد بررسی قرار دهیم. در بسیاری از این واکنشها اگر نه همه آنها، مشاهده می‌کنیم که حالت گذرا عمدتاً با واکنش دهنده‌ها اختلاف داشته و بیشتر شبیه محصول است. خصوصیت کربوکاتیونی حالت گذرا عاملی است که بر روی E_{act} بیشترین اثر را دارد و از این رو هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد، حالت گذرا که منجر به تشکیل آن می‌گردد، پایدارتر خواهد بود و در نتیجه کربوکاتیون سریعتر تشکیل می‌شود.

چیزی که در این جا آموختیم به طریقی حتی عمومی‌تر به کار می‌رود. ما بارها به رابطه بین اثرات قطبی و پراکندگی بار و نیز پراکندگی بار و پایداری بر می‌گردیم، ما خواهیم دید که این روابط نه تنها در فهم واکنشهای کربوکاتیونها از انواع مختلف بلکه در فهم همه واکنشهایی که در آنها بار مثبت یا منفی - بوجود می‌آید و یا از بین می‌رود، کمک می‌کند. این واکنشها شامل واکنشهایی مختلف با جایگزینی S_N1 از قبیل آب‌گیری از الکلها، افزایش به آلکنها، جایگزینی آروماتیک - الکتروفیلی یا نوکلئوفیلی - و خواص اساسی قدرت اسیدی و بازی می‌باشند.

بنابراین اختلاف در قدرت واکنش دهنده‌گی به وسیله S_N1 بستگی به اختلاف در پایداری بین طبقات مختلف کربوکاتیونها دارد. در قسمت بعدی خواهیم دید که چگونه این اختلافات در پایداری منجر به رفتاری عجیب در قسمتی از کربوکاتیونها می‌شود.

۱- Edward Arnett

۲- Paul Schleyer

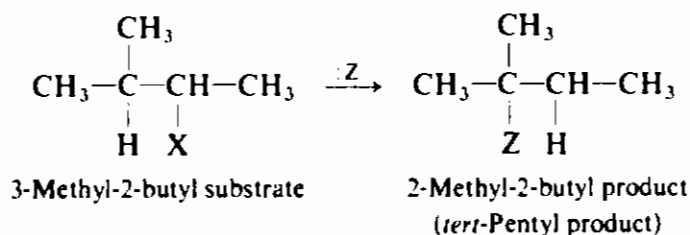
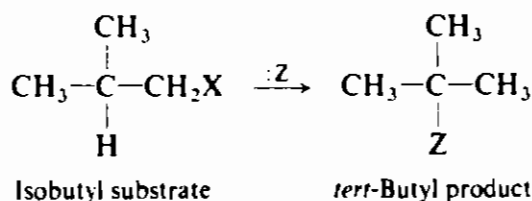
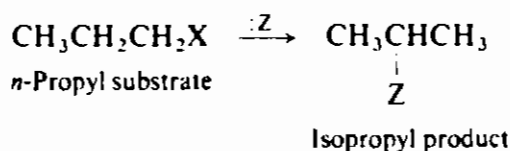
۳- Pittsburgh

۴- Erlangen.

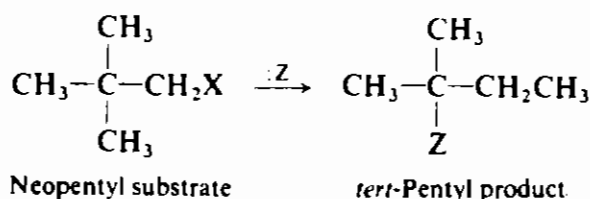
مساله ۹ - ۶ نئوپنتیل هالید در هر شرایطی تجربی در مقابل جایگزینی نوکلئوفیلی فوق‌العاده کند عمل می‌نماید. این مساله را چگونه توجیه می‌کنید؟

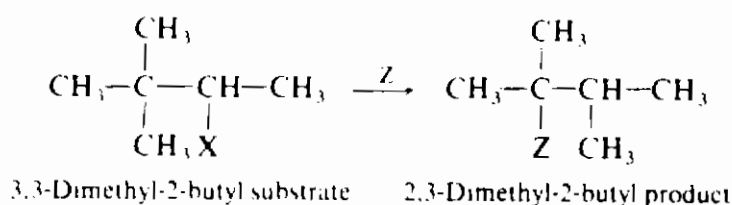
۲۶ - نوآرایی کربوکاتیونها

قبلاً درباره مجموعه رفتارهایی که منجر به توسعه نظریه کربوکاتیون شد، صحبت کردیم. جالب‌ترین پدیده از این مجموعه، وجود نوآرایی است. به عنوان مثال در جایگزینی نوکلئوفیلی گاهی مشاهده می‌شود که گروه وارد شونده Z به‌ایم کربن غیر از آنکه که گروه ترک‌کننده به آن چسبیده است متصل می‌گردد. به عنوان مثال.



در هر یک از این موارد مشاهده می‌کنیم که برای قراردادن Z در موضعی جدید، باید انتظار نوآرایی اتمهای هیدروژن را در سبستریت داشته باشیم به عنوان مثال، تبدیل گروه پروپیل به ایزوپروپیل نیاز به تغییر محل یک H از C-۲ به C-۱ و چسبیدن آن H به C-۱ دارد. گاهی اوقات حتی احتمال نوآرایی اسکلت کربنی نیز وجود دارد.



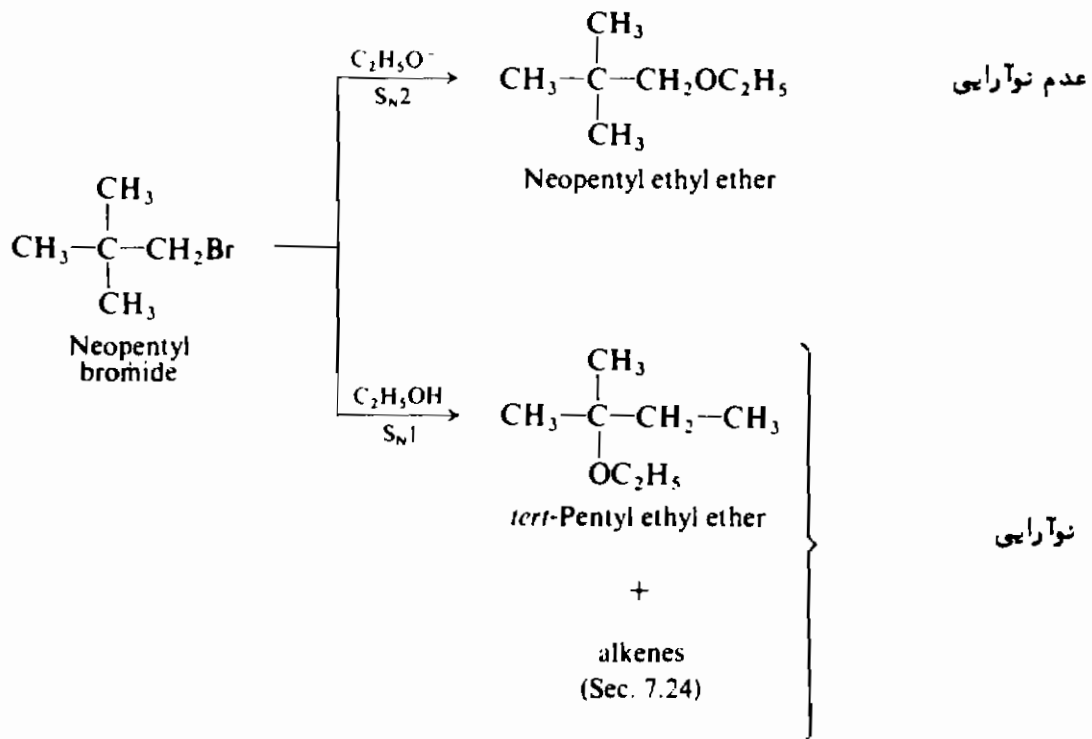


در واکنشهایی از نوعی کاملاً "مختلف - حذفی و افزایشی -، نوآرایی نیز مشاهده می‌شود و این نوآراییها مشابه نوآراییهای بالا هستند. این شباهت در رفتار، شباهت در مکانیسم را پیشنهاد می‌کند. با وجود اختلاف در مکانیسمهای مختلف، همه آنها یک وجه مشترک دارند. در بعضی از مراحل، واسطه یکسانی ایجاد می‌شود و این واسطه است که متحمل نوآرایی می‌گردد. این واسطه که ابتدا در سال ۱۹۲۹ به وسیله هانس مروین پیشنهاد شد (صفحه ۳۱۱) یک کربوکاتیون است.

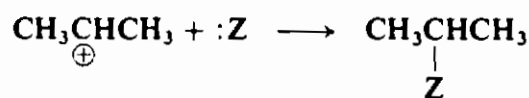
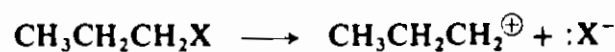
از دو مکانیسم موجود برای جایگزینی نوکلئوفیلی، فقط S_N1 شامل واسطه کربوکاتیون می‌باشد و از این رو انتظار داریم که واکنشهایی که از طریق S_N1 پیش می‌روند همراه با خصوصیت نوآرایی باشند. به عکس در S_N2 ، که یک مرحله‌ای است، فرصتی برای چنین نوآرایی فراهم نمی‌شود.

این تصور به وسیله آزمایش، همانطور که در مثال زیر نشان داده شده است، تأیید می‌گردد. سبسترهای نئوپنتیل به خصوص مستعد نوآرایی و تبدیل به محصول پنتیل نوع سوم هستند. در محلول سدیم اتوکسید در اتانول، نئوپنتیل برومید وارد واکنش (کند) درجه دوم شده و بدون نوع آرائی به نئوپنتیل اتیل اتر تبدیل می‌شود. در محلول اتانول خالص این ماده وارد واکنش (کند) درجه اول شده و پنتیل نوع سوم اتیل اتر (و سایر محصولات نوع آرائی) ایجاد می‌شود.

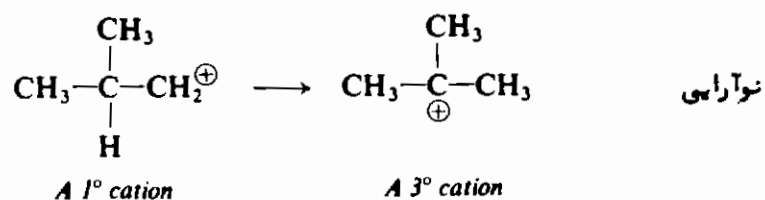
وجود یا عدم وجود نوآرایی اختلافی قابل توجه بوده و شاهی برای این که جایگزینی نوکلئوفیلی از طریق کدام مکانیسم انجام می‌گیرد فراهم می‌آورد. به علاوه نوآرایی، مکانیسم خاص S_N1 را حمایت و تأیید می‌کند. با ارتباط این مکانیسم و واکنشهایی که در آنها نوآرایی مشاهده می‌شود وجود کربوکاتیون به عنوان واسطه تأیید می‌گردد. ارتباط دوطرفه بین نوآرایی و کاتیونهای واسطه به قدری قوی است که در غیاب سایر اطلاعات درباره واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی، نوآرایی معمولاً به عنوان یک شاهد برای واکنش S_N1 در نظر گرفته می‌شود.



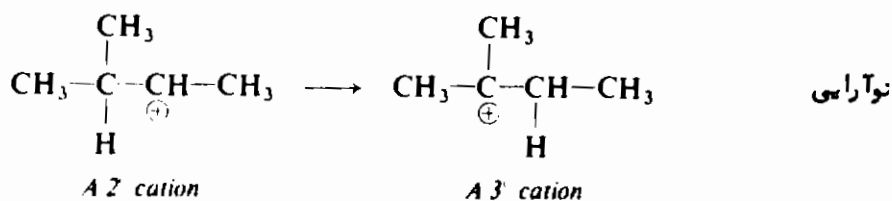
براین اساس می‌توانیم ایجاد محصولات را به طریق زیر توجیه نعائیم . به عنوان مثال ،
 ساهستریت n - پروپیل ایجاد کاتیون n - پروپیل می‌نماید . این کاتیون نوآرایی کرده و
 به کاتیون ایزوپروپیل تبدیل می‌شود که با نوکلئوفیل ترکیب شده و محصول ایزوپروپیل را ایجاد
 می‌نماید .



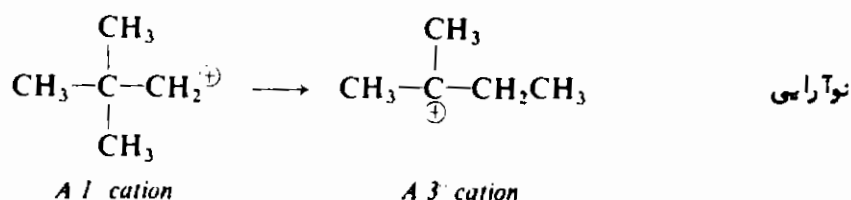
به طریقی مشابه کاتیون ایزوبوتیل به کاتیون بوتیل نوع سوم نوآرایی می‌کند ،



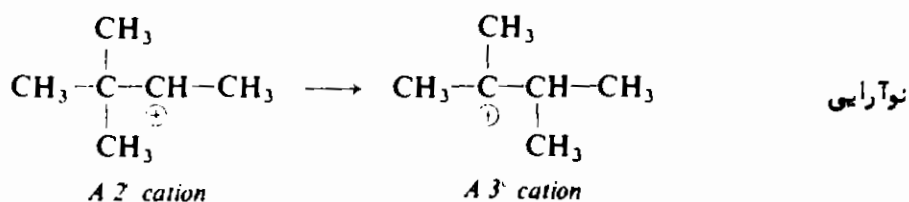
کاتیون ۳-متیل-۲-بوتیل به کاتیون ۲-متیل-۲-بوتیل نوآرایی می نماید .



کاتیون نئوپنتیل به کاتیون پنتیل نوع سوم نوآرایی می کند ،

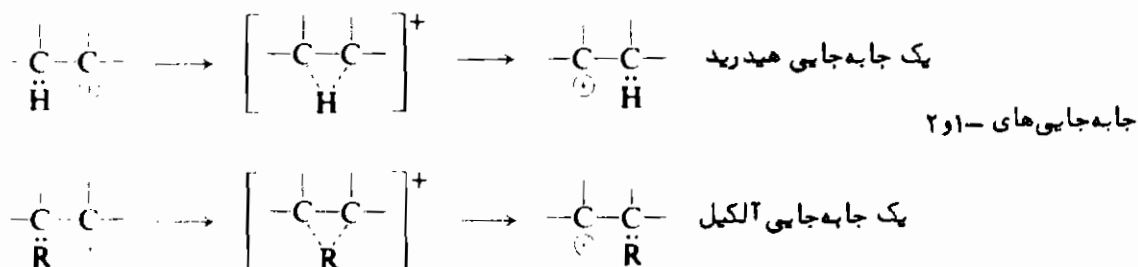


و کاتیون ۳،۳-دی متیل-۲-بوتیل به کاتیون ۲،۳-دی متیل-۲-بوتیل نوآرایی می نماید .



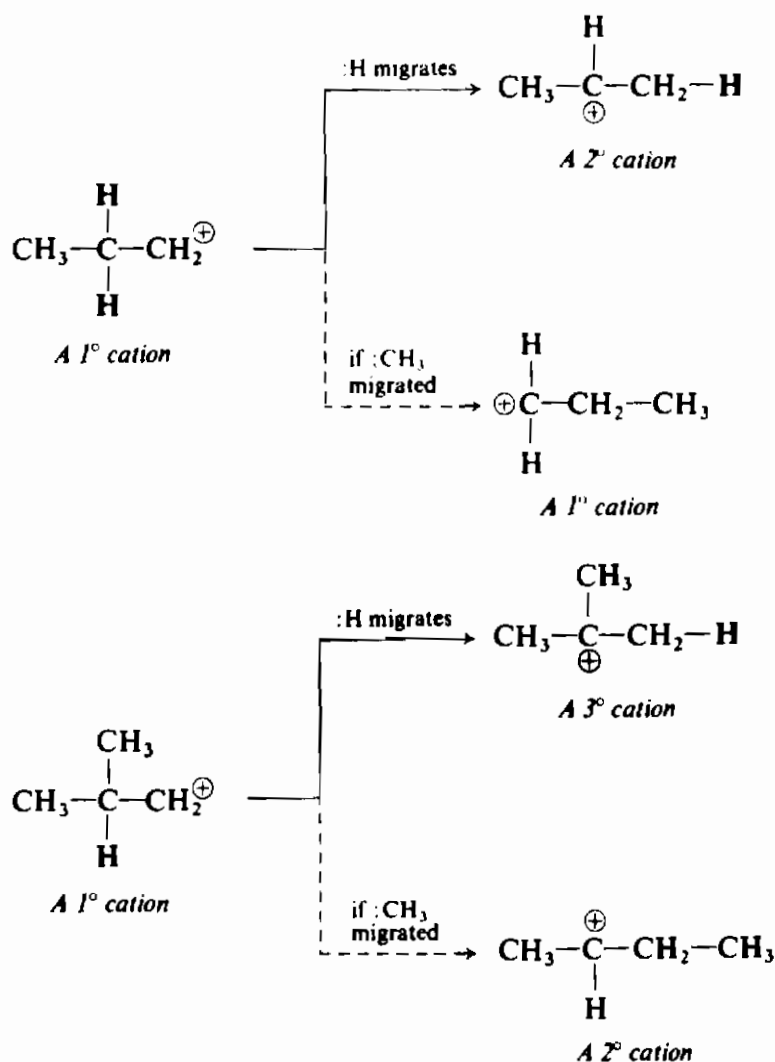
می بینیم که در هر حالت نوآرایی به طریقی اتفاق می افتد که گربو کاتیون ناپایدارتر به گربو کاتیون پایدارتر تبدیل می شود . نوع اول به نوع دوم ، نوع اول به نوع سوم و یا نوع دوم به نوع سوم .

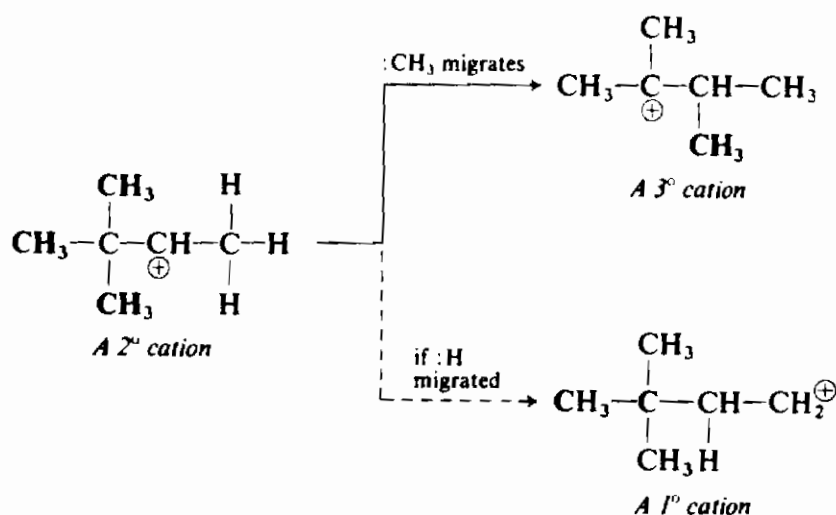
چگونه این نوآرایی اتفاق می افتد ؟ فرانک ویت مور (دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا) نوآرایی را به طریق زیر تفسیر نمود . یک اتم هیدروژن با یک گروه آلکیل با یک زوج الکترون از یک کربن مجاور به کربنی که حامل بار مثبت است مهاجرت می کند . کربنی که گروه مهاجرت کننده را از دست می دهد بار مثبت کسب می نماید . مهاجرت هیدروژن با زوج الکترونهایش به جابجایی هیدرید موسوم است ؛ مهاجرت مشابه گروه آلکیل به نام جابجایی آلکیل شناخته می شود . این دو مثالهایی از معمولیترین نوع نوآرایی ، جابجایی-۱ و ۲ است یعنی :
نوآراییهایی که در آن گروه مهاجر از یک اتم به اتم بعدی می رود .



ما می‌توانیم نوآرایی را به طریق زیر در واکنش‌های S_N1 توجیه نمائیم. یک کربوکاتیون بر اثر از دست رفتن گروه ترک‌کننده از سبستریت ایجاد می‌شود. اگر جابه‌جایی -۲و۱ هیدروژن یا آلکیل بتواند کربوکاتیون پایدارتری ایجاد کند، نوآرایی اتفاق می‌افتد. کربوکاتیون جدید سپس با نوکلئوفیل ترکیب شده و محصول جایگزینی ایجاد می‌گردد.

به‌عنوان مثال در حالت کاتیون n - پروپیل انتقال هیدروژن باعث ایجاد کاتیون ایزوپروپیل پایدارتری می‌گردد. مهاجرت یک گروه متیل یک کاتیون n - پروپیل ایجاد می‌نماید.



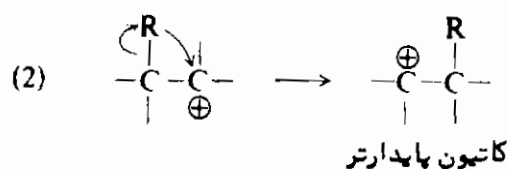
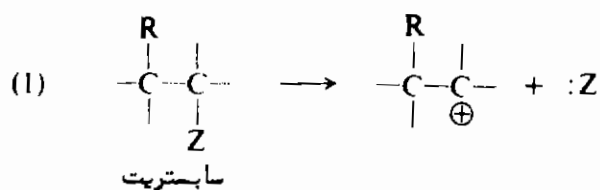


در مورد کاتیون ایزوبوتیل، جابه‌جایی هیدرید باعث ایجاد کاتیون نوع سوم می‌شود و از این رو بر جابه‌جایی متیل ارجحیت دارد، زیرا جابه‌جایی، آلکیل باعث ایجاد کاتیون نوع دوم می‌گردد. از طرف دیگر در مورد کاتیون ۳، ۳-دی‌متیل-۲-بوتیل انتقال متیل می‌تواند موجب ایجاد کاتیون نوع سوم شده و نوآرایی بدین طریق انجام می‌شود.

ما می‌توانیم نوآرایی را یک واکنش اسید و باز درون مولکولی فرض کنیم که در این واکنش طبق معمول اسید قوی‌تر باز را بدست می‌آورد. گروه مهاجر با زوج الکترونهايش (هیدرید یا الکیل) یک باز است. دو اسید لوئیس برای بدست آوردن این باز باهم رقابت می‌کنند. آنها کربنهاى با کمبود الکترونی در کربوکاتیونهاى ممکن هستند. به‌عنوان مثال، در نوآرایی n - پروپیل - ایزوپروپیل، $\text{C}-\text{H}$ کمبود الکترونی بیشتری داشته و از این رو اسیدی قوی‌تری است و باز را برای خود نگاه می‌دارد.

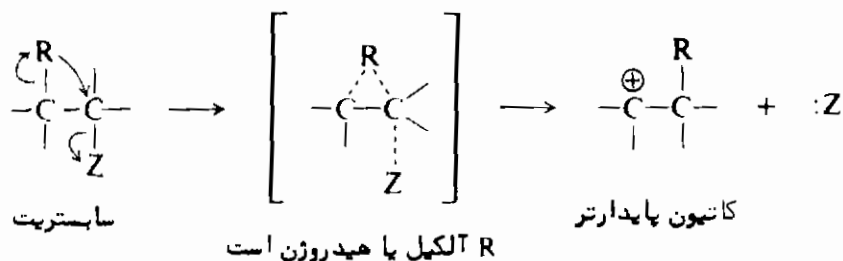
چیزی که تا به حال تشریح نمودیم، نظریه نوآرایی کربوکاتیونها بود که در سالهای ۱۹۵۰ توسعه یافته است چه توسعه‌ای از آن زمان تا کنون صورت گرفته است؟ ابتدا باید گفت همانطور که حقایقی در مورد کربوکاتیونها تغییر یافته است، مسائلی در مورد نوآرایی نیز تغییر کرده است، با تهیه کربوکاتیونها در شرایط سوپر اسید اوله و مطالعات طیف‌سنجی مشاهده شده که آنها محتمل نوآرایی می‌شوند؛ سرعت برخی از نوآراییها اندازه‌گیری شده و E_{act} برای آنها تخمین زده شده است. چنانچه آب اضافه شود، با کاتیونی که نوآرایی کرده، ترکیب شده و در نتیجه OH در موضع جدیدی در مولکول ظاهر می‌شود. در این جا ما دوباره هریک از مراحل فرآیندهای پیشنهاد شده برای واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ را مشاهده می‌کنیم: این بار با نوآرایی. ابتدا ایجاد کربوکاتیون، سپس نوآرایی به یک کاتیون جدید، و در نهایت ترکیب کاتیون جدید و نوکلئوفیل.

در زمینه جایگزینی نوکلئوفیلی، نظریه نوآرایی کربوکاتیون عمدتاً در ارتباط با زمان مراحل مربوطه، قدری اصلاح شده است. برای بعضی از سابستریتها به نظر می‌رسد که دو مرحله مجزا همان‌طور نشان داده شده است وجود داشته باشد. ابتدا (مرحله ۱)، عزیزت گروه ترک کننده و ایجاد کربوکاتیون و سپس (مرحله ۲) نوآرایی به یک کاتیون پایدارتر.



R آلکیل یا هیدروژن است

ولیکن برای سایر سابستریتها این مطلب به‌طور همگانی پذیرفته شده است که نوآرایی همگام با عزیزت گروه ترک کننده می‌باشد، گروه مهاجر با زوج الکترونهاش به‌عنوان یک نوکلئوفیل داخلی عمل کرده و به‌بیرون راندن گروه ترک کننده کمک می‌نماید. یک حالت گذرای منفرد بین سابستریت و کاتیون نوآرایی نموده، وجود دارد هرچه کاتیون پایدارتر باشد آسانتر تشکیل می‌شود. ما عموماً "نوآرایی را به‌صورت یک‌فراپند دو مرحله‌ای مورد بحث قرار می‌دهیم ولیکن باید درک شود که در برخی موارد مراحل (۱ و ۲) به‌طور همزمان اتفاق می‌افتد (بخش ۵ - ۱۱).

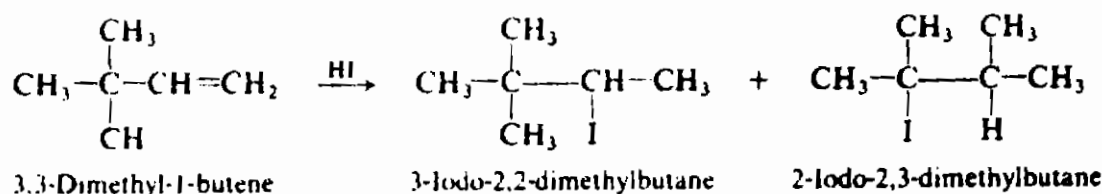


چنین اصلاحی در تئوری کارهای محققین اولیه در این زمینه را بی‌اعتبار نمی‌نماید، بلکه نشان می‌دهد که ایده اولیه آنها می‌تواند با حقایق جدید در چهارچوب نظریه تازه قرار گیرد. نوآرایی مشاهده شده صرفاً چیزی نیست که به‌طور اتفاقی در یک دوره از رویدادهای اصلی رخ دهد بلکه رل مهمی را در انجام واکنش در مرحله اول ایفاء می‌کند. در حالت‌هایی

که گروه مهاجر به عنوان یک نوکلئوفیل عمل می‌کند، نوآرایی خود یک مثال برای جایگزینی نوکلئوفیلی است: یعنی نوعی واکنش S_N2 درون مولکولی، از همه مهمتر شاید اختلاف در پایداری بین کربوکاتیونها نیرویی پیش‌برنده برای انجام واکنش باشد. یکبار دیگر می‌بینیم که دوره واکنش به وسیله عوامل انرژی تعیین می‌شوند. واکنش از ساده‌ترین راه اتفاق می‌افتد. در آشنایی کوتاه‌مان با کربوکاتیونها، ما با دو نوع واکنش مواجه شدیم. یک کربوکاتیون ممکن است (الف) با یک نوکلئوفیل ترکیب شود. (ب) به وسیله نوآرایی به یک کربوکاتیون پایدارتر تبدیل گردد. این لیست سریعاً مفصل خواهد شد.

در نوآرایی همچون در سایر واکنشهای یک کربوکاتیون، اتم کربن با کمبود الکترونی یک زوج الکترون به دست می‌آورد که به قیمت از دست رفتن الکترونها اتم کربن مجاور و یا کربنی است که بهتر می‌تواند بار مثبت را اسکان دهد.

مساله ۱۰ - ۶ هنگامی که الکن ۳، ۳ - دی متیل - ۱ - بوتن با هیدروژن یدید وارد واکنش شود مخلوطی از محصولات زیر به دست می‌آید:



تشکیل محصول دوم چه پیشنهادی به شما می‌نماید؟ مکانیسمی برای این واکنش که یک مثال برای افزایش الکتروفیلی، که خاص الکنها است، پیشنهاد نمائید. پاسخ خود را با بخش‌های ۱۲-۸ و ۱۳-۸ منطبق نمائید.

۲۷ - ۶ واکنش S_N1 ، نقش حلال، پیوندهای یون دوقطبی

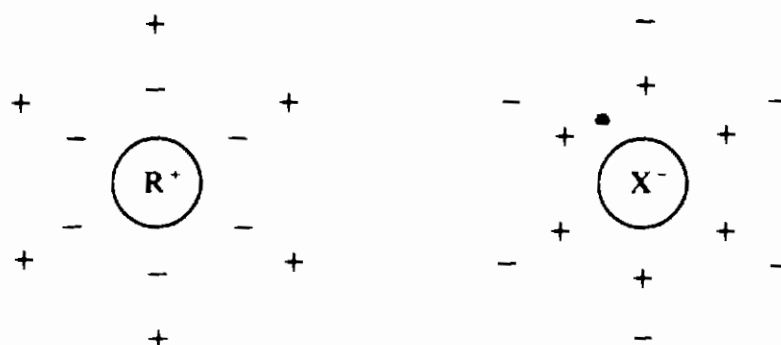
The S_N1 reaction: role of the solvent. Ion-dipole bonds

در بحث‌های مربوط به هر یک از واکنشهای S_N1 و S_N2 ما اختلاف در قدرت واکنش دهنده گی بین سابستریت‌های مختلف را بر اساس اختلاف در مقدار انرژی لازم، توجیه نمودیم: یک سابستریت از سابستریت دیگر سریعتر وارد واکنش می‌شود زیرا عمدتاً دارای E_{ac} پایینتری است. به عنوان مثال، در یک واکنش S_N1 اختلاف بین سرعت یک سابستریت نوع سوم و نوع دوم به علت اختلاف حدود ۱۵ kcal کیلوکالری E_{ac} آنهاست.

حال اجازه دهید به موضوع اساسی تری به پردازیم - به چیزی که حتی شامل مقدار بیشتری از انرژی است. چگونه می توانیم این مطلب که اصولاً "جایگزینی، حتی برای فعالترین سبستریت ها هم اتفاق می افتد توجیه نمائیم؟ به وسیله هر کدام از مکانیسمهای S_N1 یا S_N2 پیوند بین کربن و گروه ترک کننده شکسته می شود - مثلاً "در یک آلکیل هالید پیوند بین کربن و هالوژن شکسته می شود و شکستن پیوند نیاز به انرژی دارد. این انرژی از کجا تأمین می شود؟

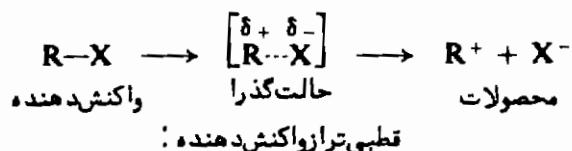
برای یک واکنش S_N2 پاسخ روشن است: بیشتر انرژی لازم برای شکستن پیوند به گروه ترک کننده به وسیله ایجاد پیوند با نوکلئوفیل تأمین می گردد. در حمله به وسیله OH^- می توان گفت که پیوند کربن - هالوژن شکسته شده و در همان زمان پیوند کربن - اکسیژن شکل می گیرد. ولیکن در باره یک واکنش S_N1 چه می توان گفت؟ در این جا، مرحله تعیین کننده سرعت یک هترولیز ساده و یا به عبارت دیگر شکستن پیوند است که ظاهراً "هیچ پیوندی برای متعادل کردن آن به وجود نمی آید. در فاز گازی، انرژیهای تفکیک پیوند نشان می دهند که هترولیز یک آلکیل هالید به میزان زیادی انرژی لازم دارد، مثلاً "۱۴۹ کیلوکالری برای بوتیل برومید نوع سوم و حتی بیشتر برای سایر سبستریتها، ولیکن در یک واکنش S_N1 هترولیز به سادگی و در درجه حرارت متوسط و E_{act} در حدود ۲۰ تا ۳۰ کیلوکالری اتفاق می افتد. با این حساب حدود ۱۳۰ کیلوکالری اختلاف انرژی باید به نحوی تأمین شود. این مقدار انرژی از کجا تأمین می شود؟

پاسخ این است که این بار هم، از ایجاد پیوند: نه ایجاد یک پیوند همچون در واکنش S_N2 ، بلکه ایجاد تعداد زیادی پیوند، پیوندهایی بین یونهای ایجاد شده و حلال. یونها به صورت ذراتی لخت همچون در فضای تقریباً خالی فاز گازی ایجاد نمی شوند، بلکه در عوض آنها به صورت یونهای حلال پوشیده شکل می گیرند. در اطراف هر یون، گروهی از مولکولهای قطبی حلال جمع شده و طرف منفی خود را به سمت کربوکاتیون گردانده و طرف مثبت آنها به سمت آنیون قرار می گیرد. (شکل ۱۰-۶). این پیوندهای یون - دو قطبی به صورت انفرادی نسبتاً ضعیف اند ولیکن با یکدیگر مقدار زیادی از انرژی را ایجاد می نمایند (بخش ۲۲-۱ را ببینید) ولیکن یونها، محصولات هترولیز هستند. از آن جا که ما با سرعت هترولیز سروکار داریم، باید نه محصولات بلکه حالت گذرا را در نظر گیریم و پایداری آنها را با پایداری واکنش دهنده مقایسه کنیم.



شکل ۱-۶ برهم‌کنش‌های یون - دوقطبی: کربوکاتیون و آنیون حلال پوشیده

واکنش‌دهنده دارای گشتاور دوقطبی بوده و با مولکولهای حلال ایجاد پیوند دوقطبی-دوقطبی می‌نماید (در واقع، حلال بدین‌منظور انتخاب می‌شود، زیرا در غیر این صورت واکنش‌دهنده، در ابتدا حل نمی‌شود). دیدیم که حالت گذرا دارای پیوند کربن-هالوژن کشیده شده می‌باشد و بارهای مثبت و منفی بخوبی پدیدار شده‌اند. حالت گذرا دارای گشتاور

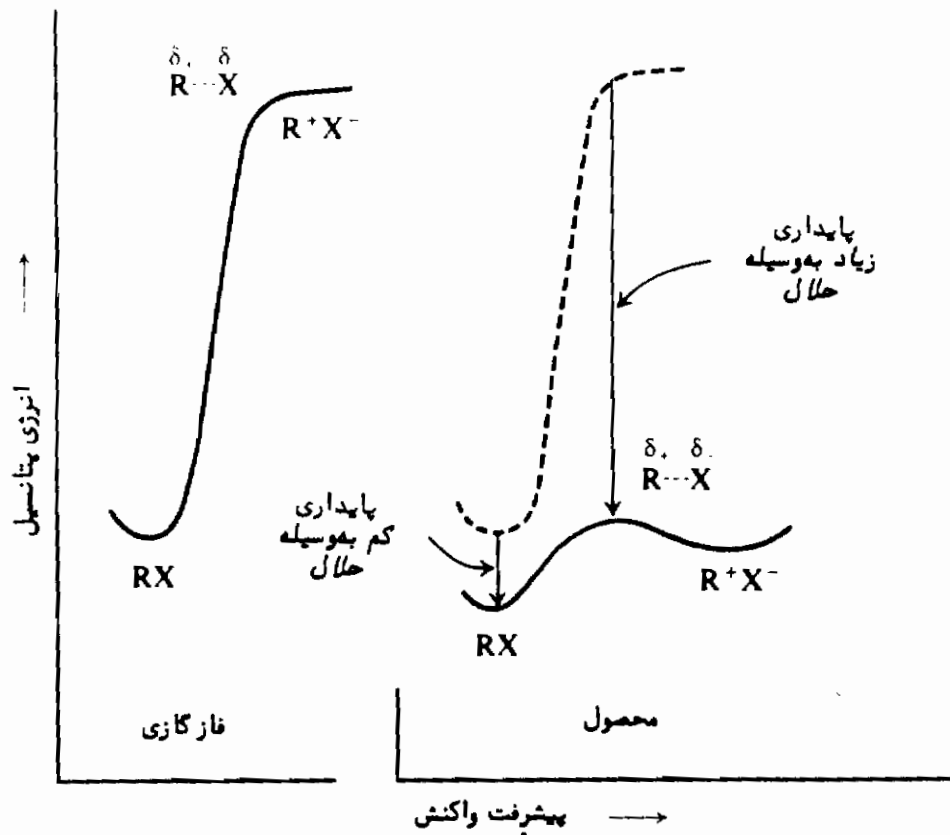


با حلال پوشی
بیشتر پایدار می‌شود

دوقطبی بالاتری از واکنش‌دهنده بوده و پیوندهای دوقطبی-دوقطبی بسیار قوی‌تر با حلال ایجاد می‌کند. از این‌رو حلال، حالت گذرا را بیش از واکنش‌کننده پایدار نموده و E_{act} را پایین می‌آورد و از این‌رو واکنش سرعت می‌یابد. (شکل ۱-۶). همان‌طور که یک حلال قطبی یونهای ایجاد شده را در هترولیز پایدار می‌کند، یونهای اولیه را نیز که منجر به تشکیل آنها می‌گردد پایدار می‌سازد. در یک واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ مولکول ساهستریت به سهولت تجزیه نمی‌شود بلکه به وسیله مولکولهای حلال کشیده شده تجزیه می‌شود.

چیزی که ما تا کنون مورد بحث قرار داده‌ایم اختلاف بین هترولیز در غیاب و با حضور یک حلال بوده است واضح است که اثر حلال بسیار زیاد است. این اثر E_{act} را حدود ۱۳۰ کیلوکالری یا بیشتر پایین آورده و اجازه انجام واکنش را می‌دهد.

حال اجازه دهید مرحله بعدی بررسی خود را انتخاب نموده و سؤال کنیم که چه نوع حلالهایی برای انجام هترولیز از همه بهتر هستند؟ یعنی چه نوع حلالهایی قدرت یونیزه کنندگی بالایی دارند؟ برای سادگی اجازه دهید حلال پوشی محصولات را مورد بحث قرار



شکل ۱۱-۶ اثر حلال بر روی سرعت هترولیز یک آلکیل هالید. حالت گذرا قطبی تراز واکنش دهنده است و به وسیله پیوندهای دو قطبی - دو قطبی بیشتر پایدار می شود.

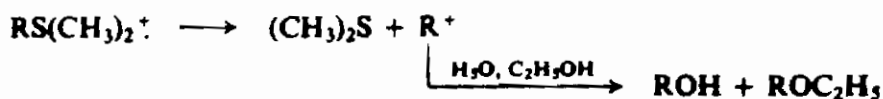
دهیم. با تصویری منطقی می توان گفت که همان عواملی که یونهای اولیه را در حالت گذرا پایدار می نمایند باعث پایداری محصول نیز می شوند. پراین اساس، قدرت یونیزه کنندگی حلال بستگی به این مطلب دارد که به چه خوبی یونها را حلال پوشی می نماید. به همین ترتیب قدرت حلال پوشی یونها تا حدی به قطبیت حلال بستگی دارد. اگر همه عوامل دیگر یکسان باشند، هرچه حلال قطبی تر باشد، پیوندهای یون - دو قطبی قوی ترند. از این رو، واکنشهای S_N1 ساهستریتهای خنثی در آب سریعتر از اتانول به پیش می روند، قبلاً این واکنشها در مخلوط ۲۰٪ اتانول (۸۰٪ مخلوط اتانول و آب) سریعتر از اتانول ۸۰٪ انجام می گیرند. اما در بخش ۲۲-۱ دیدیم که چیزی بیش از قطبیت ساده وجود دارد. کاتیونها عمدتاً از طریق زوج الکترونیهای غیر پیوندی و آنیونها به طور عمده از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی حلال پوشیده می شوند. حال در یونیزاسیون ساهستریتهای آلی، حلال پوشی آنیون از اهمیت ویژه ای برخوردار است. (کاتیونها کربوکاتیون هستند و به علت بار پراکنده شان پیوندهای یون - دو قطبی ضعیف تری از کاتیونها فلزی ایجاد می نمایند). بهترین حلالهای یونیزه

کننده آنهايي هستند که قادر به ايجاد پيوندهيدروژني باشند، يعني حلالهاي پروتوني بخش (۱-۲۲). بين حلالهاي پروتوني قدرت يونيزه کنندگي حلالی بیشتر است که پيوند هيدروژني قوي تری ايجاد نماید، يعني حلالی که دارای هيدروژن اسیدی تری باشد. از اين رو، واکنشهاي S_N1 در حلالهايی مانند آب، الکل یا مخلوط آب و الکل بهتر از حلالهاي بی پروتون مانند DMF و DMSO و HMPT به پيش می رود (بخش ۱-۲۲). اين واکنشها حتی در ۲،۲،۲-تری فلورو اتان (CF₃CH₂OH) سریعتر انجام می گیرند. اين ترکیب حتی اسیدی تو از اتانول بوده و از اين رو پيوند هيدروژني قوي تر با گروه ترک کننده می دهد. (اين ترکیب اسیدی تر است زیرا قدرت الکترون کشندگي اتم های فلور باعث پایداری - از طریق پراکندگي بار منفي باز مزدوج یعنی یون الکوکسید، می گردد. بخش ۱۴-۱۹ را ببینید). به همین ترتیب فرمیک اسید (HCOOH) و تری فلورو استیک اسید (CF₃COOH) حلالهاي يونيزه کننده بسیار خوبی هستند.

چیزی که ما در اين بخش دیدیم اين است که چگونه حلال به وسیله شکستن مولکول سابستريت باعث هترولیز می شود. در بخش ۳۱-۶ خواهیم دید که حلال می تواند علاوه بر شکستن باعث بهم پیوستن نیز گردد.

مساله ۱۱ - ۶. کربوکاتیونهاي حجيم گاهی اوقات به صورت "خود حلال پوشيده" خوانده می شوند. آیا چنین اصطلاحی را صادق می دانید؟ به چه شباهت اساسی اشاره شد است؟

مساله ۱۲ - ۶. موضوعی که در اين بخش مورد بحث قرار گرفته، هترولیز یک سابستريت خنثی بود. با استفاده از همین روش، اين حقيقت را که افزایش قطبيت حلال باعث کاهش متوسطی در سرعت واکنش S_N1 زیر می گردد، توجیه کنید.



۲۸ - ۶ واکنش S_N2، نقش حلال، حلالهاي پروتوني و بی پروتون

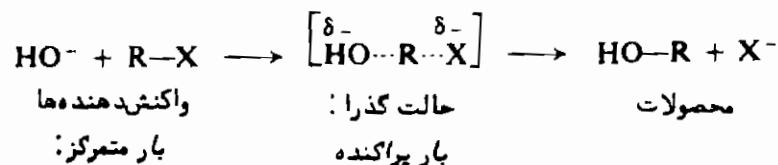
The S_N2 reaction: role of the solvent. Protic and aprotic solvents

اکنون اجازه دهید به واکنش S_N1 برگردیم و ببینیم که حلال چگونه بر آن اثر می گذارد. اجازه دهید معمول ترین سیستم که در آن سابستريت یک مولکول خنثی و نوکلئوفیل یک آنیون است را مورد بررسی قرار دهیم. به عنوان مثال واکنش یک آلکیل هالید، با یون هیدروکسید.



همانطور که برای واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ عمل کردیم، در اینجا هم واکنش در محلول را با واکنش فاز گازی یعنی در غیاب حلال مقایسه می‌کنیم - یکبار دیگر ملاحظه می‌شود که حلال اثر فوق‌العاده‌ای دارد - ولیکن در جهتی مخالف، جایی که حلال واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ را سریع می‌نماید واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ را حتی با عاملی به‌بزرگی 10^{20} کند می‌کند!

مانند همیشه وقتی که به بررسی اثر بر روی سرعت واکنش می‌پردازیم باید واکنش دهنده‌ها را با حالت گذرا مقایسه نماییم؛ این بار باید ببینیم که چگونه هریک تحت تأثیر حلال قرار می‌گیرد. طبق تعریف، در مرحله تعیین کننده سرعت یک واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ دو واکنش‌دهنده مورد نظرند: در این جا این دو واکنش دهنده آلکیل هالید و یون هیدروکسید هستند. همان‌طور که دیدیم، یک آلکیل هالید دارای گشتاور دو قطبی بوده و پیوندهای دو قطبی - دو قطبی ضعیفی با حلال ایجاد می‌نماید. یون هیدروکسید یکبار منفی کامل را حمل کرده و پیوندهای دو قطبی - دو قطبی پر قدرتی با حلال ایجاد می‌نماید. حالت گذرا همچنین بار منفی کاملی را حمل می‌نماید ولیکن در این جانیز بین هیدروکسیل حمله‌کننده و هالید عزیزت‌کننده تقسیم شده است. پیوند حلال با چنین بار پراکنده‌ای به مراتب ضعیف‌تر از پیوند با بار



واکنش‌دهنده‌ها

بار متمرکز:

حالت گذرا:

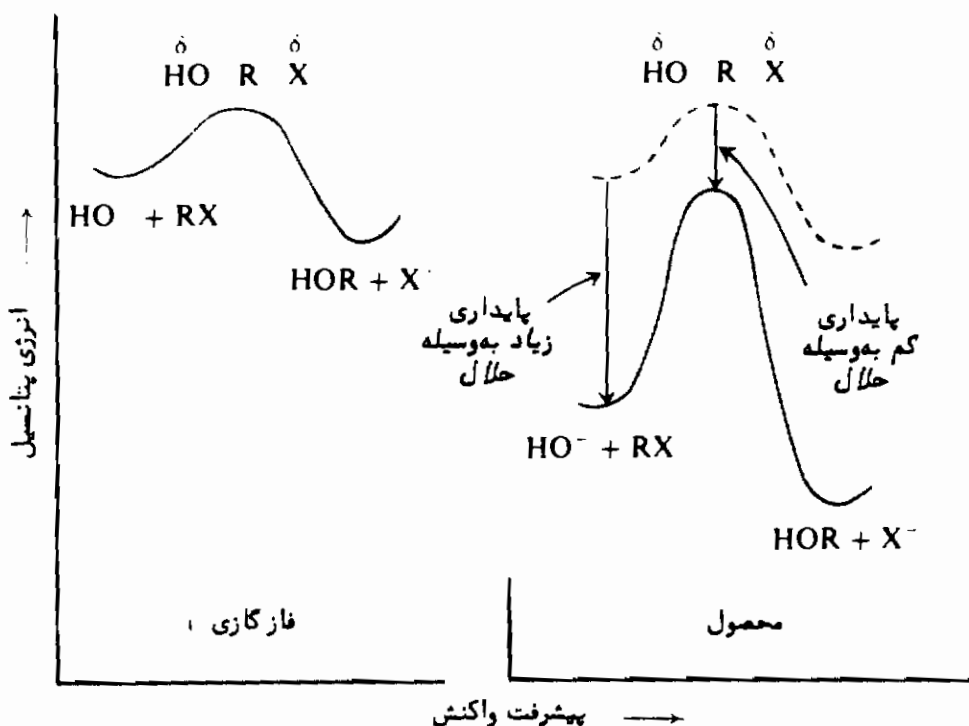
بار پراکنده

محصولات

بیشتر از حالت گذرا به‌توسط
حلال پوشی پایداری می‌شود

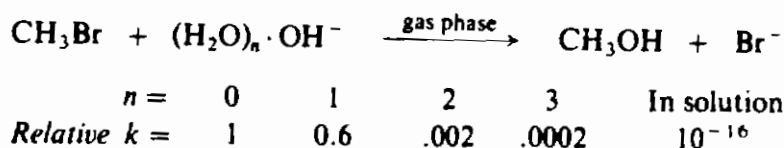
متمرکز شده بر روی یون کوچک هیدروکسید است. از این رو حلال واکنش‌دهنده‌ها - و به‌خصوص نوکلئوفیل - را بیش از حالت گذرا پایداری می‌نماید. در نتیجه E_{a} بالا رفته و سرعت کاهش می‌یابد (شکل ۱۲-۶)

در بررسی اثر حلال، یک شاهد بیشتر برای تأیید وجود دو مکانیسم برای جایگزینی نوکلئوفیلی مشاهده می‌شود: یک اختلاف بیشتر بین دو نوع واکنش که با وجود سادگی از همه مهمتر است. ما دو واکنش در فاز گازی داریم که سرعت آنها به‌میزان بسیار زیادی با هم اختلاف دارد: یک واکنش فوق‌العاده کند و دیگری بی‌نهایت سریع. به جهت حلال یکی از آنها را بحدی سریع و دیگری را بحدی کند می‌نماید که در مواجهه با شیمی معمول محلولها باید خود را مقید به رقابت بین این دو بنماییم.



شکل ۱۲ - ۶ اثر حلال بر روی سرعت حمله یون هیدروکسید بر روی یک آلکیل هالید نوکلئوفیل دارای بار متمرکزتر از حالت گذرا است و به وسیله پیوندهای یون - دو قطبی بیشتر پایدار می شود.

از این رو حلال پوشی نوکلئوفیل آنیونی عاملی بسیار قاطع در این جا است. با پایدار نمودن آن نسبت به حالت گذرا حلال نوکلئوفیل را غیر فعال می نماید. غیر فعال نمودن نوکلئوفیل به وسیله حلال، مولکول به مولکول، اندازه گیری شده است. واکنش در فاز گازی متیل برومید با یون هیدروکسید با درجه هیدراته شدن مختلف مورد مطالعه قبول گرفته و نتایج زیر حاصل شده است.



چنانچه از سیستم بدون آب شروع کنیم. می بینیم که با افزایش تعداد مولکولهای آب بازاء هر یون هیدروکسید سرعت بدون وقفه کاهش می یابد. عاقبت، در محلول، سرعت به جزئی از مقدار اولیه اش سقوط می کند.

ولیکن قدرت حلال پوشی از آنیونی به آنیون دیگر تغییر کرده و همراه با آن میزان غیر فعال شدن حاصل از آن نیز تغییر می کند. واکنش متیل برومید را با یونهای هالید مختلف مورد بررسی قرار می دهیم.



در فاز گازی ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی یونهای هالید به صورت $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ است که نتیجه قدرت پیوند C-X ایجاد شده می‌باشد. در محلول متانول ترتیب فعالیت به عکس شده و به صورت $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ در می‌آید.

توضیح کاملاً واضح است. قدرت حلال‌پوشی از آنیونی به آنیون دیگر تغییر نموده و در نتیجه درجه غیرفعال شدن نیز تغییر می‌یابد. فلورید کوچکترین هالید بوده و باربر روی آن از همه متمرکزتر است؛ چنانچه دیدیم (بخش ۲۲-۱) فلورید قویترین پیوند یون دو قطبی پیوند هیدروژنی با متانول - ایجاد می‌نماید و از این رو از همه غیرفعالتر می‌شود. پدید از همه هالیدها بزرگتر بوده و بار بر روی آن پراکنده می‌گردد؛ این یون از همه کمتر حلال پوشیده شده و از همه کمتر غیرفعال می‌شود. در متانول ما یون یدید و فلورید لخت را با یکدیگر مقایسه نمی‌نمائیم، ما یون فلورید را که قویاً حلال پوشیده شده با یون یدید که به طورضعیفی حلال پوشیده شده مقایسه می‌نمائیم. یدید از همه سریعتر وارد واکنش می‌شود نه - همانطوری که قبلاً تصور می‌شد به علت قدرت واکنش‌دهندگی زیاد ذاتیش، بلکه بدین علت که از همه کمتر حلال پوشیده می‌شود. حلال جزیبی از ساختمان یک ملکول حل شده است؛ یون فلورید در متانول یک واکنشگر متفاوت از یون فلورید در فاز گازی است و به همین خاطر با یون فلورید در DMF نیز اختلاف دارد. ما دو میزان قدرت واکنش‌دهندگی متفاوت را برای واکنش با متیل برومید مشاهده می‌نمائیم، زیرا ما با دو نوع نوکلئوفیل مختلف سروکار داریم، یکی غیرحلال پوشیده و دیگری حلال پوشیده.

تا کنون ما اختلاف بین واکنش‌های $\text{S}_{\text{N}}2$ را در غیاب و یا در حضور یک حلال مورد مطالعه قرار داده‌ایم. حال باید دید که تغییر حلال چه تاثیری دارد؟

به طور کلی در میان حلالهای مشابه، هرچه قطبیت بیشتر باشد واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ کندتر خواهد بود؛ پایدار نمودن نوکلئوفیل آنیونی در حلال قطبی‌تر بیشتر از پایدار شدن حالت گذرا است و در نتیجه E_{act} زیاد می‌شود (دوباره این مطلب برخلاف چیزی است که در واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ مشاهده می‌شود).

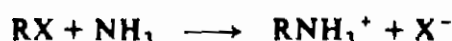
ولیکن این اثرات قطبیت به تنهایی اثرات قابل ملاحظه‌ای نیستند. به عکس اثر تغییر از یک حلال پروتونی به حلال غیرپروتونی (بخش ۲۲-۱) بسیار زیاد است. واکنش‌های $\text{S}_{\text{N}}2$ در حلالهایی مانند دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) دی‌متیل فرمالید (DMF)، یا هگزامتیل فسفوتری‌آمید (HMPT) حدود یک میلیون بار سریعتر از واکنش در الکل یا مخلوط آب و الکل صورت می‌گیرد. دوباره حلال پوشی آنیون از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هرچه بیشتر

نسبت به حالت گذرا حلال پوشیده شود واکنش کندتر می‌گردد. دیدیم (بخش ۲۲-۱) که قویترین، حلال پوشی آنیون‌ها از طریق پیوند هیدروژنی صورت می‌گیرد. این امر برای حلالهای پروتونی ممکن و برای حلالهای غیرپروتونی ممکن نیست. حلالهای غیر پروتونی واکنشگرهای یونی را عمدتاً از طریق ایجاد پیوند با کاتیون حل می‌نمایند؛ آنها آنیون را نسبتاً آزاد فوق‌العاده و فعال رها می‌کنند (این مساله مهم است که در حلال غیر پروتونی DMSO، ترتیب قدرت واکنش دهندگی یونهای هالید به‌عنوان نوکلئوفیل به صورت $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ است، یعنی مخالف با آنچه در حلالهای پروتونی مشاهده شد و مشابه آن چیزی است که به وسیله یونهای غیرحلال پوشیده شده در فاز گازی نشان داده می‌شود).

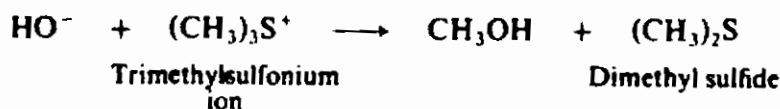
ما نباید فراموش کنیم که اثرات بر آنیون را نسبت به اثرات بر حالت گذرا مورد بحث قرار می‌دهیم. علت متمرکز کردن توجه بر روی حلال پوشیدگی آنیون آنست که در اینجا حلال پوشی مهم است و معمولاً - البته نه همیشه - اختلاف در حلال پوشی نیز حایز اهمیت می‌باشد.

مساله ۱۳ - ۶ چیزی که ما در این بخش مورد بحث قرار دادیم، معمولیترین نوع واکنش S_N2 بود که در آن یک نوکلئوفیل آنیونی بیک سابستریت خنثی حمله می‌نماید. با استفاده از همین طریق حقایق زیر را توجیه نمائید.

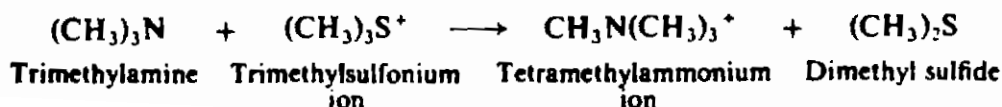
(a) افزایش قطبیت حلال باعث افزایش قابل توجه سرعت حمله S_N2 آمونیاک به آلکیل هالید می‌شود.



(b) افزایش قطبیت حلال باعث کاهش قابل توجه سرعت حمله S_N2 یون هیدروکسید به یون تری‌متیل سولفونیم می‌گردد.



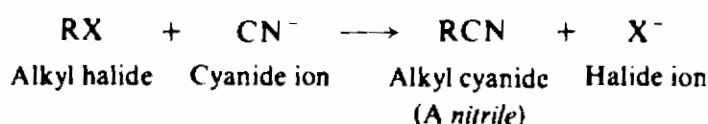
(c) افزایش قطبیت حلال باعث کاهش سرعت حمله S_N2 تری‌متیل آمین به یون تری‌متیل سولفونیم می‌شود.



۲۹ - ۶ واکنش S_N2: کاتالیز انتقال - فاز**The S_N2 reaction: phase-transfer catalysis**

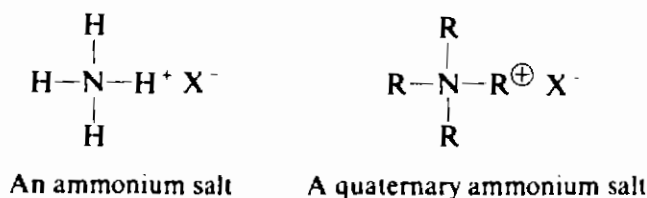
با تغییر دادن حلال پروتونی و استفاده از حلال غیر پروتونی، در جهت ایجاد محیط "ایده آلی" برای واکنش S_N2 گام برداشته ایم. در فارگازی آنیون کاملاً بدون قید فوق العاده و فعال است. ولی حتی یک حلال غیر پروتونی نیز آنیونها را حلال پوشی می نماید؛ حلال غیر پروتونی قطبی بوده و ایجاد پیوندهای یون - دو قطبی می نماید. از نقطه نظر قدرت واکنش دهنده گی نوکلئوفیلی ممکن است تصور کنیم که یک حلال ایده آل، حلالی مانند یک هیدرو کربن و یا یک هالید آلی با قطبیت کم باشد: به عنوان مثال بنزن و یا متیلن کلرید (CH₂Cl₂). ولیکن منظور از استفاده از حلال نزدیک کردن واکنش دهنده ها بهم است؛ یک سابستریت آلی در یک چنین حلالی حل می شود ولیکن واکنشگرهای یونی در این حلالها، محلول نیستند. این مساله - مثل واکنشگرها - به نظر می رسد که غیر قابل حل باشد، ولی آیا چنین است؟

به عنوان مثال، واکنش یک آلکیل هالید با سدیم سیانید را در نظر بگیرید. سیانید فوق العاده بازی بوده و آنیونی نوکلئوفیلی می باشد - و قادر است هالید را جا به جا نموده و در نتیجه آلکیل سیانید یا نیتریل ایجاد می شود.



(چنان که در بخش ۸-۱۹ خواهیم دید، این واکنش یک مرحله مهم در سنتز کربوکسیلیک اسیدهاست). راه معمول برای انجام این واکنش استفاده از یک حلال - پروتونی یا غیر پروتونی - برای حل نمودن هردو واکنشگر است.

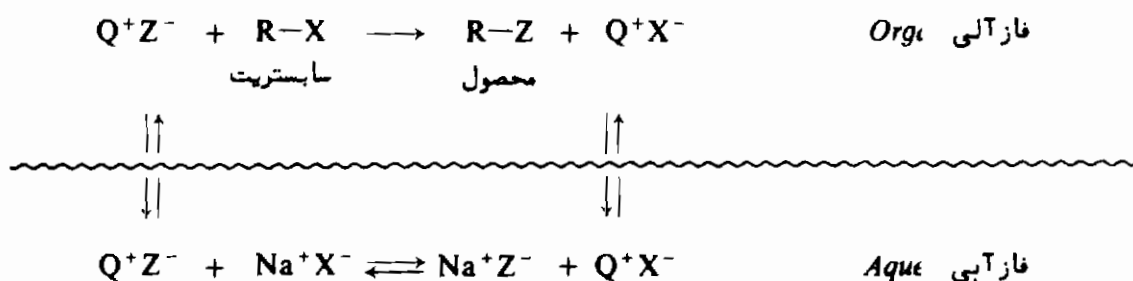
در عوض در نظر بگیرید که ما محلولی از آلکیل هالید را در یک حلال غیر قطبی آلی و محلول سدیم سیانید در آب داریم و سپس این دو محلول را با هم مخلوط کنیم. حلالها در هم حل نمی شوند و ایجاد دولایه - دو فاز - می نمایند. می توانیم این مخلوط را برای مدت زیادی به جوشانیم ولیکن اتفاقی نمی افتد. سابستریت در لایه آلی و نوکلئوفیل در لایه آبی باقی می ماند، لذا نمی توانند با هم واکنش دهند زیرا نمی توانند با هم برخورد کنند. سپس، به این مخلوط مقدار کمی از نمک چهارتایی آمونیوم اضافه می کنیم، نمک چهارتایی آمونیوم ترکیبی است که در آن هیدروژنهای آمونیوم با گروه آلکیل مانند متیل و یا حتی بهتر *n* - بوتیل تعویض شده اند.



برای سادگی، ما این کاتیون را چهارتایی (Q^+) می‌نامیم، به دلایلی که بعداً روشن خواهد شد آنیون این نمک ممکن است بی‌سولفات HSO_4^- باشد.

حال یک عمل فوق‌العاده اتفاق می‌افتد؛ در حضور مقدار کاتالیتیکی از نمک چهارتایی آلکیل هالید و سیانید - با این‌که ظاهراً از هم جدا و هرکدام در فاز خودشان هستند - به سرعت تحت شرایط آسانی وارد واکنش شده و بهره خوبی از نیتریل حاصل می‌گردد.

این مورد نمونه‌ای است از عملی که چارلز ام. استارکس^۱ یکی از پیشکسوتان تحقیق در این زمینه آنرا کاتالیز انتقال فاز نامید. چگونه این عمل اتفاق می‌افتد؟ استارکس این چرخه کاتالیتیکی را در نمودار زیر خلاصه کرده است؛



همه چیز بستگی به این حقیقت دارد که گروه‌های آلکیل یون چهارتایی، آنرا به صورت لیئوفیلی درمی‌آورند و از این رو آنرا قادر می‌سازند تا در فاز آلی وارد شود. ولیکن این نمک به تنهایی نمی‌تواند این عمل را انجام دهد؛ برای متعادل نمودن بار مثبت خود باید یک آنیون را همراه داشته باشد. گاهی اوقات این آنیون، یون مخالف اولیه یعنی بی‌سولفات است؛ این آنیون که بازی ضعیف است تقریباً هیچ قدرت نوکلئوفیلی نداشته و کاری انجام نمی‌دهد. اما بیشتر آنیونها در فاز آبی، یونها سیانید هستند (یا هر نوکلئوفیلی که مورد استفاده قرار گیرد)، و آنها به احتمال زیاد به فاز آلی هدایت می‌شوند. اکنون ما یونها سیانید را در محیطی غیر معمول یعنی حلال غیر قطبی داریم. غلظت آنها ممکن است کم باشد ولیکن آنها تقریباً حلال پوشیده نبوده و بسیار فعالند. جایگزینی به سرعت اتفاق

می‌افتد. نیتریل ایجاد شده و یون هالید آزاد می‌شود. این یون هالید به وسیله نمک چهارتایی به فاز آبی هدایت شده و آماده برگشتن به مکان اولیه می‌گردد.

و بهمین ترتیب واکنش ادامه می‌یابد. یون چهارتایی در حال رفت و برگشت بین دو فاز بوده و با خود آنیون را نیز می‌برد. گاهی اوقات یون مخالف اولیه، گاهی اوقات یکی از یونهای هالید، و گاهی نوکلئوفیلی مانند یون سیانید را حمل می‌نماید. در اثناء این عمل واکنش اتفاق می‌افتد. از این رو کاتالیز شدن به واسطه نقل مکان نوکلئوفیل از یک فاز به فاز دیگر می‌باشد.

عامل دیگری نیز در این جا دخالت دارد. در بیشتر حلالها، همان طور که دیدیم (بخش ۲۲-۱)، نمکها تا حدودی به صورت زوج یون هستند. یک یون، یون با بار مخالف خود را حس کرده و جذب آن می‌شود. هرچه حلال کمتر قطبی باشد - یعنی حلال پوشی ضعیف تر باشد - یونها بیشتر زوج می‌شوند، یعنی با نوع دیگر عوض می‌شود. این جاذبه الکترواستاتیکی باعث پایداری یک آنیون می‌شود؛ بدین واسطه آنیون را به عنوان یک نوکلئوفیل و یک باز غیرفعال می‌سازد. از این رو ممکن است تصور کنیم که با انتخاب حلال غیرقطبی فقط یک نوع غیرفعال شدن را با نوع دیگر تعویض می‌نمائیم.

ولیکن این جا ما مزیت دیگری برای یون چهارتایی به عنوان کاتالیزر انتقال فاز پیدا می‌نمائیم. گروههای آلکیلی که نمک چهارتایی را لپوفیلی می‌نمایند، گروههایی حجیم بوده و آنیون را در مقابل بار مثبت روی نیتروژن، پوشش می‌دهند. آنیون به وسیله بارم دافون شده یون چهارتایی به طور ضعیف تری نسبت به بار متمرکز بر روی کاتیون فلزی جذب می‌شود. زوج یونها سست بوده و آنیون نسبتاً "آزاد و بسیار فعال است".

بنابراین قدرت کاتالیز انتقال فاز در این واقعیت نهفته است که دو نیروی غیر فعال کننده اصلی آنیون یعنی حلال پوشی و زوج شدن یونها را کاهش می‌دهد. گونه‌های متعددی از این روش وجود دارند. چنانچه به فاز آلی نیازی نباشد، سیانید ممکن است مستقیماً "از سدیم سیانید جامد به فاز آلی منتقل شود. ممکن است به حلال آلی نیازی نباشد. خود ساهستریت چنانچه مایع باشد می‌تواند به عنوان حلال عمل کند. معرف انتقال فاز ممکن است یونی نباشد بلکه به جای آن یک مولکول خنثی باشد؛ چنان که خواهیم دید از مهم ترین کاتالیزرهای خنثی اترهای تاجی شکل هستند. با مطالعه آنها به زمینه جالب توجه رابطه میزبان - میهمان داخل می‌شویم. (بخش ۹-۱۲)

کاتالیزرهای انتقال فاز در انواع مختلف، انقلابی را در تکنیک انجام واکنشهای آلی در آزمایشگاه و صنعت آغاز نموده‌اند. این مطلب نه تنها در مورد واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی بلکه در مورد سایر واکنشهای آلی از قبیل حذفی، افزایشی، اکسایش و کاهش

نیز صادق است. این تکنیک بعد جدیدی به تحقق هدف یک شیمیدان آلی یعنی، کنترل یک واکنش شیمیایی داده است.

مساله ۱۴ - ۶ استفاده از کاتالیزر چهارتایی بی سولفات به جای چهارتایی هیدروکسید، چه مزیتی دارد؟

6.30 S_N2 vs. S_N1

۳۰ - ۶ S_N2 در مقابل S_N1

ما تاکنون دو مکانیسم را در مورد جایگزینی نوکلئوفیلی تشریح نموده ایم، S_N2 با مشخصات:

(الف) سینتیک درجه دوم

(ب) وارونگی کامل استرئوشیمیایی

(ج) عدم نوآرایی و

(د) ترتیب فعالیت $CH_3W > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

و S_N1 با مشخصات:

(الف) سینتیک درجه اول

(ب) راسمیزاسیون

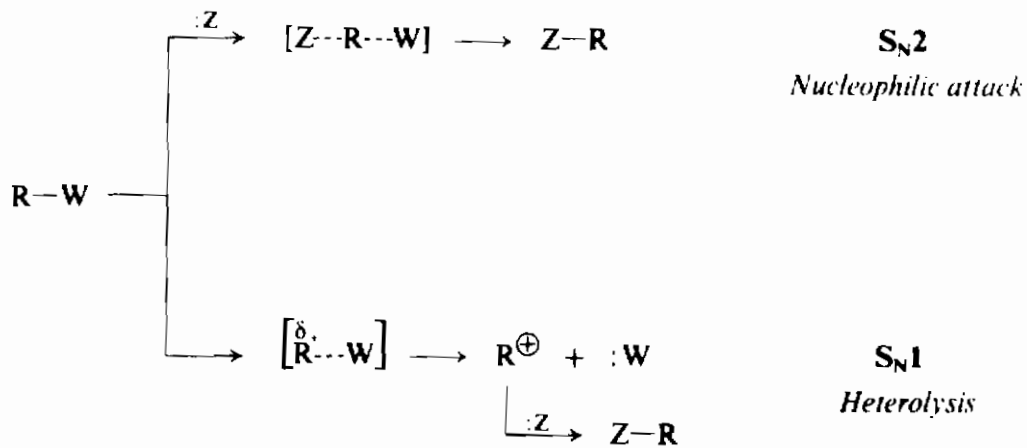
(ج) نوآرایی، و

(د) ترتیب فعالیت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3W$

دیدیم که واکنشها از طریق دو مکانیسم که خلال بر آنها اثرات مختلفی دارد، می تواند صورت گیرد. حضور یا غیاب و طبیعت خلال در این مکانیسمها موثر است.

به جز مطلب خلاصه ای که در بخش ۱۴-۶ ذکر شد، این مکانیسمها را به صورت موضوعاتی مجزا مورد بحث قرار داده ایم. حال اجازه دهید که به رابطه بین این دو مکانیسم برگردیم. برای یک سابستریت معین در شرایط معین، کدام مکانیسم صورت می گیرد؟ و چه عواملی می تواند واکنش را به طرف یک مکانیسم یا دیگری سوق دهد؟

برای پاسخ دادن به این سئوالات، اجازه دهید ببینیم برای یک مولکول سابستریت چه اتفاقی می تواند بیفتد. ممکن است از عقب مورد حمله نوکلئوفیل قرار گیرد و یا هترولیز بر آن صورت گرفته و یک کربوکاتیون ایجاد شود. هر کدام از این مراحل سریعتر اتفاق بیفتد تعیین کننده ارجحیت یک مکانیسم خواهد بود. (یادآوری. هترولیز اولین مرحله - و مرحله تعیین کننده سرعت - مکانیسم S_N1 می باشد) یکبار دیگر در می یابیم که باید به مساله سرعت

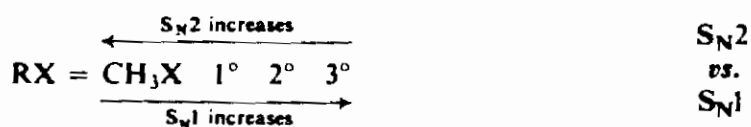


نسبی واکنشهای رقیب برگردیم .

اجازه دهید هرکدام از اجزاء موجود در سیستم واکنش یعنی - سابستریت ، نوکلئوفیل و حلال - را مورد بررسی قرار داده و ببینیم چه اثراتی بر روی این رقابت بین حمله نوکلئوفیلی و هترولیز می گذارند .

اجازه دهید از سابستریت ، که دارای دو قسمت ، آلکیل و گروه ترک کننده است شروع نمائیم . البته طبیعت گروه ترک کننده اهمیت زیادی در انجام عمل جایگزینی دارد . در هرکدام از فرآیندها ، چه حمله نوکلئوفیلی و چه هترولیز ، پیوند گروه ترک کننده شکسته می شود ؛ هرچه شکسته شدن این پیوند سهلتر باشد - یعنی ، ترک کننده بهتر باشد - واکنش سریعتر اتفاق می افتد . از این رو وجود گروه ترک کننده بهتر سرعت واکنش را در هر دو مکانیسم افزایش می دهد ؛ و اتفاقاً "میزان این افزایش در هر دو مکانیسم یکسان است . در نتیجه ، طبیعت گروه ترک کننده اثر کمی بر ارجحیت دادن یکی از مکانیسمهای S_N1 یا S_N2 بر دیگری دارد .

به عکس ، طبیعت گروه آلکیل ، R ، سابستریت تاثیر عمیقی می گذارد در اینکه واکنش از طریق کدام مکانیسم پیش رود . در R دو عامل ساختمانی دست اندر کارند . مانع فضایی که بیشتر تعیین کننده سهولت حمله از عقب است و توانایی اسکان دادن بار مثبت که بیشتر تعیین کننده سهولت هترولیز می باشد . همانطور که ما در سری آلکیل های ساده پیش می رویم CH_3 ، 1° ، 2° ، 3° ، گروه R بنا به تعریف بیشتر شاخه دار می شود . یک افزایش دائمی در تعداد استخلاف های کربن مشاهده می شود . این استخلافات حجیم هستند و الکترون دهنده می باشند . در نتیجه مانع فضایی زیادتر شده و حمله از عقب به سختی صورت گرفته و از این رو واکنش کندتر می شود . به همین میزان توانایی اسکان دادن بار مثبت افزایش می یابد . در نتیجه هترولیز سهلتر شده و سریعتر صورت می پذیرد .



نتیجه همان الگویی است که قبلاً با آن مواجه شدیم: برای متیل و سابستریت‌های نوع اول طریق مطلوب S_N2 ، و برای سابستریت‌های نوع سوم طریق مطلوب S_N1 است. برای سابستریت‌های نوع دوم تعادل به‌سوی رفتاری حد واسط است. یعنی مخلوطی از دو مکانیسم یا همان‌طور که در بخش آینده خواهیم دید شاید مکانیسمی با خصوصیات S_N1 و S_N2 باشد. علی‌رغم تعادل یک سابستریت معین برای دنبال نمودن یک مکانیسم خاص، ما می‌توانیم دوره یک واکنش را به‌میزان زیادی با استفاده از شرایط تجربی کنترل ناعیم. برای این که ببینیم این مورد چگونه اتفاق می‌افتد باید سایر اجزاء موجود در سیستم واکنش را مورد بررسی قرار داد.

سپس اجازه دهید به نوکلئوفیل برگردیم. اختلاف کلیدی بین مکانیسم‌های S_N1 و S_N2 هنگامی مشهود است که نوکلئوفیل دخالت داشته باشد، یعنی در مرحله تعیین‌کننده سرعت S_N2 و بعد از مرحله تعیین‌کننده سرعت S_N1 . این اختلاف در زمان ما را مستقیماً به دو عامل که کمک می‌نماید تا واکنش از یک طریق خاص انجام شود، هدایت می‌کند. این دو عامل عبارتند از غلظت نوکلئوفیل و طبیعت نوکلئوفیل.

سرعت S_N2 به غلظت نوکلئوفیل، $[Z]$ بستگی دارد. همان‌طور که دیدیم (بخش ۱۵-۶) واکنش، یک واکنش درجه دوم است.

$$\text{سرعت} = k[\text{RW}][Z] \quad S_N2$$

سرعت S_N1 مستقل از $[Z]$ می‌باشد، واکنش (بخش ۱۹-۶) درجه اول است.

$$\text{سرعت} = k[\text{RW}] \quad S_N1$$

افزایش در $[Z]$ سرعت واکنش درجه دوم را افزایش می‌دهد، درحالی‌که اثری در سرعت واکنش درجه اول ندارد؛ از این رو سرعت مربوط به کسر واکنش S_N2 افزایش می‌یابد. کاهش در $[Z]$ باعث کند شدن واکنش درجه دوم شده و اثری در واکنش درجه اول ندارد؛ از این رو سرعت مربوط به واکنش S_N2 کاهش می‌یابد. نتیجه کلی این است که چنانچه سایر شرایط مساوی باشند، غلظت بالاتر نوکلئوفیل برای واکنش S_N2 مطلوب بوده و غلظت پائین نوکلئوفیل برای واکنش S_N1 مطلوب است.

مساله ۱۵ - ۶ در اتانول ۸۰% در ۵۵ درجه سانتیگراد ، ایزوبوتیل برومید با یون هیدروکسید مطابق با معادله سینتیکی زیر وارد واکنش می شود . سرعت به صورت مول برلیتر بر ثانیه بیان می گردد .

$$\text{سرعت} = 4.7 \times 10^{-5}[\text{RX}][\text{OH}^-] + 0.24 \times 10^{-5}[\text{RX}]$$

چه درصدی از ایزوپروپیل برومید از طریق واکنش S_N2 وارد واکنش می شود ، هنگامی که $[\text{OH}^-]$ برابر باشد با . (a) ۰/۰۰۱ مولار (b) ۱% مولار (c) ۰/۱ مولار (d) ۱/۰ مولار (e) ۵/۰ ؟

به همین طریق سرعت S_N2 به طبیعت نوکلئوفیل بستگی دارد . هرچه نوکلئوفیل قوی تر باشد سریعتر به سبب ستریت حمله می نماید . سرعت S_N1 مستقل از طبیعت نوکلئوفیل است . قویتر با ضعیف تر ، نوکلئوفیل باید منتظر بماند تا کربوکاتیون تشکیل شود . نتیجه کلی از این قرار است که چنانچه شرایط یکسان باشد ، یک نوکلئوفیل قوی برای واکنش S_N2 مطلوب بوده و یک نوکلئوفیل ضعیف برای واکنش S_N1 مطلوب می باشد .

ما قبلاً" توجیه این اثر را در بخش ۲۶-۶ ملاحظه نموده ایم . نتوپنتیل برومید با نوکلئوفیل قوی اتوکسید ترکیب شده و نتوپنتیل اثر غیر نوآرایی یافته حاصل می شود که واضحاً" محصول یک واکنش S_N1 است و نتوپنتیل برومید با نوکلئوفیل ضعیف اتانول ایجاد اتیل - پنتیل نوع سوم اتیل اثر نوآرایی یافته را می کند که واضحاً" حاصل یک واکنش S_N1 است . نهایتاً" اجازه دهید به سومین جزء سیستم واکنش ، یعنی ، حلال بر گردیم . برای پیش بینی اثر حلال در واکنش به توسط هر یک از مکانیسمها ، همانطور که می دانیم باید عمل کننده ها را با حالت گذرای یک سیستم خاص مقایسه نماییم . اجازه دهید معمولترین نوع جایگزینی نوکلئوفیلی یعنی حمله یک نوکلئوفیل آنیونی به سبب ستریت خنثی مورد بررسی قرار دهیم . ما این سیستم را به طور مشروح در بخشهای ۲۹-۶ ، ۲۷-۶ مورد بررسی قرار دادیم و دیدیم که اثرات حلال در مورد دو مکانیسم کاملاً" مختلف است ، برای واکنش S_N1 حلالی مناسب است که بیشترین قدرت یونیزه کنندگی را داشته باشد ، یعنی حلالهایی که هم قطبی و هم پروتونی هستند . برای واکنش S_N2 حلالی مطلوب است که نوکلئوفیل آنیونی را به میزان بسیار کمی پایدار (و از این رو غیر فعال) نماید ؛ حلالهای غیر پروتونی یا حلالهایی با قطبیت کم مانند مورد کاتالیزر انتقال فاز . اثر ساختمان بر قدرت واکنش دهندگی تصادفی نیست . برای انجام یک واکنش S_N1 حلالی قطبی مانند $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ را قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی قوی است (و نوکلئوفیل ضعیفی می باشد) انتخاب می نماییم و برای واکنش S_N2 حلالی غیر پروتونی مانند DMSO انتخاب می شود .

(در تاثیر حلال، عاملی را مشاهده می‌کنیم که قبلاً" در باره آن بحث شد؛ طبیعت نوکلئوفیل. در یک حلال غیر پروتونی یا در شرایط انتقال فاز، نوکلئوفیل پر قدرت تری را ایجاد می‌نماید و البته این مطلوب S_N2 می‌باشد).
از میان همه اجزاء سیستم واکنش، حلال مهمترین زمینه را برای کنترل واکنش ارائه می‌نماید. ما در انتخاب سبستریت و نوکلئوفیل برای تهیه ترکیب خاص محدودیت داریم. ولیکن برای انتخاب محیطی که واکنش در آن انجام می‌گیرد، یک سلسه امکانات وجود دارد. از حلالهای یونیزه‌کننده قوی و نوکلئوفیلی ضعیف گرفته، تا حلالهای غیر پروتونی و انتقال فاز و سایرین.

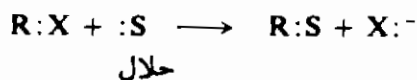
کنترل محیط واکنش در جایگزینی نوکلئوفیلی یک آغاز است. ما واکنشهایی از انواع مختلف را خواهیم دید که بین واکنشگرهایی که در کئوردیناسیون کروی فلزات واسطه نگاه داشته شده‌اند (به عنوان مثال بخشهای ۵-۸ تا ۷-۸) و یا به عنوان میهمان در حفره‌هایی از مولکولهای بزرگ میزبان قرار دادند، انجام می‌شوند. (بخش ۹-۱۲). کنترل محیط واکنش ممکن است برای انجام واکنشی جدید و یا سرعت بخشیدن به واکنش قدیمی انجام پذیرد و می‌توان به وسیله آن به درجه‌ای از انتخاب - در استرئوشیمی در جهت‌گیری و قدرت واکنش‌دهندگی نسبی - که قبلاً" کنترل آن ممکن نبوده است دست یافت؛ هنوز این فقط یک آغاز است.

در این بخش ما در مورد رقابتی که بین دو مکانیسم S_N1 و S_N2 اتفاق می‌افتد بحث نمودیم. حال اجازه دهید مساله رقابت را در سطح عمیق‌تری دنبال کنیم، نه صرفاً" رقابت بین دو مکانیسم محض را بلکه رقابت بین عواملی که تعیین کننده انجام واقعی واکنش هستند این عوامل حمله نوکلئوفیلی و پراکندگی بار می‌باشند.

۳۱-۶ سولولیز، امداد نوکلئوفیلی به وسیله حلال

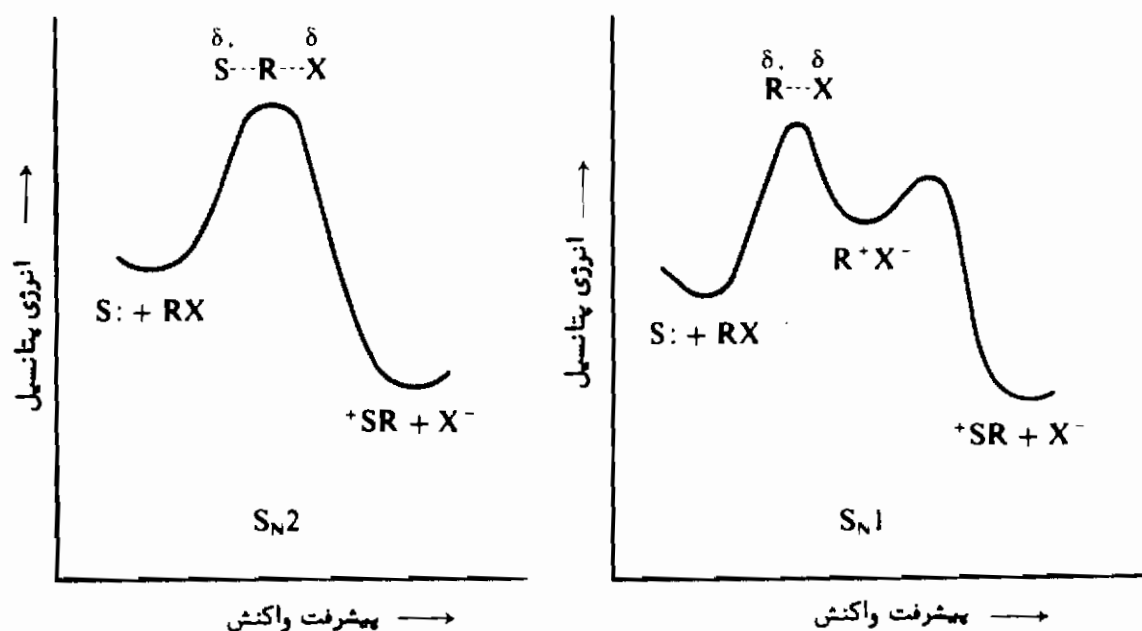
Solvolysis. Nucleophilic assistance by the solvent

قبلاً" گفتیم (بخش ۱۱-۶) که جنبه‌های مختلف جایگزینی نوکلئوفیلی آلیفاتیک به طور وسیعی در شیمی آلی مورد مطالعه قرار گرفته و بیشترین اختلاف نظر در این زمینه از شیمی آلی دیده می‌شود. یک جنبه خاص که بیشتر مطالعات و مباحثات در زمینه آن است، یک حالت خاص می‌باشد که حلال خود، نوکلئوفیل است (سولولیز)



هیچ نوکلئوفیلی قوی اضافه نشده و بنابراین برای بسیاری از سابستریتها، سولولیز در یک دسته خاص قرار می‌گیرد که ما آنرا S_N1 می‌نامیم، یعنی واکنشی که با دو یا چند مرحله پیشرفت می‌کند و در آن یک کاتیون آلی به‌عنوان واسطه تشکیل می‌گردد. طبیعت، چگونگی تشکیل و چگونگی واکنش این واسطه، در مرکز مساله قرار دارد. در مطالعه سولولیز ما واکنشهای S_N1 را مورد مطالعه قرار می‌دهیم و در بسیاری موارد همه واکنشهایی از این قبیل شامل کربوکاتیون به‌عنوان ماده واسطه هستند.

شاید بزرگترین سؤال برای پاسخ‌دادن این باشد که حلال چه نقشی را بازی می‌نماید؟ آیا حلال در اطراف کربوکاتیون و آنیون - و حالت‌گذرای که منجر به تشکیل آنها می‌شود - جمع می‌گردد و بدین ترتیب به‌هترولیز از طریق ایجاد پیوند یون - دوقطبی کمک می‌کند؟ یا از طرف دیگر یک مولکول حلال به‌عنوان نوکلئوفیل عمل کرده و کمک می‌نماید تا گروه ترک‌کننده از مولکول خارج شود (شکل ۱۳-۶ را ببینید).



شکل ۱۳-۶ تغییرات انرژی پتانسیل در طی پیشرفت واکنش، سولولیز به‌وسیله مگ‌نیمهای کلاسیک S_N2 و S_N1 شامل یک مرحله است و شامل حمله نوکلئوفیلی حلال به‌سابستریت می‌باشد که مستقیماً به‌دست می‌آید. S_N1 شامل دو (یا بیشتر) مرحله می‌باشد و حمله نوکلئوفیلی به‌وسیله حلال بر سابستریت صورت نمی‌گیرد؛ واسطه یک کربوکاتیون است.

البته این دو حد را که تشریح نمودیم مطابق با توصیف مکانیسمهای S_N1 و S_N2 است. آیا نمی‌توانیم به سادگی با مطالعه سینتیک این مساله را حل کنیم؟ آیا سرعت به غلظت نوکلئوفیلی بستگی دارد یا ندارد؟ در این جا با مساله خاصی که به وسیله سولولیز ایجاد می‌شود، روبرو می‌شویم. حلال، نوکلئوفیل بوده و غلظت حلال در طی واکنش تغییر نمی‌کند. بدون توجه به نقش ایفا شده به وسیله حلال در مرحله تعیین‌کننده سرعت، ما سینتیک درجه اول را مشاهده می‌کنیم؛ یعنی سرعت فقط بستگی به غلظت ساپستریت دارد. از این رو واکنش می‌تواند کاملاً

$$\text{سرعت} = k_{\text{obs}}[\text{RX}]$$

S_N1 باشد؛ ولیکن با توجه به سینتیک، واکنش ممکن است S_N2 باشد؛ سینتیک ممکن است شبه درجه اول بوده و ثابت سرعت مشاهده شده k_{obs} ، ممکن است در واقع ثابت سرعت واقعی ضرب در غلظت حلال باشد، یعنی $k_{\text{obs}} = k[S]$

از این رو ما نمی‌توانیم بگوییم که آیا سرعت بستگی به غلظت نوکلئوفیل دارد یا خیر. این حقیقت بدون شک بعداً قسمت اعظم توجهی است که به سولولیز معطوف می‌شود. این مشکل محض، مساله‌ی است که شیمیدان آلی با آن مواجه است ولیکن تمام مساله این نیست. در مقایسه با آنیونهایی مانند هیدروکسید، آلکوکسید یا سیانید، حلالها نوکلئوفیلهایی ضعیف هستند. در مقابل متعادل بودن عمل آنها سایر نیروها می‌توانند رقابت کنند و این رقابت ممکن است مشاهده و اندازه‌گیری شود. به عنوان مثال، نیروی اعمال شده به وسیله مهاجرت یک گروه در نوآرایی و یا با عزیمت گروه ترک‌کننده نوکلئوفیل‌های متوسط اجازه تشکیل کربوکاتیون‌ها را می‌دهد و مطالعه این ذرات همیشه جالب توجه است. واضح است که حلال در سولولیز می‌تواند امداد نوکلئوفیلی بدهد. توانایی این امداد بستگی دارد به:

(الف) قدرت نوکلئوفیلی حلال

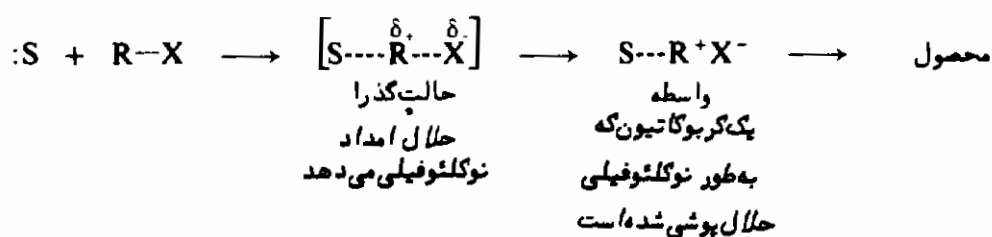
(ب) به چه میزان امداد مورد لزوم است؛ و

(ج) از نظر فضایی به چه میزان کربن در دسترس مولکول امدادگر است.

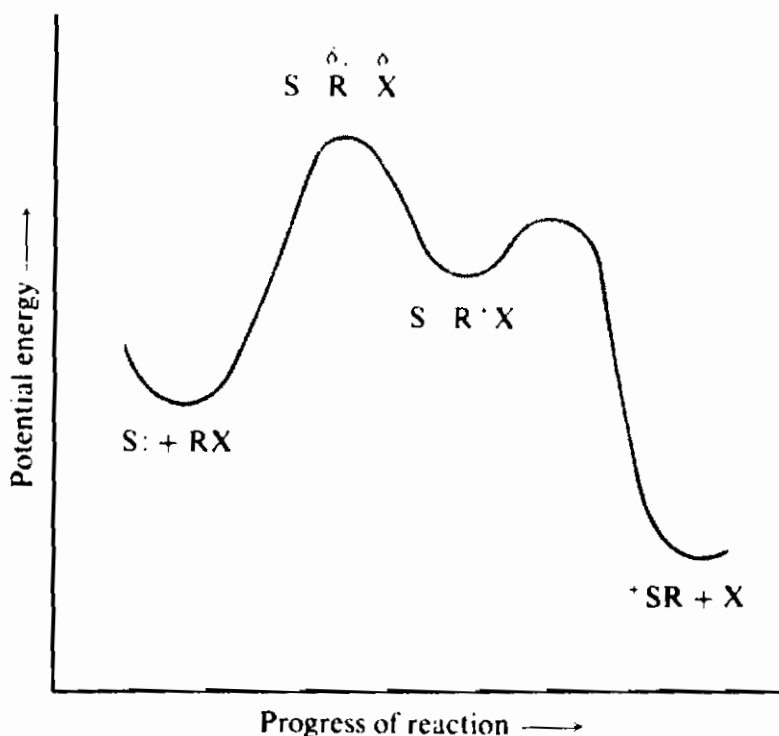
به عنوان مثال، آب، متانول و اتانول دارای خاصیت نوکلئوفیلی قوی هستند در مورد حلالهایی مثل، استیک اسید (CH_3COOH) ضعیف‌تر است و فرمیک اسید (HCOOH) بازم ضعیف‌تر است. تری‌فلوئورو استیک اسید (CF_3COOH)، تری‌فلوئور و اتیل الکل ($\text{CF}_3\text{CHOHCF}_3$)، و هگزاfluئورو ایزوپروپیل الکل ($\text{CF}_3\text{CHOHCF}_3$) بسیار ضعیفند؛ فلوئور بسیار الکترون‌گاتیو، الکترون‌ها را از اکسیژن به طرف خود می‌کشد و از این رو قدرت بازی و قدرت نوکلئوفیلی را کاهش می‌دهد.

معلوم شده است که قدرت واکنش دهندگی سابستریت‌های نوع سوم به میزان کمی به قدرت نوکلئوفیلی حلال مربوط بوده و بیشتر با قدرت یونیزه‌کنندگی آن مربوط می‌شود (بخش ۲۷-۶). تشکیل کاتیون‌های نوع سوم نسبتاً ساده بوده، احتیاج کمی به امداد نوکلئوفیلی دارد. به هر حال، ازدحام این امداد را تقلیل می‌دهد. معلوم شده است که قدرت واکنش دهندگی سابستریت‌های نوع دوم هم بستگی به قدرت نوکلئوفیلی و هم قدرت یونیزه‌کنندگی حلال دارد. تشکیل کاتیون‌های نوع دوم مشکل‌تر بوده و به امداد نوکلئوفیلی بیشتری نیاز دارد. برای بسیاری از سابستریت‌های نوع اول، واکنش احتمالاً به‌طور مستقیم S_N2 است؛ یک واکنش یک مرحله‌ای که حلال به‌صورت نوکلئوفیل عمل می‌نماید.

اجازه دهید نظرم‌ان را به سابستریت‌های آلکیل نوع دوم معطوف نمائیم. اصطلاح امداد نوکلئوفیلی یعنی چه؟ قبل از هر چیز باید گفت که با حمله از نوع S_N2 متفاوت است. این امداد منجر به تشکیل محصول نمی‌شود بلکه یک کاتیون به‌عنوان واسطه ایجاد می‌گردد. سپس می‌توان گفت که با شکل عمومی "حلال‌پوشی" اختلاف دارد؛ یک مولکول منفرد حلال دخالت دارد و نه یک مجموعه مولکول حلال به سبب استریت از عقب حمله نموده و به‌عنوان یک نوکلئوفیل کمک می‌نماید تا گروه ترک‌کننده از جلو خارج شود. در نتیجه یک کربوکاتیون با چیزی با خصوصیت زیاد کربوکاتیون تشکیل می‌گردد. حلال به‌قسمت عقب مولکول و گروه ترک‌کننده به‌قسمت جلو چسبیده است. هر کدام ممکن است از طریق همپوشانی یک لوب اوربیتال p کربن با اوربیتال خالی p کربوکاتیون کلاسیک، ایجاد پیوند نمایند. هندسه آن



مشابه حالت گذرا برای S_N2 بوده ولیکن این یک واسطه است که در سطح انرژی می‌نیم در منحنی پیشرفت واکنش قرار دارد. (شکل ۱۴-۶) را با شکل ۱۳-۶ مقایسه نمائید، چنانچه گروه ترک‌کننده یک آنیون باشد و چنانچه حلال دارای قطبیت متوسطی باشد، پیوند کاتیون و آنیون ممکن است عمدتاً الکترواستاتیکی بوده و از این رو باید درباره زوج یون صحبت نمود. این واسطه کاتیونی - یعنی کربوکاتیون حلال پوشیده شده به‌نحو نوکلئوفیلی-اکنون وارد واکنش می‌شود. همان‌طور که خواهیم دید واکنش‌های زیادی برای کربوکاتیون ممکن است. در واکنشی که این‌جا مورد نظر ماست، کربوکاتیون با مولکول حلال ترکیب شده و ایجاد یک پیوند کامل به‌محصول تبدیل می‌شود. چنانچه در زمان واکنش گروه ترک‌کننده هنوز به‌قسمت



شکل ۱۴-۶ تغییرات انرژی پتانسیل در طی پیشرفت واکنش: سولولیز به وسیله امسداد نوکلئوفیلی به وسیله حلال. واکنش شامل دو (یا بیشتر) مرحله با حمله نوکلئوفیلی به وسیله حلال بر روی سابستریت است. واسطه یک کربوکاتیون حلال پوشیده شده به نحو نوکلئوفیلی است.

جلو چسبیده باشد - و یا هنوز کاملاً باز نشده باشد - واکنش با حلال در قسمت عقب اتفاق می افتد. از طرف دیگر، اگر کاتیون به اندازه کافی دوام داشته باشد تا گروه ترک کننده با دومین مولکول حلال تعویض گردد، - یعنی یک واسطه متقارن ایجاد گردد - واکنش با احتمال برابر در جلو یا عقب اتفاق می افتد. سولولیز ممکن است با وارونگی کامل و یا وارونگی به اضافه مقدار متفاوتی از راسیمزاسیون انجام گردد.

کار جالب ساتول وینشتاین (دانشگاه کالیفرنیا، لوس آنجلس) جزئیات رفتار زوج یونها که در حالت های خاصی از سولولیز، به عنوان واسطه هستند را روشن نموده است: اینها زوج یونهای محکم (یا نزدیک) هستند که کاتیون شان که به اندازه کافی آزاد است تا با از دست دادن کنفیگوراسیون حول محوری بچرخد ولیکن هنوز به اندازه کافی محکم است که، ترکیب مجدد آنها و تبدیلتان با به ترکیب با پیوند کووالانسی یک فرآیند مطلوب باشد. زوج یونهای سست (یا جدا شده به وسیله حلال)، کاتیونی که مستعد است تا به وسیله نوکلئوفیل مورد حمله قرار گیرد. نقش واقعی ایفا شده به وسیله زوج یونها در جایگزینی نوکلئوفیلی سوز به بسیاری از تحقیقات است و شاید بیش از نقش حلال مورد بحث های داغ باشد. ولیکن بهر حال این قسمت، قسمت پیچیده های از شیمی بوده و ما در این مقطع نمی توانیم به آن وارد شویم.

کار جالب سائول وینشتاین (دانشگاه کالیفرنیا، لوس آنجلس) جزئیات رفتار زوج یونها که در حالت‌های خاصی از سولیز، به‌عنوان واسطه هستند را روشن نموده‌است. اینها زوج یونهای محکم (یا نزدیک) هستند که کاتیون‌شان به‌اندازه کافی آزاد است تا با ازدست دادن کنفیگوراسیون حول محوری به‌چرخد ولیکن هنوز به‌اندازه کافی محکم‌است که، ترکیب مجدد آنها و تبدیله‌شان با به‌ترکیب پیوند کتووالانسی یک فرآیند مطلوب باشد. زوج یونهای سست (یا جدا شده بوسیله حلال)، کاتیونی که مستعد است تا به‌وسیله نوکلئوفیل مورد حمله قرار گیرد. نقش واقعی ایفا شده بوسیله زوج یونها در جایگزینی نوکلئوفیلی سوژه بسیاری از تحقیقات است و شاید بیش از نقش حلال مورد بحث‌های داغ باشد. ولیکن به‌هرحال این قسمت، قسمت پیچیده‌ای از شیمی بوده و ما در این مقطع نمی‌توانیم به‌آن وارد شویم. پیشنهاد شده‌است که طیف پیوسته‌ای از مکانیسمها برای سولولیز وجود دارد که از واکنش کلاسیک S_N1 تا واکنش یک مرحله‌ای S_N2 گسترش دارد. در نمودارهای پیشرفت واکنش، می‌نیمم انرژی برای کربوکاتیون همان‌طور که از S_N1 دور می‌شویم به‌تدریج، کم عمق‌تر می‌شود؛ در S_N2 طرف می‌نیمم ناپدید شده و ما یک ماکزیمم منفرد داریم.

بین دو حد طیف، مکانیسمهایی که شامل میزان متفاوتی از امداد نوکلئوفیلی به‌وسیله حلال هستند، وجود دارد پاول شلایر (صفحه ۳۲۶) که تصویرش از امداد نوکلئوفیلی همانست که تشریح شد این مکانیسمها را " S_N2 (واسطه)" نامید، یعنی واکنشهای S_N2 که شامل تشکیل یک واسطه هستند.

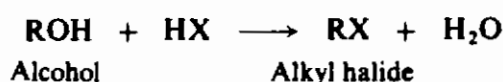
چنین مکانیسمی دارای خصوصیات هر دو مکانیسم S_N2 یک مرحله‌ای و S_N1 می‌باشد. اصطلاح شلیپربرسیمای S_N2 بودن واکنش تاکید دارد، یعنی حمله نوکلئوفیلی قسمتی از نیروی انجام واکنش را تامین می‌نماید. در این کتاب به‌هرحال ما این مکانیسم را مکانیسم S_N1 اصلاح شده در نظر می‌گیریم: یک واسطه کاتیونی ایجاد می‌گردد و این واسطه قادر به انجام همان اعمالی است که کربوکاتیون قادر است انجام دهد و پراکندگی بار مثبت در حال رشد، قسمتی از نیروی انجام واکنش را تامین می‌نماید. ما چنین واکنشی را مانند یک مکانیسم S_N1 که نوکلئوفیل از حلال کمک می‌گیرد دنبال می‌نمائیم و واسطه را به‌عنوان کربوکاتیون حلال پوشیده شده به‌نحوه نوکلئوفیلی و گاهی به‌عنوان کربوکاتیون مقید می‌شناسیم. در این مورد کاربرد اصطلاح دقیق زیاد اهمیت ندارد و مهم آنست که بتوان موضوع را درک کرد. چیزی که مهم‌است این است که ما در این‌جا عمل همان عوامل اصلی را می‌بینیم که پنجاه سال پیش به‌وسیله هیوز و اینگلد شناسایی شدند، یعنی: حمله نوکلئوفیلی که تحت تاثیر ممانعت فضایی است و پراکندگی بار که به‌وسیله استخلاف و حلال عملی می‌شود. چیزی که جدید است، افزایش در فهم این مساله است که تا چه حد این دو عامل می‌توانند مهم باشند.

باید توجه داشته باشیم که در اینجا ما حالت خاصی از سولولیز را مورد بحث قرار می‌دهیم و آنچه را که می‌گوییم بیشتر در ارتباط با سبستریت‌های آلکیل نوع دوم است. اختلاف پایداری بین طبقات مختلف کربوکاتیونها به اندازه کافی زیاد هست تا این کربوکاتیونها در برابر تعداد زیادی از واکنشها در سه گروه مجزا قرار گیرند (الف) برای سبستریت‌های نوع اول، S_N2 یک مرحله‌ای، (ب) برای سبستریت‌های نوع سوم، S_N1 با یک واسطه که تقریباً "یک کربوکاتیون (حلال پوشیده شده) ساده است، (ج) برای سبستریت‌های نوع دوم، واکنش دو مرحله‌ای شبیه S_N1 به طوری که یک واسطه کاتیونی وجود دارد ولیکن به وسیله امداد نوکلئوفیلی ایجاد شده و هنوز با نوکلئوفیل (حلال) و گروه ترک‌کننده ارتباط دارد. امداد نوکلئوفیلی یک عامل مهم در تعیین قدرت واکنش‌دهندگی نسبی بین سبستریت‌های نوع دوم و تعیین‌کننده قدرت واکنش‌دهندگی آنها در حلال‌های مختلف است. قدرت یونیزه‌کنندگی حلال نیز تعیین‌کننده است. امداد نوکلئوفیلی به اندازه پراکندگی بار که باعث می‌شود واکنش سبستریت‌های نوع سوم - بدون وجود هیچگونه امداد نوکلئوفیلی سریعتر از سبستریت‌ها نوع دوم باشد، قدرتمند نیست.

۳۲ - ۶ واکنش الکلها با هیدروژن هالیدها

Reaction of alcohols with hydrogen halides

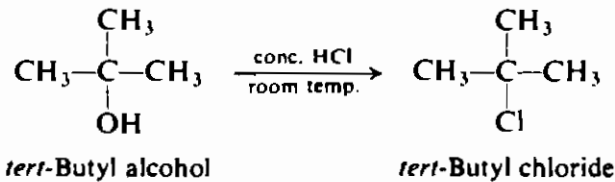
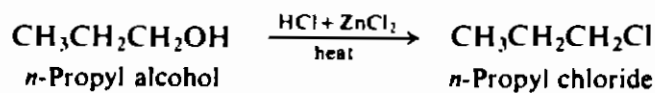
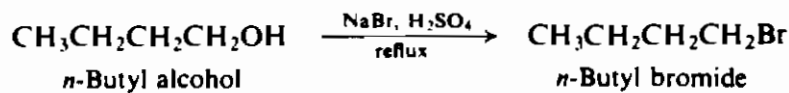
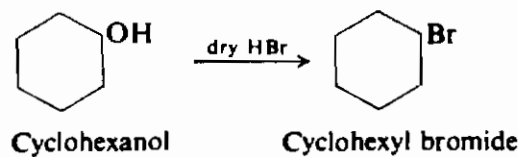
دیدیم (بخش ۹-۶) که یکی از روشهای تهیه آلکیل هالیدها، استفاده از واکنش الکلها با هیدروژن هالیدها می‌باشد. اجازه دهید به این واکنش نه به عنوان یک روش تهیه مهم بلکه به عنوان نمونه‌ای از یک واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی نگاهی دقیق‌تر بیاندازیم. با انجام این کار چیزی کاملاً جدید را خواهیم دید و آن اینکه چگونه می‌توان یک گروه ترک‌کننده ضعیف را به همان سادگی که محلولی را از بطری به داخل فلاسک می‌ریزیم به یک گروه ترک‌کننده قوی تبدیل نمود. چیزی که ما خواهیم دید مهمترین و ساده‌ترین نوع اثر کاتالیزری، شناخته شده برای یک شیمی‌دان آلی است. این اثر یک رل اساسی را در شیمی هر نوع ترکیبی چه در لوله آزمایش و چه در ارگانسم زنده ایفا می‌نماید.



الکلها به سادگی با هیدروژن هالیدها وارد واکنش شده و در نتیجه آلکیل هالیدها و آب حاصل می‌شود. واکنش با گذراندن گاز هیدروژن هالید خشک از الکل یا حرارت دادن

الکل با محلول غلیظ اسید کامل می شود. گاهی اوقات هیدروژن برومید در حضور الکل به وسیله واکنش بین سولفوریک اسید و سدیم برومید حاصل می شود.

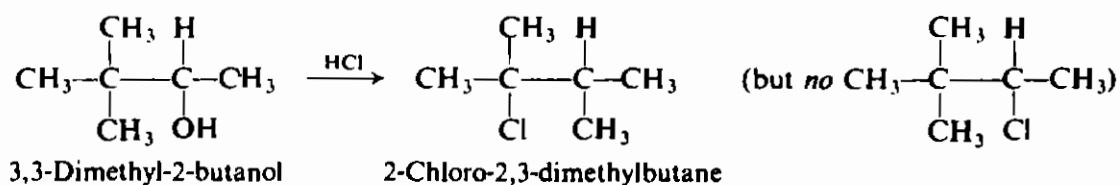
غیرفعالترین هیدروژن هالید، HCl، برای انجام واکنش با الکل های نوع اول و دوم عموماً "به حضور کلرور روی نیازمند است، از طرف دیگر بوتیل الکل نوع سوم بسیار فعال به سادگی با تکان دادن با هیدروکلریک اسید غلیظ در درجه حرارت اتاق، به کلرید تبدیل می شود. به عنوان مثال.

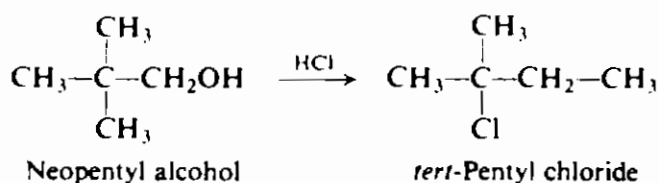


اجازه دهید حقایق شناخته شده درباره واکنش بین الکلها و هیدروژن هالیدها را ذکر نمائیم.

(الف) واکنش به وسیله اسید کاتالیز می شود. با وجود این که هیدروژن هالیدهای آبی خود اسیدهایی قوی هستند حضور یک مقدار اضافی از سولفوریک اسید ایجاد الکیل هالیدها را تسریع می نماید.

(ب) نوآرایی گروه الکیل، به جز در مورد بیشتر الکل های نوع اول، اتفاق می افتد. گروه الکیل در هالید همیشه ساختمان گروه الکیل الکل مادر را ندارد. به عنوان مثال.





می‌بینیم که هالوژن همیشه به کربنی که قبلاً "گروه هیدروکسی به آن متصل بوده است نمی‌چسبد (مثال اول)؛ حتی اسکلت کربنی نیز ممکن است با اسکلت کربنی ماده اولیه تفاوت داشته باشد (مثال دوم)

از طرف دیگر همان طور که در بالا نشان داده شده است n -پروپیل و n -بوتیل‌الکل و بیشتر الکل‌های نوع اول بدون نوآرایی با بهره خوبی به هالیدهای نوع اول تبدیل می‌شوند. (ج) ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی الکل در مقابل HX بصورت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ < \text{CH}_3$ است. قدرت واکنش‌دهندگی در این سری کم شده (این ترتیب اساس تست لوکاس است، بخش ۱۴-۱۱) در 1° از یک می‌نیمم گذشته و سپس در CH_3 مجدداً افزایش می‌یابد. حقایق ذکر شده چه مکانیسمی را برای واکنش بین الکلها و هیدروژن هالیدها پیشنهاد می‌نماید؟

کاتالیز شدن به وسیله اسید پیشنهاد می‌نماید که واکنش شامل الکل پروتونه شده ROH_2^+ است. وقوع نوآرایی پیشنهاد می‌نماید که جز در مورد الکل‌های نوع اول، کربوکاتیون به عنوان واسطه تشکیل می‌گردد. ایده ایجاد کربوکاتیون قویاً "به وسیله ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی الکلها تأیید می‌شود؛ که بجز برای متیل به موازات پایداری کربوکاتیونها می‌باشد. بر اساس این شواهد، مکانیسم زیر را می‌توان نوشت. الکل (مرحله ۱) یون هیدروژن را پذیرفته و به الکل پروتونه شده تبدیل می‌شود. این الکل پروتونه، تفکیک شده (مرحله ۲) و آب و کربوکاتیون حاصل می‌شود؛ سپس کربوکاتیون با یون هالید ترکیب شده (مرحله ۳) (نه لزوماً به هالید ایجاد شده در مرحله اول) و الکیل هالید به دست می‌آید.



$\text{S}_{\text{N}}1$:

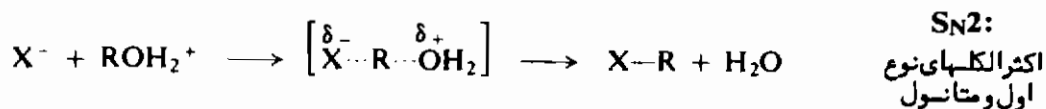


همگی بجز متانول و اکثر الکل‌های نوع اول



با نگاه کردن به مکانیسم نوشته شده، می‌توانیم تشخیص دهیم که واکنش، یک جایگزینی نوکلئوفیلی است که در آن الکل پروتونه شده به عنوان سبستریت و یون هالید به عنوان نوکلئوفیل می‌باشد. هنگامی که نوع واکنش تشخیص داده شد سایر شواهد قابل توجه هستند.

البته مجموعه معادلات نوشته شده در بالا، مکانیسم S_N1 برای جایگزینی است. الکل‌های نوع اول متحمل نوآرایی نمی‌شوند زیرا از طریق چنین مکانیسمی وارد واکنش نمی‌شوند و به جای آن از طریق مکانیسم دیگر یعنی S_N2 وارد واکنش می‌گردند.



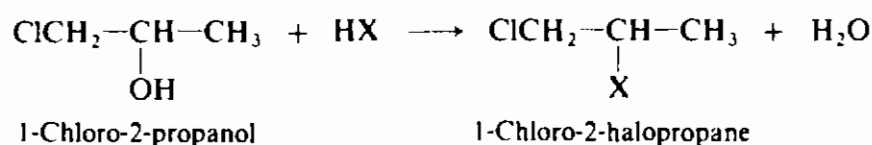
چیزی که ما در این جا می‌بینیم مثال دیگری از خصوصیات واکنش‌های جایگزینی نوکلئوفیلی است؛ یک جایجایی مولکولی در واکنش اتفاق می‌افتد که در این حالت خاص بین نوع دوم و اول می‌باشد. این جایجایی با این حقیقت تائید می‌گردد که قدرت واکنش-دهندگی در 1° از یک می‌نیم می‌گذرد و مجدداً در متیل افزایش می‌یابد اجازه دهید اتفاقاتی را که ممکن است در اینجا رخ دهد دوره‌نمایشیم و از متیل در انتهای سری شروع می‌کنیم. سبستریته متیل از همه کمتر قادر به هترولیز بوده و بیشتر مورد حمله نوکلئوفیلی قرار می‌گیرد؛ از این رو از طریق یک واکنش S_N2 کامل وارد واکنش می‌گردد. به همین ترتیب سبستریته‌های نوع اول وارد واکنش می‌شوند ولیکن به علت ممانعت فضایی بیشتر کندتر از متیل واکنش می‌دهند. سبستریته‌های نوع دوم ممانعت فضایی بیشتری را ایجاد می‌نمایند ولیکن بیشتر قادر به ایجاد کربوکاتیون هستند. برای آنها هترولیز سریعتر از حمله نوکلئوفیلی به وسیله یون هالید صورت می‌گیرد و در نتیجه در اینجا احتمالاً، با امداد نوکلئوفیلی به وسیله مکانیسم S_N1 تبدیل می‌یابد. با تعویض مکانیسم، سرعت شروع به افزایش می‌نماید. سبستریته‌های نوع سوم نیز از طریق مکانیسم S_N1 و در این حالت از نوع کلاسیک وارد واکنش می‌شوند. آنها به علت ممانعت فضایی شامل امداد نوکلئوفیلی نمی‌گردند و به هر صورت به علت ایجاد کربوکاتیون‌های پایدار نیاز کمی به آن دارند. علی‌رغم فقدان امداد نوکلئوفیلی آنها به علت پراکندگی بیشتر بار بر روی کربوکاتیون‌های اولیه، سریعتر از سبستریته‌های نوع دوم وارد واکنش می‌شوند.

تا به حال ما واکنشها را از طریق طبقه‌بندی سبستریته‌ها به صورت 1° ، 2° ، 3° مورد بحث قرار دادیم. ولیکن ما باید همیشه به خاطر داشته باشیم که طبقه‌بندی‌های از این نوع آنقدر مهم نیستند. مهم عواملی است که واقعاً دست‌اندرکارند؛ در این واکنش، ممانعت فضایی، برای حمله نوکلئوفیلی و پراکندگی بار در کربوکاتیون اولیه. این عوامل - در میان سایر چیزها منجر به روابط بین 1° ، 2° ، 3° و رقابت $S_N1 - S_N2$ می‌شوند. ولیکن این عامل بیش از این کار انجام می‌دهد. آنها قادرند سبستریته از یک طبقه را وادار نمایند تا مانند سبستریته از طبقه دیگر عمل نماید؛ به هر حال این رفتار قابل درک است اگر ما ساختمان‌های

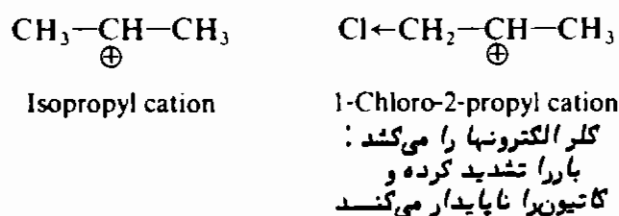
آنها را مورد بررسی قرار دهیم . اجازه دهید به دو مثال از این قبیل توجه کنیم . همان طور که در بالا نشان داده شد ، نئوپنتیل الکل علی رغم اینکه یک الکل نوع اول است ، از طریق مکانیسم کربوکاتیون و نوآرایی کامل وارد واکنش می شود . این برخلاف اصل کلی بیان شده است ولیکن می توانیم آنرا براحتی توجیه نمائیم . گرچه نئوپنتیل یک گروه نوع اول است ولیکن بسیار حجیم بوده و از این رو دیدیم که (بخش ۱۸-۶) سابستریت نئوپنتیل به کندی وارد واکنشهای S_N2 می شود . در اینجا تشکیل کاتیون نئوپنتیل نیز به آهستگی صورت می گیرد ولیکن به هر حال در مقایسه با واکنش دو مولکولی سریعتر است .

شاید نوآرایی با از دست رفتن OH⁺ها هنگ باشد ، بنابراین کاتیون بسیار پایدار پنتیل نوع سوم محصول هترولیز اولیه است . ما این احتمال را قبلاً ذکر نموده و دوباره در بخش ۲۲-۱۶ به آن بر می گردیم . بهر حال نقطه نظر همان است : واکنش دو-مولکولی به وسیله مانع فضایی به میزانی کند می شود که واکنش یک مولکولی می تواند بطور موفقیت آمیزی رقابت کند .

دومین مثال شامل ۱- کلرو-۲- پروپانول است ، گرچه از نظر تکنیکی یک الکل نوع دوم است ولیکن با هیدروژن هالید به طور غیر معمولی کند عمل کرده و سرعت واکنش مانند سرعت یک الکل نوع اول است . این بار ما با مانع فضایی مواجه نیستیم ولیکن با یک اثر قطبی روبرو می باشیم .

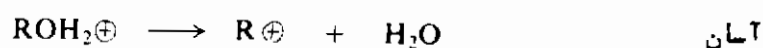


دیدیم که سرعت واکنش S_N1 (بخش ۲۵-۶) بستگی به پایداری کربوکاتیون ایجاد شده دارد . اجازه دهید کاتیون ۱- کلرو-۲- پروپیل را با یک کربوکاتیون ساده نوع دوم مثل کاتیون ایزوپروپیل مقایسه نماییم . کلرالکترون گاتیو اثر القایی الکترون کشندگی دارد . همان طور که دیده ایم (بخش ۲۴-۶) ، این مساله باعث تشدید بار مثبت بر روی اتم کربن با کمبود الکترونی می گردد و کربوکاتیون را ناپایدار می سازد .



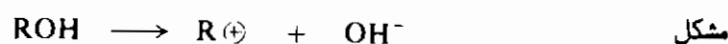
همین الکترون گشندگی باعث ناپایداری کاتیون اولیه در حالت گذرا می‌شود و در نتیجه E_{act} را افزایش داده و سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

حال اجازه دهید به مهم‌ترین سیمای واکنش بین الکل و هیدروژن هالیدها یعنی، کاتالیز شدن به وسیله اسید برگردیم. اسید چه عملی را انجام می‌دهد؟ در حله اول اسید الکل را تبدیل به الکل پروتونه شده می‌نماید، که سابستریت واقعی برای انجام جایگزینی است. در غیاب اسید، جایگزینی با یکی از دو مکانیسم منجر به حذف یون هیدروکسید می‌شود این یون قویاً بازی بوده و در نتیجه گروه ترک‌کننده ضعیفی می‌باشد. از طرف دیگر انجام جایگزینی بر روی الکل پروتونه شده که به عنوان سابستریت عمل می‌کند. منجر به حذف آب می‌گردد. آب بازی ضعیف بوده و گروه ترک‌کننده خوبی می‌باشد. پروتونه شدن الکل شامل تعادل ساده اسید و باز است که به سرعت بر اثر مخلوط نمودن واکنشگرها اتفاق می‌افتد.



باز ضعیف:

گروه ترک‌کننده خوب



باز قوی:

گروه ترک‌کننده ضعیف

این عمل باعث تبدیل یک گروه ترک‌کننده ضعیف به یک گروه ترک‌کننده خوب شده و واکنش اتفاق می‌افتد. شواهد نشان می‌دهند که جدایش یون هیدروکسید از الکل هرگز اتفاق نمی‌افتد؛ واکنشهایی که شامل انفصال پیوند C—O در یک الکل هستند به نظر می‌رسد که همیشه محتاج یک کاتالیزر اسیدی باشد. کاتالیزر اسیدی به قصد تبدیل الکل به الکل پروتونه شده به کار می‌رود.

الکها مانند آلکیل هالیدها وارد واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی از طریق مکانیسمهای S_N1 و S_N2 می‌شوند. ولیکن الکها بیشتر تمایل به انجام واکنش از طریق مکانیسم یک مولکولی دارند می‌توانیم به طور کلی ببینیم که چرا چنین است. برای این یک الکل متحمل واکنش جایگزینی شود باید پروتونه گردد و از این رو یک محیط اسیدی لازم دارد. دیدیم که یک واکنش S_N2 بهتر با یک نوکلئوفیل قوی انجام میشود و آن چیزی است که در واکنشهای آلکیل هالیدها بسیار منطقی است. ولیکن ما نمی‌توانیم در یک محیط اسیدی که برای پروتونه شدن الکل لازم است یک نوکلئوفیل قوی یک باز قوی داشته باشیم؛ هر باز قویتر از الکل خود بهتر از الکل پروتونه می‌شود. از اینرو الکها به علت محدود بودن به واکنش با واکنشگرهای بازی ضعیف و نوکلئوفیلی ضعیف از طریق مکانیسم کربوکاتیون واکنش می‌دهند.

در اولین پاراگراف این بخش از پروتونه شدن به عنوان مهمترین و ساده ترین اثر کاتالیزوری در شیمی آلی یاد شد. در حضور اسید تعداد زیادی از اتمهای مختلف موجود در ترکیبات آلی نظیر اکسیژن، نیتروژن، سولفور یا حتی کربن به میزان زیادی پروتونه می شوند و همان طور که در هر فصل این کتاب خواهیم دید، پروتونه شدن، اثرات قوی بر بسیاری از انواع واکنشهای ترکیبات موجود در هر خانواده اعمال می نماید.

مساله ۱۶ - ۶ به علت تعادل زیاد کاتیون نتوپنتیل به نوآرایی، نتوپنتیل کلرید را نمی توان از الکل مربوطه سنتز نمود. چگونه می توان ترکیب مذکور را تهیه کرد؟

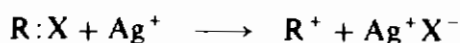
مساله ۱۷ - ۶ (a) مراحل واکنش یک الکل با HCl را با مکانیسم S_N1 بنویسید. (b) مرحله تعیین کننده سرعت کدام است؟ (c) سرعت واکنش بستگی به غلظت کدام ماده دارد؟ (d) غلظت این ماده به نوبه خود بستگی به غلظت کدام ماده دارد؟ (e) آیا سرعت فقط بستگی به [ROH] دارد؟ آیا واکنش S_N1 همیشه از سینتیک درجه اول پیروی می کند؟

۳۳ - ۶ آنالیز آلکیل هالیدها

آلکیل هالیدهای ساده به تست های معمول شناسایی آلکانها جواب می دهند. در سولفوریک اسید سرد و غلیظ غیر محلولند؛ با برم در کربن تتراکلرید، محلول آبی سدیم پرمنگنات، و کرمیک انیدرید واکنش نمی دهند. به هر حال آنها به وسیله تجزیه کیفی (بخش ۲۶-۲) که حضور هالوژن را نشان می دهد از آلکانها قابل تمیزند.

در بسیاری از موارد، حضور هالوژن بدون ذوب قلیایی و اکسیداسیون شونیکر مشخص می شود. ماده مجهول چند دقیقه با نیترات نقره الکی (الکل واکنشگرهای یونی و آلی را حل می نماید) گرم می شود؛ حضور هالوژن به وسیله تشکیل رسوب غیر محلول در نیتریک اسید رقیق مشخص می گردد.

تقریباً در همه واکنشها هالیدهای آلی با نیترات نقره الکی، فعالیت به ترتیب $RI > RBr > RCl$ است. برای یک هالوژن مفروض فعالیت به ترتیب $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ کاهش می یابد، این ترتیب منطبق بر تشکیل کربوکاتیون است. همان طور که خواهیم دید، هالیدهای آلیلی (بخش ۱۳-۹) و هالیدهای بنزیلی (بخش ۱۸-۱۶) بسیار فعالند. سایر شواهد (استرئو شیمی و نوآرایی) پیشنهاد می نماید که این واکنش از نوع S_N1 است. معلوم شده است که یون نقره با کشیدن هالید از گروه الکیل سرعت واکنش را زیاد می کند.



وینیل و آریل هالیدها واکنشی انجام نمی‌دهند، بخشهای ۱۸-۹ و ۵-۲۵). همان‌طور که قبلاً ذکر شد (بخش ۳-۶) آلکیل هالیدهای استخلاف شده متحمل واکنشهایی می‌شوند که خاص گروههای عاملی‌شان می‌باشند. (آنالیز آلکیل هالیدها به وسیله طیف سنجی در فصل ۱۷ مورد بحث قرار خواهد گرفت).

مسائل

۱- فرمولهای ساختمانی ترکیبات زیر را بنویسید

- (a) ۳-متیل-۲-پنتانول (e) پتاسیم اتوکسید
 (b) ۲-برمو-۱-پروپانول (f) سیس-۴-متیل سیکلوهگزانول
 (c) ۳،۲،۱-پروپان تریول (g) ۲،۲،۲-تری فلوئورو اتانول
 (d) ترانس-۲-کلرو-۱-متیل سیکلوپنتان (h) بوتیل توسیلات نوع سوم

۲- فرمولهای ترکیبات زیر را رسم نمود و نام آیوپاک آنها را بنویسید.

- (a) FCH_2CH_2OH (d) $CH_3CHClCHOHCH_3$
 (b) $(CH_3)_3COH$ (e) $HOCH_2CH_2CH_2OH$
 (c) $CH_3CHOHCH(CH_3)_2$ (f) $(CH_3)_2CBrCH_2CH_2OH$

۳- معادلاتی برای تهیه n -پروپیل یدید از ترکیبات زیر را بنویسید.

- (a) n -پروپیل الکل (b) n -پروپیل برومید (c) n -پروپیل توسیلات

۴- ساختمان و نام ترکیبات اصلی قابل انتظار از واکنش (اگر واکنش انجام می‌شود)

n -بوتیل برومید را با واکنشگرهای زیر بنویسید.

- (a) $NaOH(aq)$ (f) product (e) + D_2O
 (b) cold conc. H_2SO_4 (g) dilute neutral $KMnO_4$
 (c) Zn, H^+ (h) NaI in acetone
 (d) Li , then CuI , ethyl bromide (i) Br_2/CCl_4
 (e) Mg , ether (j) tosyl chloride

۵- با مراجعه به لیست صفحه ۲۸۳ (درموقع لزوم) ساختمانهای محصولات آلی اصلی قابل انتظار از واکنش n - بوتیل برومید با واکنشگرهای زیر را بنویسید .

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| (a) NH_3 | (d) NaOC_2H_5 |
| (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | (e) CH_3COOAg |
| (c) NaCN | (f) NaSCH_3 |

۶- واکنشگرهای آلی یا معدنی لازم برای تبدیل n -بوتیل برومید را به ترکیبات زیر بنویسید .

- (a) n -بوتیل یدید
 (b) n - بوتیل کلرید
 (c) n - بوتیل متیل اتر ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)
 (d) n - بوتیل الکل
 (e) پنتان نیتریل ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)
 (f) n - بوتیل آمین ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)
 (g) n - بوتیل منیزیم برومید
 (h) -لیتیم دی- n - بوتیل مس

۷- ترکیبات هر مجموعه را برحسب قدرت واکنش دهنده در جایگزینی $\text{S}_{\text{N}}2$ مرتب نمائید .

- (a) ۲-برمو-۲-متیل بوتان ؛ ۱-برموپنتان و ۲-برموپنتان
 (b) ۱-برمو-۳-متیل بوتان ؛ ۲-برمو-۲-متیل بوتان و ۳-برمو-۲-متیل بوتان
 (c) ۱-برمو-۱-برموپنتان ؛ ۱-برمو-۲-دی متیل پروپان ؛ ۱-برمو-۲-متیل بوتان و ۱-برمو-۳-متیل بوتان
 (d) -برمو سیکلوهگزان و ۱-برمو-۱-متیل سیکلوهگزان ، (برمو-متیل) سیکلوهگزان .

۸- ترکیبات هر مجموعه را برحسب قدرت واکنش دهنده در جایگزینی $\text{S}_{\text{N}}1$ مرتب نمائید .

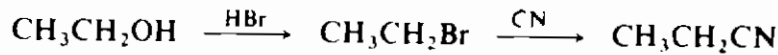
- (a) ترکیبات مساله γ a
 (b) ترکیبات مساله γ b
 (c) ترکیبات مساله γ c

۹- واکنش بین یک الکیل هالید و NaOH را در مخلوطی از آب و اتانول به عنوان مثالی در نظر بگیرید . در جدولی یک ستون را برای $\text{S}_{\text{N}}2$ و ستون دیگری را برای $\text{S}_{\text{N}}1$ در نظر گرفته ، دو مکانیسم را با توجه به موارد زیر مقایسه نمائید .

- (a) استرئوشیمی
 (b) درجه سینتیکی
 (c) انجام نوآرایی
 (d) سرعت‌های نسبی برای CH_3X ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ ، $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{X}$ و $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{X}$.
 (e) سرعت‌های نسبی برای RCl ، RBr و RI
 (f) اثر افزایش درجه حرارت بر سرعت
 (g) اثر دوبرابر نمودن $[\text{RX}]$ بر سرعت
 (h) اثر دوبرابر نمودن $[\text{OH}^-]$ بر سرعت
 (i) اثر افزایش Q مقدار آب در حلال بر سرعت
 (j) اثر افزایش مقدار الکل در حلال بر سرعت
- ۱۰- پنتیل الکلهای ایزومری مساله (a) ۲-۶ ، صفحه ۲۷۲ را براساس ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی در مقابل HBr مایی مرتب نمائید . (توجه : ممکن است لازم باشد تا آنها را در گروههایی با قدرت واکنش‌دهندگی مشابه قرار دهید) .
- ۱۱- این حقیقت که ۲- پنتانول یا ۳- پنتانول با HCl وارد واکنش شده و هردو ،
 ۲- کلروپنتان و ۳- کلروپنتان را می‌دهند . توجیه کنید .
- ۱۲- با شروع از (R) - بوتیل الکل نوع دوم و استفاده از هر واکنشگر غیرفعال نوری کلیه ، مراحل سنتز ترکیبات زیر را نشان دهید .
- (a) (R) - بوتیل نوع دوم اتیل اتر $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5)$
 (b) (S) - بوتیل نوع دوم - اتیل اتر
- ۱۳- بوتیل الکل نوع دوم فعال نوری ، قدرت واکنش‌دهندگی خود را به‌طور نامحدودی در اثر تماس با باز مایی حفظ می‌کند ، ولیکن به‌وسیله سولفوریک اسید رقیق به‌سرعت به بوتیل الکل نوع دوم غیرفعال نوری (راسمیک) تبدیل می‌شود . چگونه این حقایق را توجیه می‌کنید؟ مکانیسم یا مکانیسمهای جامعی برای راسمیزاسیون به‌وسیله اسید رقیق پیشنهاد کنید .

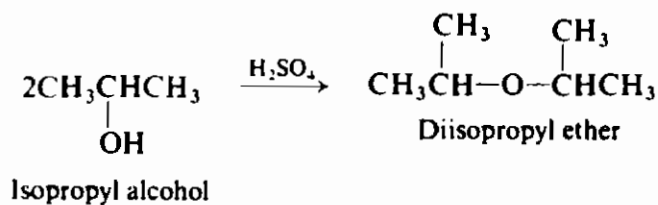
در باره سنتز

هر سنتزی باید به‌طور قابل قبولی ، محصولی خالص با بهره‌ای خوب ایجاد نماید . لازم است تا هر معادله کامل موازنه شود . ساختمان ترکیبات آلی را به‌سادگی رسم کرده و بر روی فلش واکنشگرهای لازم و هر شرایط واکنش را بنویسید . به‌عنوان مثال :



در این مرحله ممکن است از شما خواسته شود تا ترکیب ویژه‌ای را که به سادگی قابل خریدن است، بسازید، یا بهتر باشد تا به روش دیگری ساخته شود. به عنوان مثال سنتز پروپان در مساله ۱۷. ولیکن اگر شما بتوانید راهی برای ساختن پروپان از نرمال - پروپیل الکل پیدا کنید، در صورت نیاز، شما خواهید دانست که چگونه یک آلکان پیچیده را از الکل پیچیده می‌توان ساخت و در واقع چگونه یک گروه -OH را می‌توان در هر ترکیبی که با آن برخورد می‌نمایید با H- جایگزین نمود. به علاوه جمع بندی مطالبی را که درباره چندین نوع مختلف از ترکیب یاد گرفتید. تمرین می‌کنید.

۱۴ - هنگامی که ایزوپروپیل الکل در حضور H_2SO_4 حرارت داده شود، دی‌ایزوپروپیل اتر (i-Pr₂O) حاصل می‌شود.

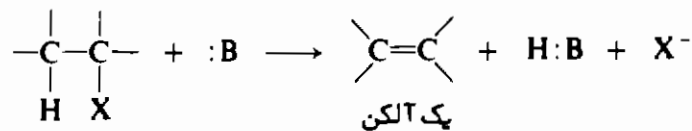


(a) به کدام دسته از واکنشها تعلق دارد؟

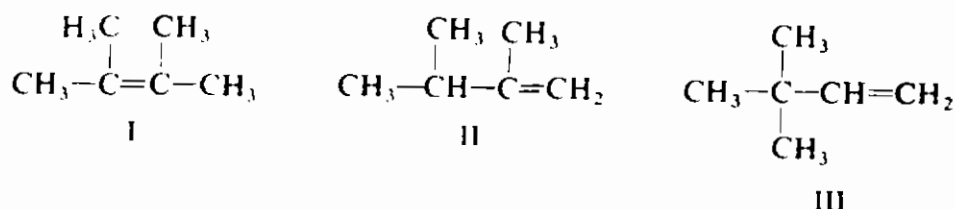
(b) همه مراحل مکانیسم با مکانیسمهای احتمالی را بنویسید

۱۵ - مهمترین راه برای ساختن آلکنها (فصل ۷) از طریق حذف -۱، ۲ به وسیله باز

است:



(a) هنگامی که ۳-برمو-۲، ۲-دی‌متیل بوتان با محلول رقیق $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ در $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ یا فقط با $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ حرارت داده شود، واکنش از طریق سینتیک درجه اول پیش می‌رود و با همراه با استخلاف حذف بنزن صورت می‌گیرد. والکنهای I و II ایجاد می‌گردند. ایجاد این آلکنهای خاص چه پیشنهاد می‌کنند؟ مکانیسم احتمالی واکنش را که سبب تشکیل آنها شده است، پیشنهاد کنید.



(b) هنگامی که با هالید مشابه اجازه انجام واکنش با محلول غلیظ $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ در $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ داده شود واکنش از طریق سینتیک درجه دوم به پیش می‌رود. دوباره حذف همراه با استخلاف است، این بار نه آلکن I و II ایجاد شده بلکه آلکن III هم به دست می‌آید. مکانیسم با مکانیسمهای احتمالی حذف را که در این شرایط اتفاق می‌افتد، پیشنهاد کنید.

(c) چگونه تغییر مکانیسم بین (a) و (b) را توجیه می‌کنید؟

(d) چه محصول یا محصولات استخلافی را در هر حالت انتظار دارید؟

۱۶ - مایعی با نقطه جوش $39-41^\circ$ در آب، اسیدها یا بازهای رقیق یا H_2SO_4 غلیظ غیر محلول می‌باشد. با Br_2/CCl_4 یا KMnO_4 رقیق وارد واکنش نمی‌شود. ذوب قلیایی بر روی آن انجام گردید و محلول حاصل صاف شده، بوسیله نیتریک اسید اسیدی شده و جوشانده شد. در اثر افزایش AgNO_3 رسوب ایجاد گردید.

(a) بر اساس جدول ۱-۶ چه ترکیب با ترکیباتی ممکن است باشد.

(b) چند میلی‌لیتر CCl_4 به‌قسمتی از محلول اسیدی شده حاصل از ذوب اضافه شده و مخلوط با آب کلر تکان داده می‌شود. یک رنگ بنفش در لایه CCl_4 ظاهر می‌گردد. چه ترکیب یا ترکیباتی از (a) هنوز احتمال وجود دارند؟ (c) چگونه به سایر احتمالات در (b) جواب داده‌اند؟

۱۷ - همه مراحل تبدیل n -پروپیل الکل به هر کدام از ترکیبات زیر را تشریح کنید.

در دستورالعمل عمومی در باره سنتز در کادر صفحه ۳۶۵ را ببینید.

(a) n - پروپیل برومید

(b) n - پروپیل یدید

(c) سدیم - n - پروپوکسید

(d) بوتان نیتریل ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)

(e) n - پروپیل آمین ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

(f) دی - n - پروپیل آمین ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$)

(g) دی - n - پروپیل اتر ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$)

(h) پروپان

(i) پروپان $d-1$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D}$)(j) n - هگزان

۱۸ - با شروع از الکلها با چهار کربن یا کمتر و با استفاده از هر حلال یا واکنشگر مورد

لزوم یک سنتز ممکن برای هر یک از ترکیبات زیر بنویسید .

(a) ۲- کلروپروپان

(b) اتیل توسیلات

(c) پتاسیم بوتوکسید نوع سوم

(d) پروپان نیتریل ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$)

(e) ایزوبوتان

(f) n - پروپیل اتیل اتر ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)(g) بوتان $d-2$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHDCH}_3$)

(h) ۳- متیل هگزان

آلکنا I. ساختمان و تهیه

حذف

Unsaturated hydrocarbons

۱-۲ هیدروکربنهای غیر اشباعی

در بحث مان راجع به آلکانها ، ما بطور خلاصه خانواده دیگری از هیدروکربنها را ذکر نمودیم ، آلکنا ، که به ازاء کربنها دارای هیدروژن کمتری از آلکانها بوده می توانند با اضافه نمودن هیدروژن ، به آلکانها تبدیل گردند . همانطور که تشریح شد ، در فرآیند کراکینگ آلکانها با از دست دادن هیدروژن تبدیل به آلکن می شوند .

از آنجا که آلکانها دارای مقدار هیدروژن کمتری از میزان ماکزیم هستند ، به هیدروکربنهای غیر اشباعی موسومند . این غیر اشباعی بودن مطلوب واکنشگرهایی غیر از هیدروژن بوده به آلکانها خصوصیات شیمیایی ویژه ای می بخشد .

۲-۲ ساختمان اتیلن . پیوند دوگانه کربن - کربن

Structure of ethylene. The carbon-carbon double bond

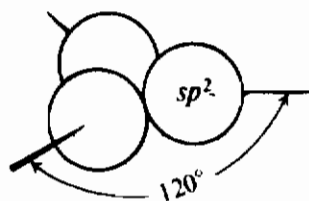
ساده ترین عضو خانواده آلکن ، اتیلن ، C_2H_4 است ، با توجه به سهولت تبدیل اتیلن به اتان ما می توانیم بطور منطقی شباهت های ساختمانی معینی را برای این دو ترکیب انتظار داشته باشیم .

برای شروع ، اتمهای کربن را به وسیله پیوند کووالانسی بیکدیگر متصل می نمایم و سپس دو اتم هیدروژن را به هر کربن وصل می کنیم . در این مرحله متوجه می شویم که هر اتم کربن بجای هشت الکترون مورد لزوم در لایه ظرفیت فقط دارای شش الکترون است و از این رو همه ملکول همیک جفت الکترون اضافی برای خنثی بودن نیازمند است ، ما می توانیم این

دو مساله را با توجه به این که اتمهای کربن می‌توانند دو زوج الکترون در اشتراک داشته باشند، حل کنیم. برای تشریح این اشتراک دو زوج الکترون، می‌گوئیم که اتمهای کربن به وسیله یک پیوند دوگانه بیکدیگر متصلند. پیوند دوگانه کربن - کربن سیمای مشخصه ساختمان یک آلکن است.

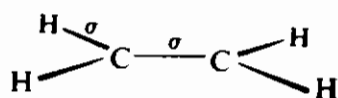


مکانیک کوانتومی جزئیات بیشتری را درباره اتیلن و پیوند دوگانه کربن - کربن روشن می‌نماید. برای ایجاد پیوند با سه‌اتم دیگر، کربن از اوربیتالهای هیبریدی sp^2 استفاده می‌کند که از مخلوط شدن یک اوربیتال S و دو اوربیتال P ایجاد می‌شوند. همانطور که دیده‌ایم (بخش ۱۰-۱) اوربیتالهای sp^2 در یک سطح قرار می‌گیرند و در اینجا اوربیتالهای sp^2 مربوط به کربن هستند و به سوی گوشه‌های یک مثلث متساوی‌الاضلاع کشیده می‌شوند؛ زاویه بین هر زوج اوربیتال 120° درجه است. این آرایش سه‌گوش (شکل ۱-۷) اجازه می‌دهد تا اوربیتالهای هیبریدی در دورترین فاصله ممکن قرار گیرند. همان‌طور که دفع متقابل بین اوربیتالها چهار پیوند چهاروجهی ایجاد می‌نماید، در اینجا نیز پیوند سه‌گوش شکل می‌گیرد.



شکل ۱-۷ اوربیتالهای اتمی: اوربیتالهای هیبریدی sp^2 ، محورها به طرف گوشه‌های یک مثلث متساوی‌الاضلاع جهت‌گیری کرده‌اند.

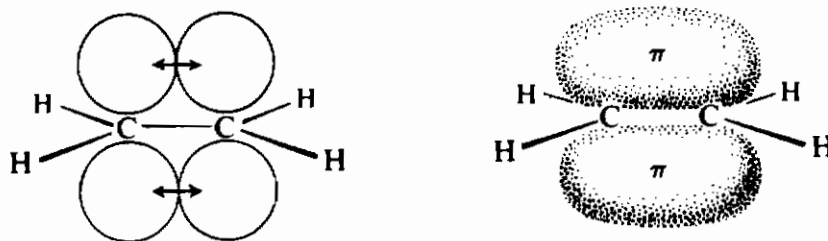
اگر ما دو کربن و چهار هیدروژن اتیلن را بنحوی مرتب نمائیم تا اوربیتالها اجازه حداکثر همپوشانی را داشته باشند، ساختمان نشان داده شده در شکل ۲-۷ به دست می‌آید.



شکل ۲-۷ مولکول اتیلن: فقط پیوندهای σ نشان داده شده‌اند.

اتم کربن در مرکز یک مثلث قرار گرفته و در گوشه‌ها دو اتم هیدروژن و یک اتم کربن دیگر قرار می‌گیرند. زاویه همه پیوندها ۱۲۰ درجه است. گرچه این پیوندها بنحوی متفاوت در اطراف هسته کربن قرار دارند ولیکن بطور منفرد بسیار شبیه به پیوندها در اتان هستند، یعنی در حول خطی که هسته‌ها را بیکدیگر متصل می‌کند دارای تقارنی استوانه‌ای بوده و با همان علامت نشان داده می‌شود؛ پیوند σ (پیوند سیگما)

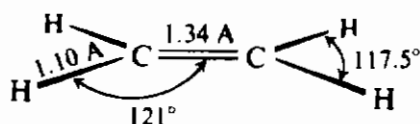
به هر حال هنوز مولکول کامل نیست، در تشکیل اوربیتالهای sp^2 هر اتم کربن فقط دو اوربیتال از سه اوربیتال p خود را بکار گرفته است، اوربیتال p باقیمانده شامل دو لوب مساوی در بالا و دیگری در پایین صفحه سه اوربیتال sp^2 است، (شکل ۳-۷)؛ این اوربیتال به وسیله یک الکترون فرد اشغال می‌شود. چنانچه اوربیتال p یک اتم کربن با اوربیتال p اتم کربن دیگر همپوشانی نماید الکترون زوج شده و یک پیوند اضافی ایجاد می‌شود.



شکل ۳-۷ مولکول اتیلن؛ پیوند دوگانه کربن-کربن همپوشانی اوربیتالهای p پیوند π را بوجود می‌آورد، ابر π در بالا و پایین صفحه

به علت این که این پیوند از همپوشانی اوربیتالهای p ایجاد شده است و برای تمیز دادن آن از پیوندهای با شکل مختلف σ ، این پیوند π (پیوند پی) خوانده می‌شود. این پیوند شامل دو قسمت است، یک ابر الکترونی در بالای صفحه اتمها دارد و ابر الکترونی دیگر در پایین صفحه اتمها قرار می‌گیرد. به علت همپوشانی کمتر، پیوند پی ضعیفتر از پیوند سیگمای کربن-کربن است. همان طور که در شکل ۳-۷ ملاحظه می‌شود، این همپوشانی فقط وقتی اتفاق می‌افتد که شش اتم در یک صفحه قرار گیرند، بنابراین اتیلن یک مولکول مسطح است. از این رو یک "پیوند دوگانه" کربن-کربن از یک پیوند قوی سیگما و یک پیوند ضعیف پی ساخته می‌شود. انرژی کل پیوند ۱۶۳ کیلوکالری بیشتر از انرژی پیوند ساده کربن-کربن در اتان (۸۸ کیلوکالری) است. به علت این که اتمهای کربن بطور فشرده تری نسبت بهم قرار گرفته‌اند، فاصله $C-C$ در اتیلن کمتر از فاصله $C-C$ در اتان است. یعنی می‌توان گفت که پیوند دوگانه کربن-کربن کوتاهتر از پیوند ساده کربن-کربن است.

تخمین زده شده است که قدرت پیوند σ در اتیلن ۹۵ کیلوکالری قوی‌تر از پیوند σ در اتان باشد. زیرا پیوند اول از همپوشانی اوربیتالهای sp^2 (بخش ۴-۷) ایجاد می‌گردد. برای این اساس می‌توانیم تخمین بزنیم که قدرت پیوند π ۵۱ کیلوکالری باشد. ساختمان مکانیک کوانتومی اتیلن بوسیله مشاهدات مستقیم تأیید شده است. پراش الکترونی و مطالعات طیف‌سنجی نشان می‌دهد که اتیلن (شکل ۴-۷) مولکولی است مسطح و زاویه بین پیوندها بسیار نزدیک به 120° درجه می‌باشد. فاصله C—C برابر $1/34$ آنگسترم و در مقایسه فاصله C—C در اتان $1/53$ آنگسترم است.



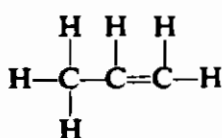
شکل ۴-۷ مولکول اتیلن، شکل و اندازه

علاوه بر اندازه‌گیریهای مستقیم، ما بزودی خواهیم دید که دو سیمای مهم شیمی آلکنها با تصویر مکانیک کوانتومی پیوند دوگانه مطابقت داشته و با توجه به آن بهترین وجهی قابل درکند. اینها عبارتند از: (الف) نظریه مانع چرخش، و پدیده همراه آن ایزومری هندسی (بخش ۶-۷) (ب) نوع قدرت واکنش‌دهندگی خاص پیوند دوگانه کربن-کربن (بخش ۲-۸)

Propylene

۳-۷ پروپیلن

عضو بعدی خانواده آلکن، پروپیلن، C_3H_6 است. با توجه به شباهت زیاد آن به اتیلن، منطقی به نظر می‌رسد که تصور شود این ترکیب نیز حاوی پیوند دوگانه کربن-کربن باشد. با شروع از دو کربن متصل بوسیله پیوند دوگانه و اتصال آنها با سایر اتمها مطابق با قانون یک پیوند بازا، هر هیدروژن و چهار پیوند بازا، هر کربن، به ساختمان زیر می‌رسیم.



پروپیلن

Hybridization and orbital size

۴ - ۷ هیبریداسیون و اندازه اوربیتال

پیوند دوگانه کربن - کربن در آلکنها کوتاهتر از پیوند ساده کربن - کربن در آلکانها است، زیرا چهار الکترون محکمتر از دو الکترون متصل می‌شوند. ولی علاوه بر آن، بعضی از پیوندهای خاص در آلکنها بطور قابل ملاحظه‌ای کوتاهتر از پیوندهای معادل خود در آلکانها هستند؛ به عنوان مثال طول پیوند C-H در اتیلن $1/103$ انگسترم و طول همین پیوند در اتان $1/112$ انگسترم است. برای توجیه این مساله و سایر اختلافات در طول پیوند ما باید اختلاف در هیبریداسیون کربن را مورد بررسی قرار دهیم.

پیوندهای هیدروژن - کربن در اتیلن مانند پیوندهای اتان، پیوندهایی ساده هستند ولیکن آنها از همپوشانی اوربیتالهای sp^2 کربن بجای اوربیتالهای sp^3 در اتان ایجاد شده‌اند. حال با مقایسه با یک اوربیتال sp^3 . یک اوربیتال sp^2 دارای خصوصیات P کمتر و s بیشتر است. یک اوربیتال P تا اندازه‌ای از هسته فاصله دارد، درحالیکه اوربیتال s از طرف دیگر در نزدیکی هسته قرار می‌گیرد. همان طوری که خصوصیت s اوربیتال هیبریدی افزایش می‌یابد، اندازه موثر اوربیتال کاهش یافته و همراه با آن طول پیوند اتم دوم کاهش می‌یابد. اندازه موثر اوربیتال کاهش یافته و همراه با آن طول پیوند اتم دوم کاهش می‌یابد. بنابراین یک پیوند کربن - هیدروژن sp^2-s کوتاهتر از پیوند - کربن هیدروژن sp^3-s است.

بنزن که در بسیاری جهات مولکولی متفاوت از اتیلن است (بخش ۸-۱۴) نیز دارای پیوندهای کربن - هیدروژن sp^2-s می‌باشد؛ طول پیوند C-H در آن $1/105$ انگسترم، تقریباً برابر طول همان پیوند در اتیلن است. استیلن (بخش ۸-۱۳) حاوی کربن هیبریدی sp می‌باشد و چون در آن خصلت s اوربیتالها افزایش یافته، باید پیوندهایی حتی کوتاهتر از اتیلن داشته باشد. این پیش‌بینی صحیح بوده و طول پیوند $sp-s$ فقط $1/079$ انگسترم می‌باشد.

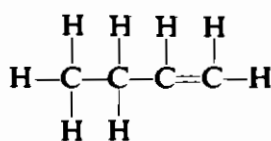
با بررسی هیبریداسیون و اندازه اوربیتال انتظار می‌رود که طول پیوند sp^2-sp^3 کوتاهتر از طول پیوند sp^3-sp^3 باشد. در تائید آن، طول پیوند ساده کربن - کربن در پروپیلن $1/051$ انگسترم و طول پیوند کربن - کربن در اتان $1/054$ انگسترم است. پیوند ساده کربن - کربن $sp-sp^3$ در متیل استیلن (بخش ۲۴-۹) $1/0459$ انگسترم است که حتی کوتاهتر می‌باشد. این اختلاف در طول پیوندهای ساده کربن - کربن بزرگتر از اختلاف موجود بین طول پیوندهای کربن - هیدروژن مربوطه است، بهر حال علاوه بر هیبریداسیون عامل دیگری (بخش ۲۳-۹) ممکن است دست‌اندر کار باشد.

بررسی هیبریداسیون و اندازه اوربیتال به ما کمک می‌کند تا علاوه بر طول پیوند ، خواص دیگر مولکول را درک نمائیم ؛ برای مثال قدرت اسیدی نسبی بعضی از هیدروکربنها (بخش ۱۱-۳) و قدرت بازی نسبی بعضی از آمین‌ها (بخش ۱۱-۳۵) . ما به نحوی منطقی انتظار داریم که پیوندهای کوتاهتر ، قویتر باشند و موافق با این پیش‌بینی جدول ۱-۲ (صفحه ۲۸) نشان می‌دهد که انرژی تفکیک پیوند C-H در اتیلن (۱۵۸ کیلوکالری) بیشتر از اتان (۹۸ کیلوکالری) و انرژی پیوند C-C (ساده) در پروپیلن (۹۲ کیلوکالری) بیشتر از اتان (۸۸ کیلوکالری) باشد . در واقع همان‌طور که در بخش ۲۴-۹ بحث خواهد شد تغییرات در نوع هیبریداسیون ممکن است اثرات اساسی‌تری از آنچه عموماً "تشخیص داده می‌شود بر روی پایداری مولکولها داشته باشد .

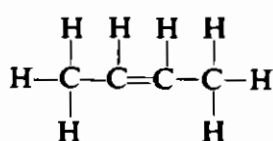
The butylenes

۵-۷ بوتیلن‌ها

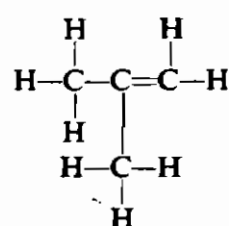
بعد از پروپیلن به بوتیلن ، C_4H_8 می‌رسیم . مشاهده می‌کنیم که برای این ترکیب امکان تعدادی آرایش وجود دارد . قبل از هرچیز ما ممکن است یک اسکلت راست زنجیر مثل n -بوتان و یا ساختمان زنجیری شاخه‌دار مثل ایزوبوتان داشته باشیم . بعد اگر حتی خودمان را به اسکلتی راست زنجیر محدود نمائیم ، در می‌یابیم که دو آرایش دیگر وجود دارند که تفاوت آنها در محل پیوند دوگانه در زنجیر است . تا اینجا جمعاً سه ساختمان داریم ، همان‌طور که گفته شد به آنها نامهای (۱-بوتن ، ۲-بوتن و ایزوبوتیلن) داده شده است .



۱-بوتن



۲-بوتن



ایزوبوتیلن

چگونه حقایق با پیش‌بینی ما در مورد سه ایزوبوتیلن موافقت دارد؟ تجربه نشان داده است که نه سه ایزومر بلکه چهار آلکن با فرمول C_4H_8 وجود دارد . آنها دارای خواص - فیزیکی نشان داده شده در جدول ۱-۷ هستند

جدول ۱-۷ خواص فیزیکی بوتیلن‌ها

نام	نقطه جوش C	نقطه ذوب C	دانسیته (20°)	ضریب شکست ($12/7^{\circ}$)
ایزوبوتیلن	-۷	-۱۴۱	۰/۶۴۰	۱/۳۷۲۷
۱- بوتن	-۶	-۱۹۵	۰/۶۴۱	۱/۳۷۱۱
ترانس-۲- بوتن	+۱	-۱۰۶	۰/۶۴۹	۱/۳۷۷۸
سیس-۲- بوتن	+۴	-۱۳۹	۰/۶۶۷	۱/۳۸۶۸

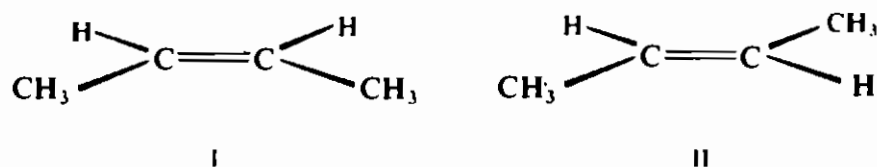
به وسیله هیدروژناسیون ایزومر با نقطه ذوب ۷- به ایزوبوتان تبدیل می‌شود؛ این بوتیلن آشکارا شامل زنجیر شاخه‌دار بوده و از این رو دارای ساختمانی است که برای ایزوبوتیلن در نظر گرفتیم.

سه ایزومر دیگر در اثر هیدروژناسیون همگی به یک ترکیب یعنی n - بوتان تبدیل می‌شوند، آنها آشکارا دارای اسکلت راست زنجیر هستند بطریقی که بعداً "مطالعه می‌نمائیم (بخش ۲۸-۸) ممکن است یک مولکول آلکن را در محل پیوند دوگانه شکسته و از روی اجزای بدست آمده محل پیوند دوگانه در مولکول را مشخص نمود، با انجام این عمل ایزومر با نقطه جوش، ۶- دجه محصولاتی می‌دهد که آشکارا نشان می‌دهد پیوند دوگانه در انتهای زنجیر قرار دارد؛ بنابراین این بوتیلن دارای ساختمانی است که برای ۱- بوتن در نظر گرفته شد. هنگامی که همین عمل بر روی دو ایزومر باقیمانده انجام شود، هر دو آنها مخلوطی از محصولات مشابه ایجاد می‌نمایند، در این محصولات پیوند دوگانه در وسط زنجیر است، با بررسی محصولات هیدروژناسیون و محصولات حاصل از آن، می‌توانیم نتیجه‌گیری کنیم که بوتیلن‌های با نقاط جوش ۱+ و ۴+ هر دو دارای ساختمانی هستند که برای ۲- بوتن در نظر گرفته شده است. با وجود این اختلاف در نقطه جوش، نقطه ذوب و سایر خواص فیزیکی بطور آشکار نشان می‌دهد که آنها ترکیباتی مشابه نیستند، بلکه ایزومرنند. این ساختمانها چه اختلافی با یکدیگر می‌توانند داشته باشند؟

برای درک نوع ایزومری که منجر به ایجاد ۲- بوتن‌ها می‌شود ما باید ساختمان یک آلکن و طبیعت پیوند دوگانه کربن - کربن را مورد مطالعه دقیق قرار دهیم. اتیلن مولکولی مسطح است. ما دیده‌ایم که مسطح بودن نتیجه ترتیب هندسی اوربیتالهای پیوندی بخصوص نتیجه همپوشانی خاصی است که اوربیتالهای پیوندی را ایجاد می‌نماید. به همین دلیل؛ قسمتی

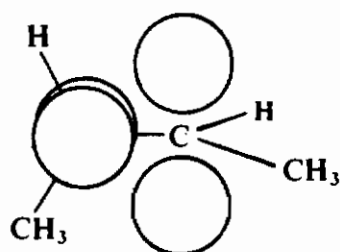
از هر آلکن باید مسطح باشد ، دو کربن متصل به پیوند دوگانه و چهار اتم چسبیده به آنها در یک سطح قرار می گیرند .

اگرما ساختمان ۲- بوتن را مورد بررسی دقیقتری قرار دهیم ، و بخصوص اگر از مدل‌های مولکولی استفاده کنیم ، مشاهده می‌کنیم که دو ترتیب کاملاً "مختلف I و II جهت آرایش اتمها وجود دارد (علاوه بر تعدادی بی‌نهایت از امکانات که از چرخش در حول پیوندهای ساده ایجاد می‌شود) . در یکی از ساختمانها گروههای متیل در یک طرف مولکول (I) و در ساختمان دیگر در دو طرف مخالف مولکول واقع هستند (II) .



اکنون این سؤال مطرح می‌شود: آیا انتظار داریم که دو ایزومر ۲-بوتن که با این دو ساختمان مختلف مطابقت دارند را جدا سازی نمائیم ، و یا آنها به آسانی مانند کنفور ماسیونها n - بوتان (بخش ۵-۳) به یکدیگر تبدیل می‌شوند؟

تبدیل I به II مستلزم چرخش حول پیوند دوگانه کربن - کربن است . امکان جدا - نمودن ایزومرها بستگی به انرژی لازم برای این چرخش دارد ، ما دیده‌ایم که ایجاد پیوند π شامل همپوشانی اوربیتالهای p که در بالا و پایین سطح اوربیتالهای σ قرار دارند ، می‌باشد . برای تبدیل یکی از ۲-بوتن‌ها به دیگری مولکول باید به نحوی بچرخد تا اوربیتالهای p از حالت همپوشانی خارج شوند ، یعنی پیوند π با یستی شکسته شود (شکل ۵-۷ را ببینید).



شکل ۵-۷ مانعت از چرخش حول پیوند دوگانه کربن - کربن چرخش مانع از همپوشانی اوربیتالهای p شده و پیوند π را می‌شکند .

برای شکستن پیوند π به تقریباً ۷۰ کیلو کالری انرژی نیازمندیم؛ در دمای اتاق قسمتی بسیار جزئی از برخوردها دارای انرژی کافی هستند و از این رو سرعت این تبدیل داخلی فوق العاده کند است. بعلت این سد انرژی ۷۰ کیلو کالری ممانعت چرخش حول پیوند دو دوگانه کربن - کربن وجود دارد. در نتیجه این ممانعت چرخش دو ایزومر ۲- بوتن قابل جداسازی هستند. البته اینها بوتیلن‌های با نقاط جوش ۱+ و ۴+ می‌باشند.

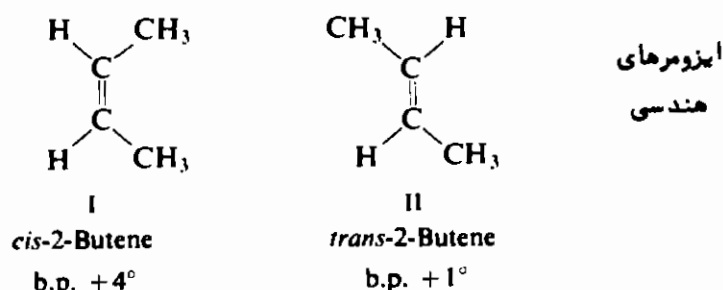
Geometric isomerism

۶-۷ ایزومری هندسی

از آنجا که ایزومرهای ۲- بوتن فقط در طرز قرار گرفتن اتمها در فضا تفاوت دارند (ولیکن از نظر متصل بودن اتمها به اتمهای دیگر یکسانند) آنها به طبقه عمومی که استرئو ایزومر نامیده می‌شود (بخش ۱-۴) تعلق دارند. در هر حال آنها تصویر آینه‌ای یکدیگر نبوده و از این رو انانتیومر نیستند. همان طور که قبلاً گفتیم، استرئو ایزومرهایی که تصاویر آینه‌ای نیستند دی‌آسترئومر خوانده می‌شوند.

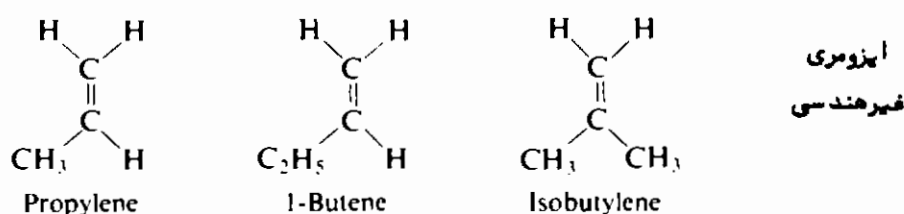
نوع ویژه‌ای از دی‌آسترئومرها که وجود خود را مدیون ممانعت چرخش حول پیوند دوگانه کربن - کربن هستند، ایزومر هندسی نامیده می‌شوند. بنابراین ایزومرهای ۲- بوتن دی‌آسترئومرند و ایزومر هندسی نام دارند.

ما بخاطر داریم آرایشی از اتمها که مشخص کننده یک استرئو ایزومر ویژه باشد، کنفیگوراسیون آن خوانده می‌شود. کنفیگوراسیون ایزومرهای ۲- بوتن ساختمانهای I و II هستند، این کنفیگوراسیونها به وسیله پیشوندهای سیس (لاتین؛ در یک طرف) و ترانس (لاتین؛ مقابل هم) مشخص می‌شوند که نشان می‌دهند گروههای متیل در یک طرف و یا در دو طرف مخالف مولکول قرار دارند. به طریقی که بزودی مورد بررسی قرار می‌گیرد (بخش ۹-۷)، به ایزومر با نقطه جوش ۴+ سیس و به ایزومر با نقطه جوش ۱+، ترانس اطلاق می‌شود.

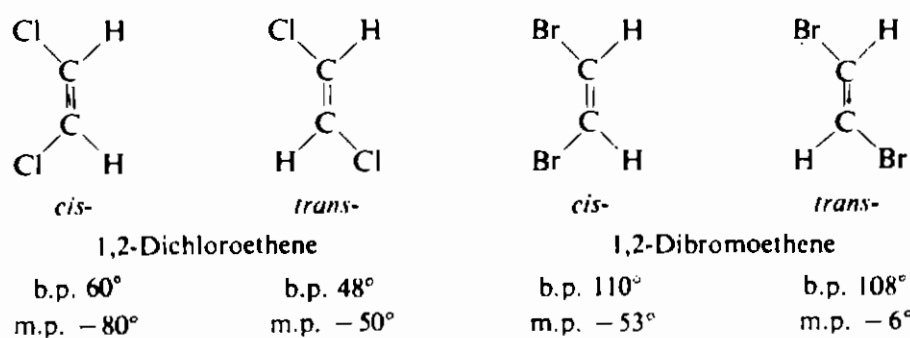


ممانعت چرخشی در اطراف هر پیوند دوگانه وجود دارد، و فقط هنگامی منجر به پدیدایش ایزومر هندسی می‌شود که رابطه خاصی بین گروههای متصل به کربن‌های پیوند دوگانه وجود

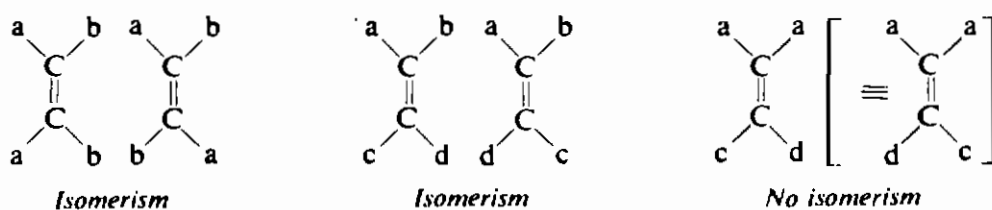
داشته باشد، ما می‌توانیم ساختمانهای ممکن را ترسیم نموده و وجود این ایزومری را بررسی کرده (یا بهتر به‌وسیله ساختن مدل‌های مولکولی) و سپس ببینیم که آیا آنها واقعا "ایزومر" و یا حقیقتاً "مشابه" هستند. برای این اساس در می‌یابیم که پروپیلن، ۱-بوتن و ایزوبوتیلن نباید ایزومری نشان دهند. این نتیجه‌گیری با واقعیت منطبق است، بسیاری از آلکنهای بالاتر، دارای ایزومری هندسی هستند.



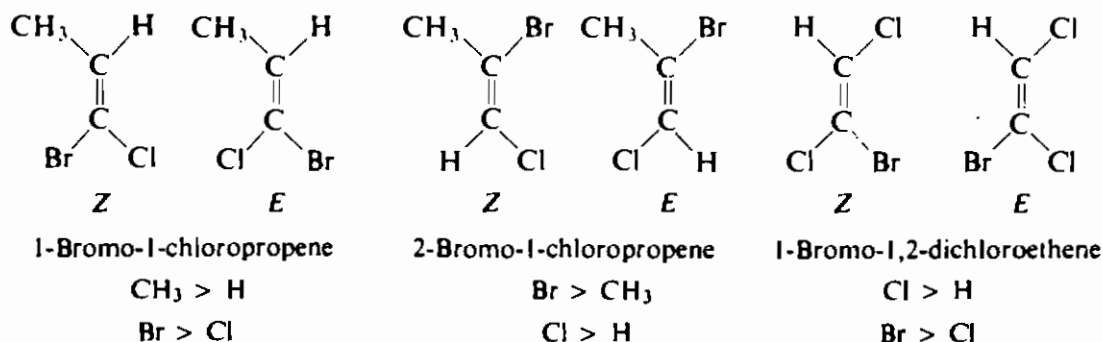
چنانچه ما ترکیباتی غیراز هیدروکربنها را مورد بررسی قرار دهیم، خواهیم دید که ۱،۱-دی‌کلرو و ۱،۱-دی‌برومواتن نباید ایزومری نشان دهند در حالیکه ۱،۲-دی‌کلرو و ۱،۲-دی‌برومواتن باید ایزومری نشان دهند. در هر حالت معلوم شده است که اینس پیش‌گوئیهها درست بوده است، ایزومرهایی با خواص فیزیکی زیر جدا سازی شده‌اند.



همانطور که بزودی این ساختمانها را نتیجه‌گیری خواهیم نمود، چنانچه هرکدام از کربنها حامل گروههایی یکسان باشند، ایزومر هندسی نمی‌تواند وجود داشته باشد. چند ترکیب ممکن در زیر نشان داده شده است.



پدیده ایزومر هندسی عمومیت داشته و می‌تواند در هر طبقه از ترکیبات با پیوندهای دوگانه کربن - کربن (و حتی پیوندهای دوگانه از انواع دیگر) وجود داشته باشد . پیشوندهای سیس و ترانس در مورد اتیلن‌های دواستخلافی و بعضی از اتیلن‌های سه استخلافی کاربرد خوبی دارند . ولیکن چگونه می‌توان کنفیگوراسیون ترکیبات زیر را مشخص نمود ؟



کدام گروه‌ها ارجح هستند ؟ به‌نوبت به‌هریک از اتمهای کربن پیوند دوگانه توجه می‌کنیم ، دو اتم یا گروه متصل به‌آنها را با توجه به‌ترتیب کاهن - اینگلد - پرلوگ (بخش ۱۶ - ۴) مرتب می‌نمائیم . سپس گروه ارجح یک کربن را با گروه ارجح کربن دیگر در نظر گرفته و توجه می‌کنیم که آیا آنها در یک طرف مولکول یا در دو طرف آن قرار می‌گیرند . برای این که روش ما مشخص شود ما از حرفهای Z به‌معنی یک‌طرف و E به‌معنی دو طرف مقابل استفاده می‌نمائیم (در آلمانی *zusammen* به‌معنی با هم و *entgegen* به‌معنی مخالف) . حرف مناسب سپس بخشی از نام آلکن می‌شود : مانند (Z) - ۱-برمو - ۱-کلرو پروپن .

از این‌رو یک زوج ایزومر هندسی دی‌استرئومر هستند . براساس این‌که چگونه استرئو-ایزومرها بیکدیگر تبدیل می‌شوند (بخش ۲-۴) و در کجای طبقه‌بندی قرار می‌گیرند . ما دیده‌ایم :

(a) ایزومرهای کنفیگوراسیونی ، به‌وسیله وارونه‌شدن (چرخیدن از خارج به‌داخل) در مرکز کایرال بیکدیگر تبدیل می‌شوند ، و

(b) ایزومرهای کنفورماسیونی ، به‌وسیله چرخش حول پیوندهای یگانه بیکدیگر تبدیل می‌شوند . حال ما می‌توانیم اضافه کنیم که :

(c) ایزومرهای هندسی ، اصولاً "مانند ایزومرهای کنفورماسیونی به‌وسیله چرخش حول پیوند دوگانه کربن - کربن بیکدیگر تبدیل می‌شوند و پیشنهاد شده است که بطور کلی ایزومرهای چرخشی (یا پیچشی) خوانده شوند . از این‌رو ایزومرهای هندسی ، ایزومرهای چرخشی پیوند دوگانه و ایزومر کنفورماسیونی ، ایزومرهای چرخشی پیوند یگانه می‌باشند . از طرف دیگر از نقطه نظر جداسازی ، ایزومرهای هندسی بسیار شبیه ایزومرهای کنفیگوراسیونی می‌باشند ؛ تبدیل بهم مستلزم شکسته‌شدن پیوند است - در مورد ایزومرهای

هندسی شکسته شدن پیوند پی - که این امر فرآیندی مشکل می باشد. ایزومرهای کنفورما سیونی در اثر چرخش حول پیوند یگانه که فرآیندی است ساده به یکدیگر تبدیل می شوند. برای سهولت، قوانین پایه زیر را برای بحثها و مسائل این کتاب تدوین می نمایم، مگر این که کاملاً مشخص شود، اصطلاحات "استرئوایزومرها"، "انانتیومرها" و "دی استرئو مرها" فقط به ایزومرهای کنفیگوراسیونی و هندسی مربوط می شوند و در مورد ایزومرهای کنفورما سیونی بکار نمی روند. ایزومرهای آخر با نامهای ایزومری کنفورما سیونی، کنفورما، انانتیومرهای کنفیگوراسیونی و دی استرئومرهای کنفورما سیونی شناخته می شوند.

تا جایی که به خواص شیمیایی و فیزیکی مربوط است، ایزومرهای هندسی همان رابطه‌ای را باهم دارند که ما در مورد استرئو ایزومرها ملاحظه کرده ایم (بخش ۱۷-۴). آنها دارای گروههای عاملی یکسان بوده و از این رو خواص شیمیایی مشابهی دارند. خواص شیمیایی آنها کاملاً یکسان نیست زیرا ساختمانهای آنها یکسان نبوده و تصاویر آینه‌ای نیستند؛ از این رو آنها با واکنشگرهای یکسان با سرعتهای مختلف وارد واکنش می شوند.

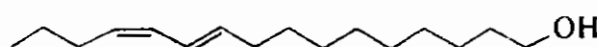
همان طوری که مثال بالانشان می دهد، ایزومرهای هندسی دارای خواص فیزیکی مختلفی هستند؛ آنها دارای نقطه ذوب، نقطه جوش، ضریب شکست، حلالیت و دانسیته مختلفی هستند. براساس این خواص فیزیکی مختلف، آنها از یکدیگر قابل تمیز بوده و وقتی که کنفیگوراسیون هر یک معین شد، شناسایی می شوند. براساس این اختلافات در خواص فیزیکی می توان آنها را حداقل در اصل جداسازی کرد (به بخش ۱۷-۴ مراجعه نمائید).

هنگامی که ما خواص فیزیکی آلکنها را مورد بررسی قرار می دهیم (بخش ۹-۷) یکی از راههایی را که می توانیم به وسیله آن بگوئیم یک ماده خاص ایزومر سیس یا ترانس است را مورد بحث قرار می دهیم. این یکی از راههایی است که ما کنفیگوراسیون را مشخص می کنیم.

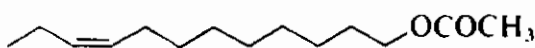
دیده ایم (بخش ۱۱-۴) که سیستمهای بیولوژیکی درجه بالایی از استرئو ویژگی را نشان می دهند و این ویژگی نه تنها در مقابل انانتیومرها نشان داده می شود بلکه همچنین در مقابل ایزومرهای هندسی نیز وجود دارد؛ یعنی می توان گفت که نه تنها انانتیو ویژگی بلکه دی استرئو ویژگی نیز وجود دارد.

این مورد بخصوص در عمل فرمونها، ترکیباتی که به وسیله یک ارگانسیم به مقصود ارتباط با ارگانسیم از همان گونه ایجاد می شود مشهود است؛ منظور از ارتباط، جذب اعضا با جنس مخالف، اعلام خطر نمودن، ردیابی نمودن غذا می باشد. (این ارتباط می تواند از فاصله بسیار دوری نیز برقرار گردد. پروانه نر بالغ می تواند پیام را از نوع ماده از فاصله یک مایلی دریافت نماید.) به عنوان مثال چهار ایزومر هندسی برای ۱۰، ۱۲- هگزادکادیان ۱- اول وجود دارد، فقط یکی از آنها یعنی ایزومر (E, 10, 12 Z) جاذب جنسی ایجاد شده

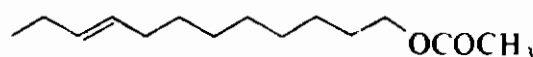
بوسیله کرم ابریشم ماده است و حدود یک بلیون بار قدرت جذب نوع نر را از سایر ایزومرها دارد. نوع نر پروانه درخت توت به وسیله (Z) - ۴ - دودکان - ۱ - ایل استات جذب می شود، نوع نر پروانه ای دیگر بوسیله ایزومر (E) همین ترکیب جذب می گردد. به هر حال این جاذبه کاملاً در اثر حضور فقط ۳٪ از ایزومر (Z) خنثی می شود. جابجانمودن محل پیوند (Z) - ۸ - دودکان - ۱ - ایل استات ایجاد می کند که ماده جاذبه جنسی پروانه میوه اوریانثال است ولیکن فقط اگر ۷٪ از ایزومر (E) موجود باشد، ایزومر (Z) خالص کاملاً غیر فعال می گردد. (لزوم مخلوط دقیق از استرئوایزومرها بسیار معمول است).



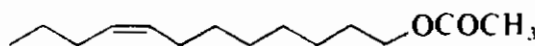
(10E,12Z)-10,12-Hexadecadien-1-ol
Sex attractant of silk moth



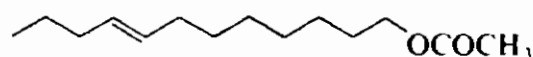
(Z)-9-Dodecen-1-yl acetate
Sex attractant of
grape berry moth



(E)-9-Dodecen-1-yl acetate
Sex attractant of
European pine shoot moth



(Z)-8-Dodecen-1-yl acetate
(93%)



(E)-8-Dodecen-1-yl acetate
(7%)

جاذبه جنسی پروانه میوه اریانثال

جذب کننده های جنسی حشرات بطور وسیعی در سالهای اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف از سنتز این ترکیبات - همان طور که در بعضی از حالتها درک شده است - به کاربرد آنها به عنوان طعمه برای گول زدن و بدام انداختن یک نمونه نردر جستجوی ماده قبل از جفت گیری یا گنج نمودن و وقفه انداختن در جستجوی آنها می باشد. برای موثر بودن این مواد سنتزی بایستی کپی ساختار استرئوشیمیایی فرمونهای طبیعی باشند، استرئوویژگی عمل آنها مستلزم استرئو انتخابی بودن در سنتز آنهاست، یعنی انانتیو انتخابی بودن باید بر انانتیو ویژگی، و دی استرئو انتخابی بودن بر دی استرئو ویژگی منطبق باشد. بنابراین قسمت اعظم تحقیقات در زمینه فرمونها و سایر مواد بیولوژیکی فعال، شامل توسعه راههای جدید بسیار استرئو انتخابی برای معرفی پیوند دوگانه کربن - کربن در یک مولکول می باشد. بعداً (بخش ۸-۱۳) ما نگاهی به مهمترین این روشها خواهیم انداخت.

Higher alkenes**۷ - ۷ آلکنهای بالاتر**

همان طور که می‌توانیم مشاهده کنیم، بوتیلن یک کربن و دو هیدروژن بیشتر از پروپیلن دارد. پروپیلن بنوبه خود یک کربن و دو هیدروژن از اتیلن بیشتر دارد. از این رو آلکنها یک سری همولوگ دیگر را می‌سازند و افزایش در این جا نیز مانند آلکنها CH_2 است، فرمول عمومی برای این خانواده C_nH_{2n} می‌باشد.

همان طور که در سری آلکنها بالا می‌رویم، تعداد ساختمانهای ایزومری هر عضو حتی بیشتر از مورد سری آلکنها، بالا می‌رود؛ علاوه بر امکان تغییرات در اسکلتهای کربنه امکان تغییرات در موضع پیوند دوگانه در یک اسکلت کربنی معین و همچنین امکان ایزومری هندسی نیز وجود دارد.

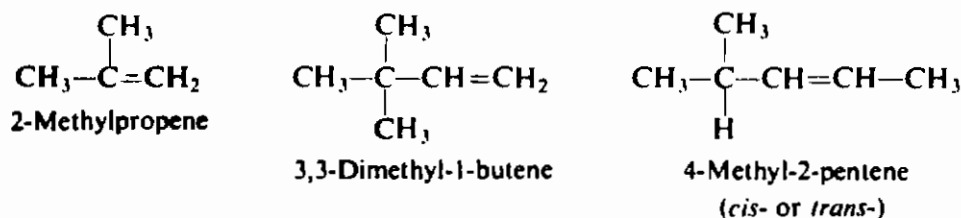
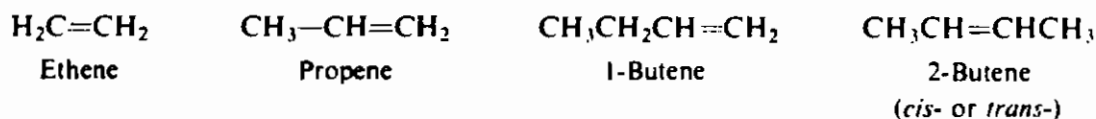
مسأله ۱ - ۷ با صرف نظر از انانتیومری، ساختمانهای (a) شش ایزومر پروپیلن (C_3H_6)، (b) چهار ایزومر کلروپروپیلن ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$)؛ (c) یازده ایزومر کلرو بوتیلن ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$) را رسم نمایید. Z و E را برای ایزومرهای هندسی مشخص کنید.

Names of alkenes**۷ - ۸ نامهای آلکنها**

از نامهای معمول بجز در مورد سه آلکن ساده، اتیلن، پروپیلن و ایزوبوتیلن، بندرت استفاده می‌شود. آلکنهای مختلف با تعداد کربن معین بهر حال گاهی اوقات بطور جمعی با نامهای پنتیلن‌ها (آمیلن‌ها)، هگزیلن‌ها، هپتیلن‌ها و غیره شناخته می‌شوند (گاهی اوقات ممکن است آلکن‌ها را به صورت مشتقاتی از اتیلن نامگذاری کرد، به عنوان مثال تترا متیل اتیلن برای $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) بیشتر آلکنها با استفاده از سیستم آیوپاک نامگذاری می‌شوند.

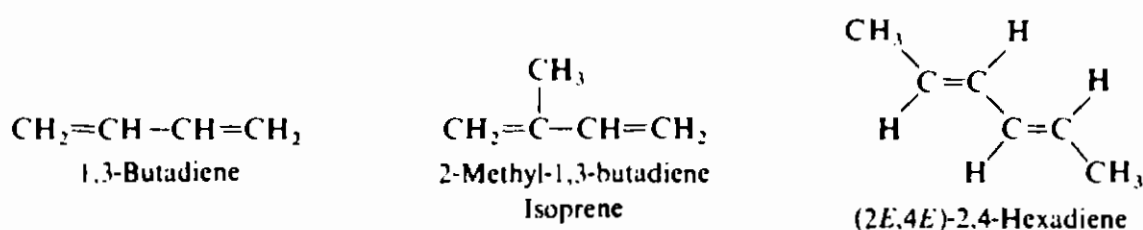
قوانین سیستم آیوپاک بقرار زیراند:

۱ - طولانی‌ترین زنجیر مستند که حاوی پیوند دوگانه کربن - کربن است، به عنوان ساختمان مادر انتخاب می‌شود، سپس ترکیب را به صورت مشتقی از این ساختمان در نظر می‌گیریم که هیدروژن آن با گروههای آلکیل مختلف جانشین شده باشد. ساختمان مادر بصورت اتن، پروپن، بوتن، پنتن و غیره بسته به تعداد اتمهای کربن، نامگذاری می‌شود، هر نام با تعویض آن (-ane) انتهای نام آلکان مربوط با ان (-ene) شکل می‌گیرد؛



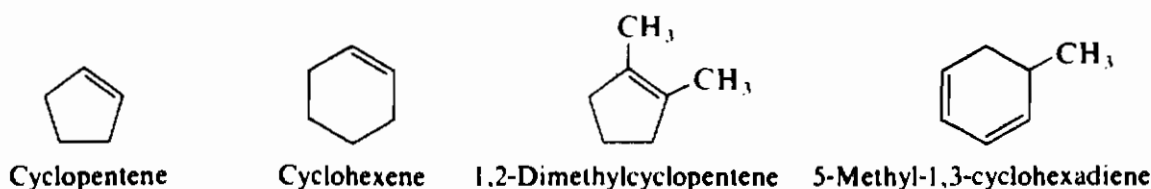
۲- به وسیله شماره، محل پیوند دوگانه در زنجیر مادر مشخص می‌شود. گرچه پیوند دوگانه شامل دو اتم کربن است، موضع آن را به وسیله شماره اولین کربن پیوند دوگانه که در شماره‌گذاری از انتهای نزدیکتر زنجیر به پیوند دوگانه، با آن مواجه می‌شوید مشخص می‌گردد. مثلاً "۱- بوتن و ۲- بوتن".

۳- به وسیله شماره، محل گروه‌های آلکیل متصل به زنجیر اصلی را مشخص می‌نمایند هنگامی که باید یک ایزومر هندسی مشخص شود، پیشوندهای *cis* و *trans* یا *Z* و *E* اضافه می‌شود.

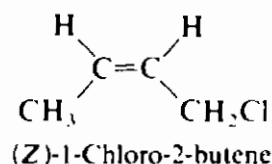
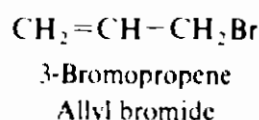
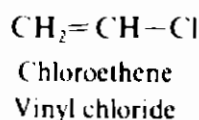


آلکنی که حاوی بیش از یک پیوند دوگانه باشد به‌عنوان دی‌ان، تری‌ان، تترا‌ان و غیره شناخته می‌شود. با شماره‌های دو، سه یا چهار محل پیوندهای دوگانه مشخص می‌گردد. در صورت وجود ایزومرهای هندسی باید کنفیگوراسیون در اطراف هر پیوند دوگانه مشخص شود.

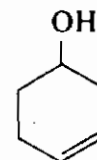
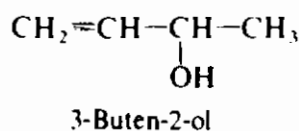
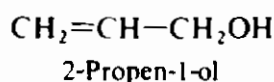
یک آلکن حلقوی با استفاده از پیشوند *cyclo* - و نام آلکن زنجیری با همان تعداد کربن نامگذاری می‌شود. فرض می‌شود که کربنهای پیوند دوگانه مواضع ۱ و ۲ را اشغال نموده باشند.



یک آلکن شامل هالوژن عموماً با نام هالوآلکن شناخته می‌شود. یعنی آلکن دارای هالوژن به‌عنوان زنجیر جانبی است.



دوگروه غیراشباع که به‌میزان زیادی با آنها برخورد خواهیم نمود دارای نامهای خاص وینیل $\text{CH}_2=\text{CH}-$ و آلیل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ هستند. یک آلکن حاوی OH با نام آلکنول شناخته می‌شود. شماره‌ها نشان دهنده محل پیوندهای دوگانه و گروه هیدروکسی هستند.



3-Cyclohexenol

توجه دارید که آل - در نامگذاری بران مقدم است، آل در انتهای نام ظاهر می‌گردد و تا جایی که امکان دارد کمترین شماره را می‌گیرد (به‌نام فرمونها در صفحه ۳۸۱ توجه نمایید)

مسأله ۲ - ۷ فرمولهای ساختمانی ترکیبات زیر را بنویسید:

(a) ۳،۲ - دی متیل بوتن (e) ۴،۱ - پنتادین

(b) ۳ - برم - ۲ - متیل پروپن (f) ۳،۱ - پنتادین

(c) سیس - ۲ - متیل - ۳ - هپتن (g) (E) - ۲ - بوتن - ۱ - آل

(d) (E) - ۲ - کلرو - ۲ - بوتن (h) ۴ - متیل سیکلو پنتن

مسأله ۳ - ۷ با مراجعه به پاسخ مسأله ۱ - ۷ (صفحه ۳۸۲) نامهای آیوپاک (a)

ایزومرهای پنتیلن ها، (b) ایزومرهای کلرو پروپن ها را بنویسید.

Physical properties

۷ - ۹ خواص فیزیکی

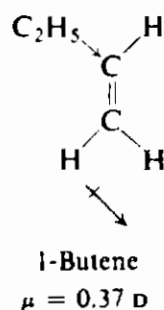
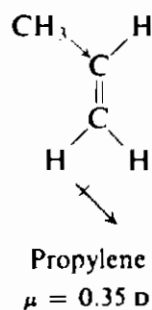
به‌عنوان یک طبقه آلکنها دارای خواص فیزیکی مشابهی با آلکانها هستند. آنها در آب غیرمحلولند ولیکن کاملاً در حلالهای غیرقطبی مانند بنزین، اتر، کلروفرم یا امیگروئین حل می‌شوند. آنها دارای دانسیته کمتری از آب می‌باشند. همان‌طور که در جدول ۲ - ۷ مشاهده

جدول ۲-۷، آلکنها

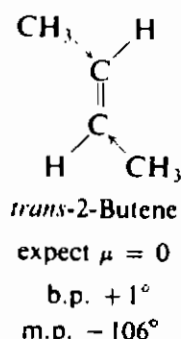
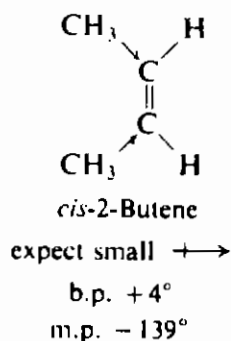
Name	Formula	M. p., °C	B. p., °C	Density (at 20°C)
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-102	
Propylene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-185	-48	
1-Butene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		-6.5	
1-Pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		30	0.643
1-Hexene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138	63.5	.675
1-Heptene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93	.698
1-Octene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104	122.5	.716
1-Nonene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146	.731
1-Decene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-87	171	.743
<i>cis</i> -2-Butene	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-139	4	
<i>trans</i> -2-Butene	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-106	1	
Isobutylene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7	
<i>cis</i> -2-Pentene	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-151	37	.655
<i>trans</i> -2-Pentene	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		36	.647
3-Methyl-1-butene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-135	25	.648
2-Methyl-2-butene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-123	39	.660
2,3-Dimethyl-2-butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-74	73	.705

می‌شود، نقطه جوش با افزایش تعداد کربن زیاد می‌شود. همان‌طور که در آلکان‌ها دیدیم، بجز در مورد هم‌مرده‌های خیلی کوچک نقطه جوش به‌ازای هر اتم کربن اضافه شده در حدود ۳۰-۲۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد، مانند قبل شاخه‌دار شدن نقطه جوش را کاهش می‌دهد. مقایسه جدول ۲-۷ با ۳-۳ (صفحه ۱۲۵) نشان می‌دهد که نقطه جوش یک آلکن تقریباً نزدیک به نقطه جوش یک آلکان با همان اسکلت کربنی است.

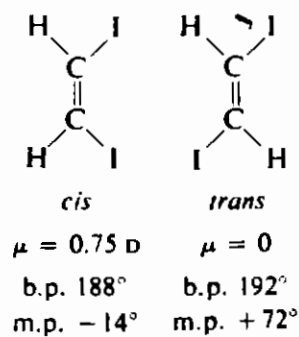
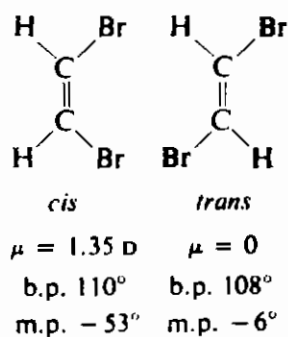
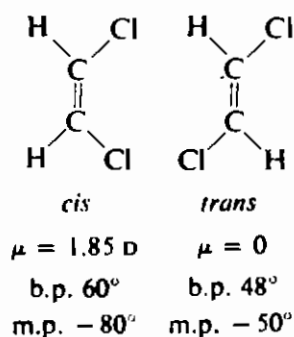
مانند آلکانها، آلکنها دارای قطبیت ضعیفی هستند. از آنجا که الکترونها π پیوند دوگانه براحتی کشیده یا داده می‌شوند، گشتاور دو قطبی آلکنها بیشتر از گشتاور دو قطبی آلکانها است. با همه احوال هنوز دارای گشتاور کوچکی هستند. به‌عنوان مثال، گشتاور دو قطبی داده شده برای پروپیلن و ۱-بوتن را با گشتاور $\text{D } 1/3$ متیل کلرید مقایسه‌نمائید. پیوند متصل‌کننده گروه آلکیل به کربن پیوند دوگانه دارای قطبیت کمی است. اعتقاد بر این است که جهت آن در جهت گروه آلکیل است که پیوند دوگانه الکترون می‌دهد. از آنجا که این قطبیت با قطبیتی در جهت مخالف خنثی نمی‌شود، باعث ایجاد گشتاور دو قطبی برای مولکول می‌گردد.



سیس-۲-بوتن با دو گروه متیل در یک طرف مولکول و دو هیدروژن در طرف دیگر دارای گشتاور دوقطبی کوچکی می‌باشد. از طرف دیگر در *ترانس* ۲-بوتن با یک متیل و یک هیدروژن در هر طرف مولکول گشتاورهای پیوندها باید خنثی شود. گرچه گشتاورهای دوقطبی مستقیماً اندازه‌گیری نشده‌اند اختلاف کوچکی در قطبیت باعث بالاتر بودن نقطه جوش ایزومر سیس می‌شود.



چنین رابطه‌ای برای بسیاری از جفت ایزومرهای هندسی وجود دارد. به علت بالاتر بودن قطبیت معمولاً ایزومرهای سیس دارای نقاط جوش بالاتری هستند. به علت تقارن کمتر و قرارگرفتن نامناسب در شبکه کریستالی دارای نقاط ذوب پائینتری می‌باشند. اختلاف در قطبیت و از این رو اختلاف در نقطه ذوب و نقطه جوش برای آلکنهایی که حاوی اتمهای الکترونگاتیوتر از کربن هستند، بیشتر می‌باشد. به عنوان مثال:



رابطه بین کنفیگوراسیون ، نقطه جوش و نقطه ذوب یک قانون عمومی نبوده و استثنائهای زیادی در آن وجود دارد ، (به عنوان مثال نقاط جوش دی و اتن ها) اندازه گیری گشتاور دو قطبی از طرف دیگر اغلب ما را قادر می سازد تا ایزومرهای سیس ، ترانس را مشخص نماییم .

مسأله ۴ - ۷ (a) جهت گشتاور دو قطبی هریک از دی هالواتن ها را مشخص نمایید .
 (b) آیا سیس ۲،۲-دی-کلرو-۲-بوتن دارای گشتاور دو قطبی بزرگتر یا کوچکتری از سیس ۲،۱-دی-کلرو اتن است ؟ (c) جهت گشتاور دو قطبی سیس ۲،۱-دی-برمو-۲،۱-دی-کلرو اتن را مشخص نمایید . آیا گشتاور دو قطبی این ترکیب بزرگتر یا کوچکتر از سیس ۲،۱-دی-کلرو اتن است ؟ چرا ؟

Industrial source

۱۰-۷ منبع صنعتی

از نفت و گاز طبیعی آلکانها که منبع اولیه و اصلی ترکیبات آلی هستند ، حاصل می شود . از این ترکیبات آلی در صنایع عظیم شیمیایی و در آزمایشگاهها استفاده می شود . آلکانها خود برای تبدیل مستقیم به سایر ترکیبات مناسب نیستند ، آنها نسبتاً " غیرفعال " بوده و واکنشهایی که بر روی آنها اتفاق می افتد تقریباً " بدون استثنا برای مولکولها ، منجر به تشکیل مخلوطی پیچیده از ترکیبات می شود .

ولیکن از آلکانها به وسیله کراکینگ به انواع مختلف (بخش ۳۱-۳) برخی ترکیبات فعالتر حاصل می شود . به عنوان مثال می توان از هیدروکربنهای آروماتیک بنزن ، تولوئن و گزیلنها (فصل ۱۶) و آلکنهای کوچکتر اتیلن ، پروپیلن ، بوتیلن نام برد . از این چند ترکیب به اضافه متان بیشتر ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک ساخته می شود . به عنوان مثال ، اتیلن ترکیبی آلی است که به میزان بسیار زیادی در صنایع شیمیایی مصرف می شود . در واقع این ترکیب از نظر میزان مصرف بعد از اسید سولفوریک ، کلسیم اکسید ، آمونیاک و اکسیژن در مقام پنجم قرار دارد .

همان طور که خواهیم دید آلکنها برخلاف آلکانها ، به علت گروه عاملیشان یعنی پیوند دوگانه کربن - کربن ، بسیار فعالند (آلکانها گروههای عاملی خاصی ندارند و اگر داشته باشند H است که در هر جای ملکول یافت می شود) . نه تنها آلکنها وارد بسیاری از واکنشهای مختلف می شوند بلکه این واکنشها در محلهای معینی از مولکول اتفاق می افتد . واکنش بر روی پیوند دوگانه با محلهای که دارای رابطه معینی با پیوند دوگانه هستند صورت می گیرد . شرایط واکنش آلکنها در مقیاس صنعتی ، بعلا عملی و اقتصادی ، ممکن است

به میزان زیادی با شرایط واکنش در آزمایشگاه متفاوت باشد ولیکن در آنالیز نهایی واکنشها در واقع همانهایی خواهند بود که در فصل ۸ مورد مطالعه قرار خواهند گرفت .

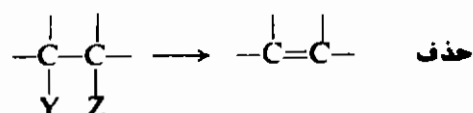
چنانچه روزی توده زیستی قابل ایجاد به عنوان منبعی از ترکیبات آلی ، جایگزین فسفهای غیر قابل ایجاد شوند ، آلکنها بدون شک نقش اساسی خود را ایفا می نمایند — به عنوان مثال اتیلن به سادگی از آبگیری از اتانول که خود از تخمیر کربوهیدراتها به دست می آید ، حاصل می شود .

Preparation

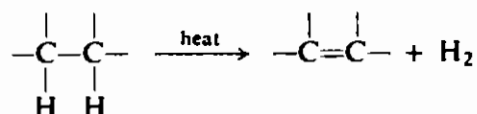
۱۱-۷ طرز تهیه

آلکنهایی که تا چهار اتم کربن دارند را می توان بطور خالص از صنعت نفت به دست آورد . نمونه های خالص آلکنهای پیچیده را باید از روشهای تهیه آلی مانند روشهایی که در زیر داده می شود به دست آورد .

معرفی یک پیوند دوگانه کربن — کربن به مولکولی که شامل فقط یک پیوند ساده است لزوماً شامل حذف اتمها یا گروههایی از دو کربن مجاور است .



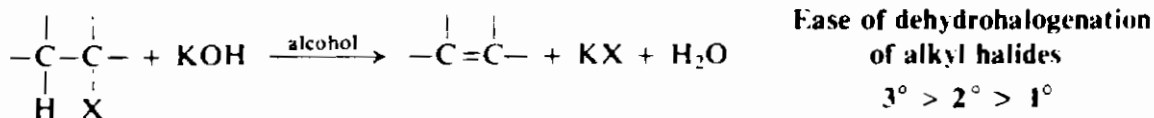
مثلاً در فرایند کراکینگ که قبلاً مورد بحث قرار گرفت اتمهای حذف شده هردو ، هیدروژن هستند .



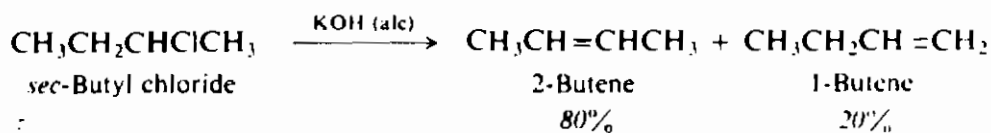
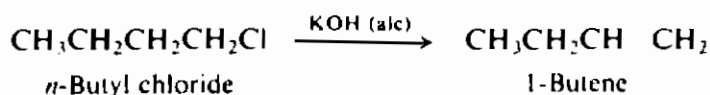
واکنشهای حذفی تشریح شده در پائین را نه تنها برای تهیه آلکنهای ساده می توان به کار برد ، بلکه همچنین این واکنشها برترین روش عمومی برای معرفی پیوند دوگانه کربن — کربن به انواع مختلف مولکولهاست .

PREPARATION OF ALKENES

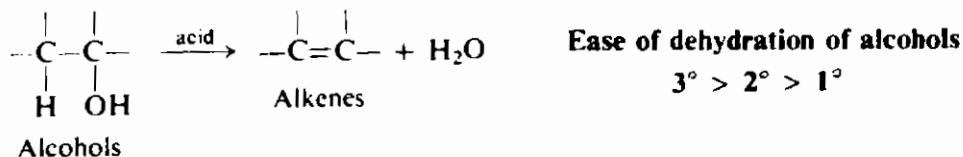
1. Dehydrohalogenation of alkyl halides. Discussed in Secs. 7.12 and 7.27.



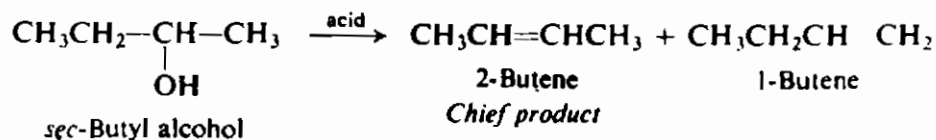
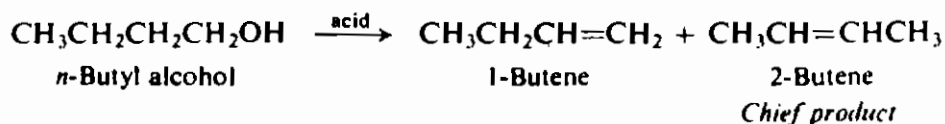
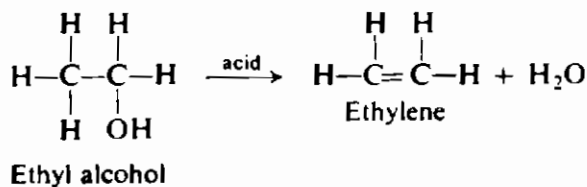
Examples:



2. Dehydration of alcohols. Discussed in Sec. 7.28.

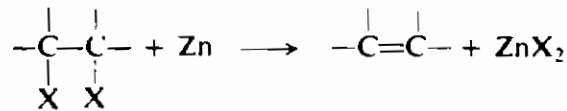


Examples:

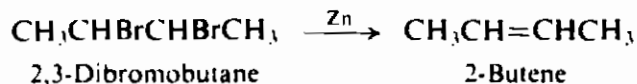


3. Dehalogenation of vicinal dihalides. Discussed in Sec. 7.11.

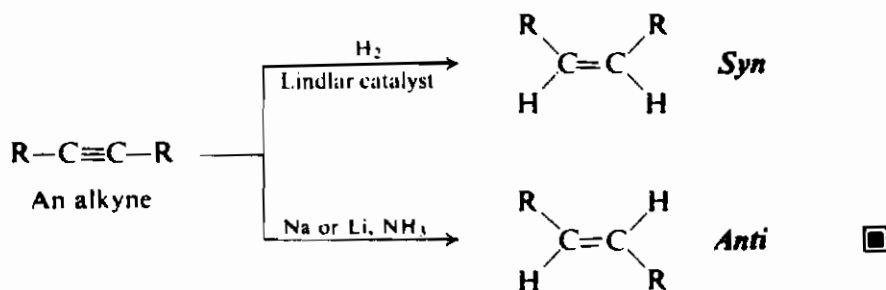
CONT.



Example:

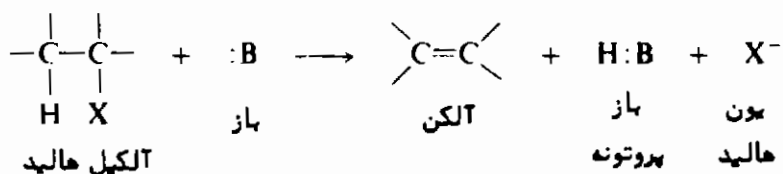


4. Reduction of alkynes. Discussed in Sec. 13.8.



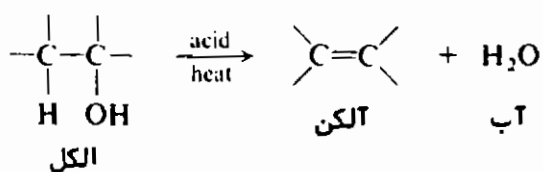
مهمترین روش تهیه از نظر کاربردی دهیدروهالوژناسیون آلکیل هالیدها به وسیله باز است ،

دهیدروهالوژناسیون: حذف HX



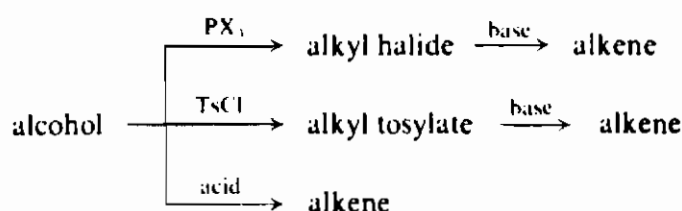
و همچنین آبگیری از الکلها که به وسیله اسید کاتالیز می شود .

آبگیری: حذف H₂O

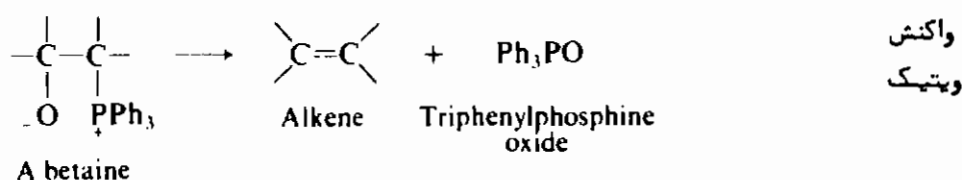


تعجب آور نیست که آلکیل سولفوناتها وارد واکنشهای حذفی به وسیله باز، شبیهه دهیدروهالوژناسیون، شوند؛ قسمت اعظم آنچه را که می توان درباره واکنش دهیدروهالوژناسیون گفت در مورد این واکنشها نیز صادق است ،

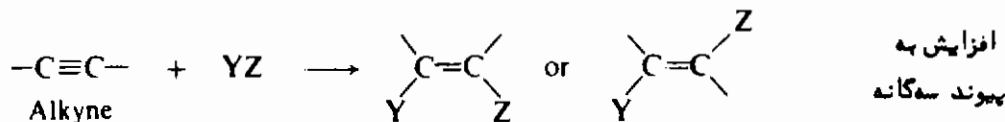
همان طور که دیده ایم (بخش ۹-۶) آلکیل هالیدها و سولفوناتها تقریباً همیشه از الکل‌های مربوطه تهیه می‌شوند و از این رو همه این روشها نهایتاً شامل تهیه از الکلهاست ، به هر حال ، حذف به وسیله باز عموماً " منجر به پیچیدگی کمتری شده و علی‌رغم یک مرحله اضافی در تهیه ، روشی قابل ترجیح است .



هر دو روش هیدروژناسیون و آب‌گیری دارای معایبی هستند ، جایی که ساختمان اجازه می‌دهد ، هیدروژن می‌تواند از هر کدام از کربنهای اطراف کربن حامل X-OH حذف گردد ، در نتیجه اغلب ایزومرها ایجاد می‌شوند ، برای اطمینان از این که پیوند دوگانه فقط بین دو کربن خاص قرار گیرد ما به سابسیریتی نیازمندیم که فقط یک جفت استخلاف خاص که هیچ کدام هیدروژن نیستند را می‌تواند حذف نماید به عنوان مثال می‌توان از واکنش ویتیک (بخش ۱۰-۲۱) نام برد .



همان طور که پیوند دوگانه کربن - کربن از پیوند ساده کربن - کربن به وسیله حذف ، ایجاد می‌گردد ، می‌تواند بوسیله افزایش به پیوند سه‌گانه کربن - کربن نیز حاصل شود .



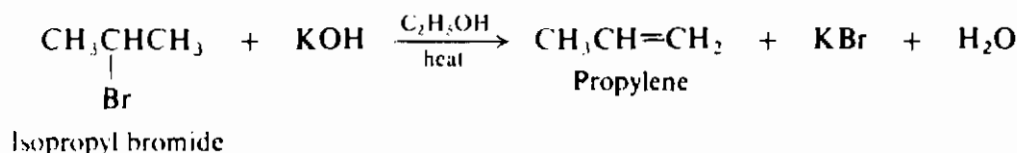
از آنجا که چنین افزایشی اغلب استرئوانتخابی است ، ترکیبات با پیوند سه‌گانه (آلکینها فصل ۱۳) اغلب واسطه‌های مهمی در سنتز استرئوشیمیایی آلکنهای خالص سین و ترانس بشمار می‌آیند .

واسطه‌های کلیدی در سنتز بالا الکلها و آلکینها هستند ، در می‌یابیم که هر دو چنین ترکیباتی را می‌توان به سادگی از ترکیبات کوچکتر و ساده‌تر سنتز نمود ، با تلفیق شیمی آلکنها با شیمی الکلها و آلکینها ما قادریم آلکنهایی با اندازه‌های مختلف و اشکال مختلف را بسازیم .

۱۲-۷ دهیدروهالوژناسیون آلکیل هالیدها: حذف ۱، ۲

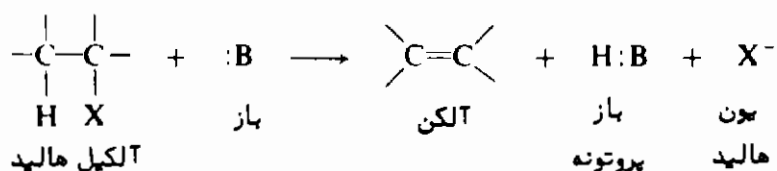
Dehydrohalogenation of alkyl halides: 1,2-elimination

هنگامی که ایزوپروپیل برومید با محلول غلیظ الکیلی یک باز قوی مانند پتاسیم دهیدروکسید وارد واکنش شود، پروپیلن، پتاسیم برومید و آب حاصل می‌گردد.

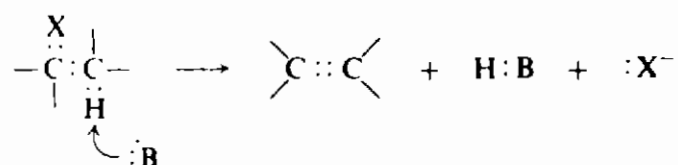


این مثالی است برای دهیدروهالوژناسیون؛ حذف ۱-۲ عناصر هیدروژن هالید مثالی از دهیدروهالوژناسیون است. دهیدروهالوژناسیون شامل حذف یک اتم هالوژن و یک اتم هیدروژن متصل به کربن مجاور به کربن از دست دهنده هالوژن می‌باشد. واکنشگر مورد لزوم یک باز است و عملش کندن یک هیدروژن به عنوان پروتون می‌باشد.

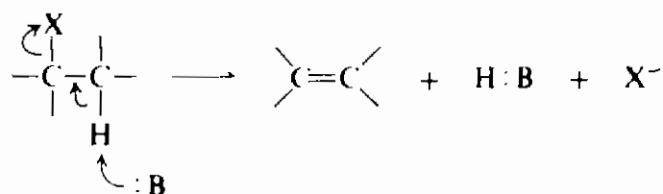
دهیدروهالوژناسیون: حذف ۲، ۱ HX



چگونه چنین حذفی یک پیوند دوگانه ایجاد می‌کند؟ بدون در نظر گرفتن مکانیسم دقیق، محصولات واکنش نشان می‌دهند که عملی بقرار زیر رخ داده است، هالوژن به صورت یون هالید مولکول را ترک نموده و از این رو باید زوج الکترونهاش را با خود ببرد. هیدروژن بصورت پروتون بوسیله بازکننده شده و از این رو باید زوج الکترونهاش را باقی گذارد. این الکترونها برای ایجاد پیوند دوم - پیوند π - بین دو اتم در دسترس خواهند بود.



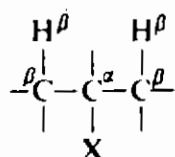
به صورت زیر نشان داده می‌شود



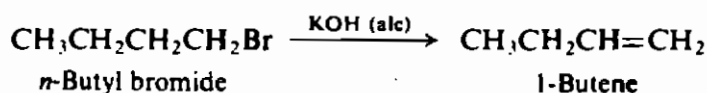
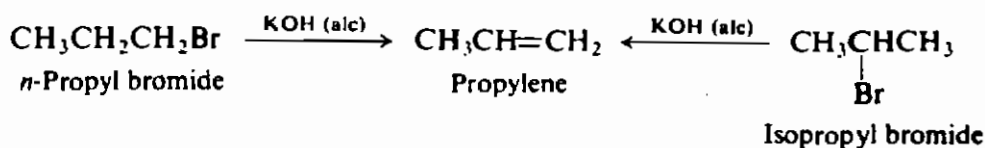
فلش جهت جابجایی
الکترون را نشان می‌دهد

در این مقطع چیزی که ما نشان دادیم فقط نوعی از تغییرات الکترونی است که تغییرات پیوند - حرکت الکترونها - را نشان می‌دهد. این مکانیسم ویژه در واقع نشان می‌دهد. این مکانیسم ویژه در واقع نشان می‌دهد که علی‌رغم شکستن پیوندها و ایجاد پیوندهای متفاوت این شکستن و ایجاد پیوندها بطور همزمان اتفاق افتاده و واکنش شامل یک مرحله است. اما همان‌طور که بعداً خواهیم دید مکانیسم‌های دیگر را نیز بایستی مورد بررسی قرار داد، یعنی مکانیسم‌های که طی آن همین تغییرات در ایجاد پیوندها اتفاق می‌افتد ولیکن در زمانهای متفاوت. همچنانکه در جایگزینی نوکلئوفیلی و در بسیاری از واکنشهای دیگر خواهیم دید این مساله زمانی، اغلب نکته‌ای بسیار مهم و متمایز بین مکانیسم‌های متفاوت است و بیشتر شواهد تجربی برای تأیید مساله زمانی جمع‌آوری می‌شوند.

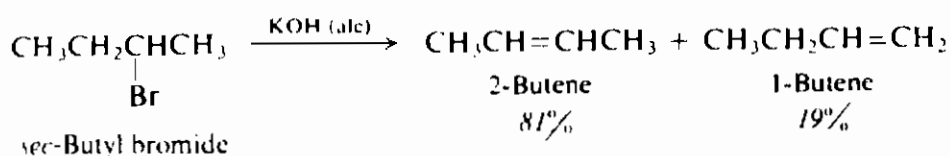
ما این واکنش را حذف - ۱، ۲ می‌نامیم: برای ایجاد پیوند دوگانه، هیدروژن باید از کربن مجاور به کربن که حامل هالوژن است کنده شود. کربن حامل هالوژن بطور معمول کربن α (کربن آلفا) خوانده می‌شود.



هر کربن متصل شده به کربن - α ، کربن β (کربن بتا) و هیدروژنهای متصل به آن به هیدروژن بتا موسوم است از این رو حذف شامل از دست رفتن هیدروژن β است. در بعضی از حالات، دهیدروهاالوژن‌اسیون منجر به ایجاد یک آلکن می‌شود.



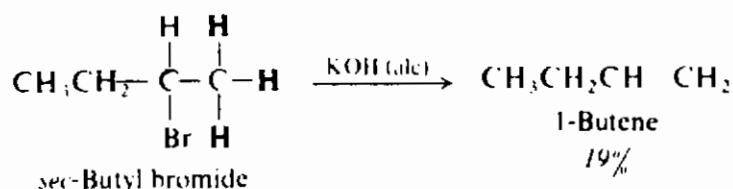
در حالات دیگر یک مخلوط حاصل می‌گردد .



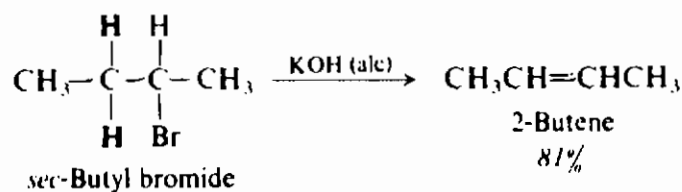
برای پیش‌بینی این‌که چه محصولاتی از یک واکنش حاصل می‌شود ما فقط باید ساختمان ساستریت را مورد بررسی قرار دهیم . ما انتظار داریم تا یک آلکن مربوط به حذف هر هیدروژن β حاصل گردد و آلکن دیگری تولید نشود . به عنوان مثال n -بوتیل برومید فقط می‌تواند هیدروژن از C-2 حذف نماید .



و از این‌رو فقط ۱-بوتن حاصل می‌گردد . از طرفی دیگر بوتیل برومید نوع دوم می‌تواند یا



از C-1 و یا از C-3 هیدروژن از دست دهد .



و از این‌رو مخلوطی از ۱-بوتن و ۲-بوتن حاصل شود . جایی‌که دو آلکن ممکن است ایجاد شود ، ۲-بوتن محصول اصلی است ؛ این حقیقت بر الگوی عمومی دهیدروهالوژناسیون که بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت منطبق است (بخش ۲۱-۷) .

مسئله ۵ - ۷ ساختمانهای آلکنهای قابل انتظار از دهیدروهاالوژناسیون ترکیبات زیر را به وسیله باز قوی بنویسید .

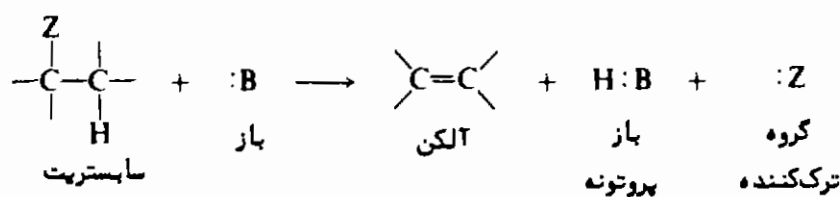
- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| (a) ۱ - کلروپنتان | (f) ۲ - کلرو-۳،۲ - دی متیل بوتان |
| (b) ۲ - کلروپنتان | (g) ۱ - کلرو-۲،۲ - دی متیل پروپان |
| (c) ۳ - کلروپنتان | (h) (کلرومتیل) سیکلوپنتان |
| (d) ۲ - کلرو-۲ - متیل بوتان | (i) ۱ - کلرو-۱ - متیل سیکلوپنتان |
| (e) ۳ - کلرو-۲ - متیل بوتان | |

مسئله ۶ - ۷ چه آلکیل هالیدی (اگر وجود داشته باشد) آلکنهای زیر را بر اثر دهیدروهاالوژناسیون به وسیله باز قوی بطور خالص ایجاد می کند؟

- | | | |
|------------------|-------------------------|-------------------------|
| (a) ایزوبوتیلن | (c) ۲ - پنتن | (e) ۲ - متیل-۲ - بوتن |
| (b) ۱ - پنتن | (d) ۲ - متیل-۱ - بوتن | (f) ۳ - متیل-۱ - بوتن |

چیزی که مورد بحث قرار دادیم ، هنگامی صادق است که نوآرایی انجام نگیرد . دهیدروهاالوژناسیون در شرایط معمولی بدین طریق اتفاق می افتد ، مثلاً " در محلول الکلی غلیظ یک باز قوی ما خواهیم آموخت که در چه شرایطی نوآرایی محتمل است و با در نظر گرفتن نوآرایی می توانیم محصولات حذفی را پیش بینی نماییم) . در بررسی دهیدروهاالوژناسیون ما مقدار زیادی در باره واکنشی که به آن تعلق دارد یعنی حذف - ۲،۱ خواهیم آموخت ،

حذف - ۲،۱



چنین واکنشهای حذفی دارای خصوصیات زیرند ؛

(a) سابستریت شامل یک گروه ترک کننده است ، اتم یا گروهی که قادر است با بردن زوج الکترونهاش مولکول را ترک نماید .

(b) در موضع بتا نسبت به گروه ترک کننده ، سابستریت دارای یک اتم یا گروهی است - اغلب هیدروژن - که به وسیله باز کفده شده و جفت الکترونهاش را باقی می گذارد .

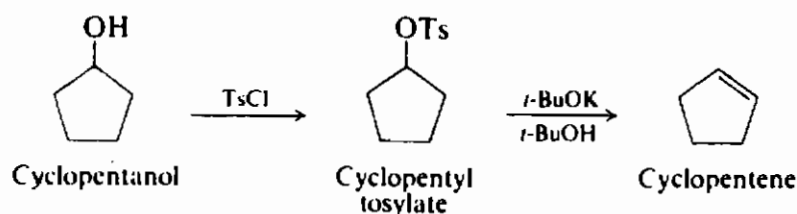
(c) واکنش در حضور باز انجام می گیرد .

معمولاً باز، آنیونی قوی است مانند هیدروکسید یا الکوکسید که از یک الکل (بخش ۸-۶) مشتق می‌شود. مثل اتوکسید $C_2H_5O^-$ ، بوتوکسید نوع سوم $(CH_3)_3CO^-$ و غیره. ولیکن خلال یک ترکیب خنثی مانند الکل یا آب اسیت که گاهی اوقات بعنوان یک باز، گرچه به میزان قابل توجهی ضعیف است، عمل می‌کند.

برای سهولت، بخصوص برای نشان دادن حلالها یا واکنشها اغلب از نام کوتاه گروههای آلکیل استفاده می‌شود؛ متیل Me، اتیل Et، *n*-Pr، ایزوپروپیل *i*-Pr، بوتیل نوع سوم *t*-Bu، خلاصه می‌گردد. از این رو متانول MeOH، سدیم متوکسید NaOMe و یون متوکسید MeO می‌باشد.

در حذف، مانند جایگزینی نوکلئوفیلی، یک گروه ترک‌کننده خوب به همان دلائل ذکر شده باید یک آنیون یا مولکول بازی ضعیف باشد. بعنوان یک باز ضعیف بسادگی پروتون را رها نموده و به عنوان یک گروه ترک‌کننده خوب بسادگی کربن را آزاد می‌نماید (بخش ۱۱-۶). در دهیدروهالوژناسیون گروه ترک‌کننده یون هالید است که بازی بسیار ضعیف می‌باشد. بنابراین می‌بینیم تصادفی نیست که آلکیل هالیدها سبسترهای مهمی در واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی و حذفی هستند.

همچنین تصادفی نیست که بجای آلکیل هالیدها میتوان از سبسترهای دیگری که آنیونهای بازی ضعیف را آزاد نمایند، استفاده کرد. از عمده‌ترین آنها، می‌توان از سولفونیک استرها یعنی توسیلاتها، بروسیلاتها، مسیلاتها و تری‌فلاتها (بخش ۱۱-۶) نام برد. از این رو در تهیه یک آلکن بخصوص و یا در بررسی قسمت خاصی از مکانیسم، یک توسیلات بهمان خوبی یک هالید عمل می‌نماید و حتی گاهی راحتتر وارد واکنش می‌شود. بخاطر داریم که هردو این گروه از ترکیبات از الکلها حاصل می‌شوند (بخش ۱۱-۶). بعنوان مثال:



(شبهات سبستریتها در جایگزینی نوکلئوفیلی و حذف، ناشی از این حقیقت است که هم نوکلئوفیلها و هم بازها، واکنشگرایی با غنای الکترونی هستند و در واقع اغلب یکی می‌باشند. در نتیجه این اشکال ایجاد می‌شود که عملاً همیشه رقابتی بین این دو واکنش وجود دارد (بخش ۲۷-۷).

دهیدروهالوژناسیون از طریق چه مکانیسم یا مکانیسمهایی انجام می‌پذیرد؟ با بررسی ساختمان واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در مورد اتفاقاتی که در طی واکنش می‌افتد به نتیجه‌گیری‌هایی می‌رسیم. مثلاً "پیوندهای کربن-هالوژن و کربن-هیدروژن شکسته می‌شوند، پیوند باز-هیدروژن و پیوند π ایجاد می‌گردد. ولیکن این گفته هنوز با مکانیسم فاصله دارد. پیوندهایی شکسته شده و پیوندهایی ایجاد می‌گردد و باید این سؤال را مطرح کنیم که شکستن پیوندها و ایجاد پیوندها در چه زمانی اتفاق می‌افتد؟ آیا در یک زمان اتفاق می‌افتند و یا یکی بعد از دیگری؟ و اگر این که یکی بعد از دیگری، کدام اول؟

تا کنون تا جایی که به زمان مربوط است تعداد زیادی از احتمالات وجود دارد که هر کدام منطبق بر مکانیسم متفاوتی هستند. در بخش‌های بعدی ما شواهد تجربی را بررسی می‌کنیم که نشان می‌دهند کدام از یک مکانیسم‌های حذفی در واقع مربوط به شرایط خاصی می‌شوند. ابتدا اجازه دهید ببینیم که این مکانیسم‌های مختلف چه هستند، زیرا ما می‌توانیم بهتر واقعیت‌حقایق ارائه‌شده را درک نماییم. در تمام اینها ما تصدیق خواهیم کرد که فهم روشهایی که ما را در پی بردن به این که، در واکنش‌های شیمیایی چه می‌گذرد، مهم‌تر از آموختن واکنش‌های حذفی است.

مسأله ۷-۷ با استفاده از یک الکل به‌عنوان ماده اولیه همراه مختلف برای تهیه ایزوبوتیلن پیشنهاد نمائید.

۱۳-۷ سینتیک دهیدروهالوژناسیون. دوگانگی مکانیسم

Kinetics of dehydrohalogenation. Duality of mechanism

تئوری واکنش‌های حذفی به‌نحو زیادی مشابه تئوری جایگزینی نوکلئوفیلی توسعه یافت (بخش ۱۴-۶). مجدداً در اواسط سال ۱۹۳۵ تئوری این واکنش‌ها به‌توسط هیوز و اینگلد پیشنهاد شد. در این مورد نیز آنها مکانیسم‌هایی را پیشنهاد نمودند که از نظر مولکولاریته متفاوت بودند. بیشتر چیزی که مورد بحث قرار می‌دهیم بر پایه کارهای بعد از آن پیشنهادات بوسیله سایر محققین است. این تحقیقات باعث توسعه بیشتر تئوری شده و بما ایده بهتری نسبت به آنچه که اتفاق می‌افتد، می‌دهد. ولیکن به‌میزان بسیاری زیادی در همان الگویی که آنها ابداع کرده بودند قرار می‌گیرند.

اجازه دهید ما مطالعه خود را از همانجایی که هیوز و اینگلد شروع کرده بودند، یعنی از سینتیک حذف شروع نمائیم. همان‌طور که معمول است در استفاده از محلول غلیظ بازی قوی دهیدروهالوژناسیون از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. یعنی سرعت تشکیل آلکن

به غلظت هردو ماده یعنی آلکیل هالید و باز بستگی دارد . این واکنش درجه دوم برای همه آلکیل هالیدها از هر طبقه مشاهده می شود .

$$\text{سرعت} = k[\text{RX}][\text{:B}]$$

اگر در یک سری از آلکانها به ترتیب ۱ به ۲ به ۳ پیش رویم و چنانکه قدرت یا غلظت باز را کاهش دهیم دومین نوع رفتار یعنی سینتیک درجه اول شروع به ظاهر شدن می نماید . سرعت حذف فقط به غلظت آلکیل هالید بستگی داشته ، مستقل از غلظت باز است ،

$$\text{سرعت} = k[\text{RX}]$$

به طور کلی ما با این واکنش درجه اول فقط در مورد سابستریت های نوع دوم یا سوم در محلول هنگامی که باز ضعیف دارای غلظت کمی است برخورد می نمائیم .

برای توجیه دو نوع رفتار سینتیکی ، هیوزواینگلد پیشنهاد نمودند که مانند جایگزینی نولکتوفیلی این واکنش نیز از طریق دو مکانیسم مختلف به پیش می رود . این مکانیسمها به عللی که بعداً ذکر خواهند شد E1 و E2 نامیده شدند .

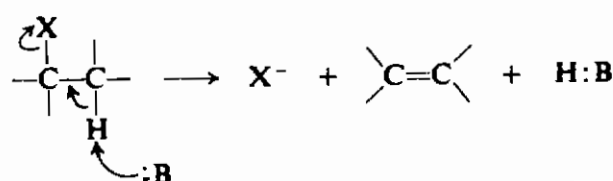
The E2 mechanism

۱۴ - ۲ مکانیسم E2

برای واکنشی که از سینتیک درجه دوم پیروی نماید ، هیوزواینگلد مکانیسم E2 را پیشنهاد نمودند. واکنش شامل یک مرحله است ؛ باز پروتون را از کربن جدا می کند ؛ در همان زمان یک یون هالید عزیزت نموده و پیوند دوگانه ایجاد می شود . هالوژن زوج الکترونهايش را با خود می برد ؛ هیدروژن زوج الکترونهايش را برای ایجاد پیوند دوگانه باقی می گذارد . این تغییرات الکترونی در دهیدرو هالوژناسیون باید اتفاق بیفتد ؛ چیزی که از خصوصیات این مکانیسم است ، اینست که همه این تغییرات در یک زمان ، در یک مرحله و از طریق یک حالت گذرا اتفاق می افتد .

E2

حذف دو ملکولی



در این حالت گذرا دو پیوند C—H و C—X شکسته می‌شوند، انرژی لازم برای شکستن این پیوند از کجا تامین می‌شود؟ طبق معمول از ایجاد پیوند؛ ایجاد پیوند بین پروتون و باز و ایجاد پیوند پی. (گرچه پیوند π از پیوند σ ضعیف‌تر است ولیکن در حدود ۷ کیلو کالری بر مول انرژی فراهم می‌آورد.)

بررسی نمائید، هنگامی که باز شروع به کشیدن پروتون از مولکول می‌نماید چه اتفاقی می‌افتد. کربن β مجهز به جفت الکترون است که از پروتون خارج شده باقی مانده است. این جفت الکترون شروع به ایجاد پیوند پی با کربن می‌نماید. همان‌طور که پیوند π شروع به تشکیل شدن می‌نماید پیوند کربن - هالوژن شروع به شکستن می‌کند. در این حال هالوژن به خارج رانده می‌شود که از نقطه نظر کربن - α نوعی حمله نوکلئوفیلی است و بی‌شاهت به یک واکنش S_N2 نمی‌باشد. (ما در بخش ۲۲-۷ به این نکته بر می‌گردیم).

این مکانیسم برای حذف درجه دوم پیشنهاد شد. البته سینتیک درجه دوم را باید برای واکنش که با مکانیسم E2 پیش می‌رود مشاهده نمائیم. مرحله تعیین‌کننده سرعت - تنها مرحله - شامل واکنش بین یک مولکول آلکیل هالید و یک مولکول باز است و سرعت آن بستگی به غلظت هر دو عمل‌کننده دارد.

$$\text{واکنش E2} \\ \text{سینتیک درجه دوم} \\ \text{سرعت} = k[\text{RX}][\text{B}]$$

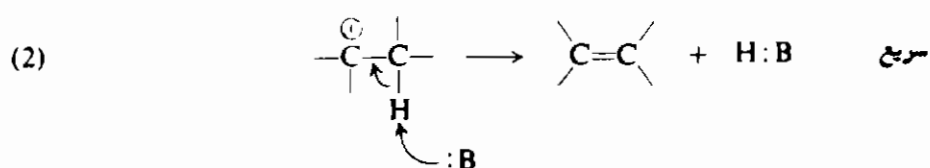
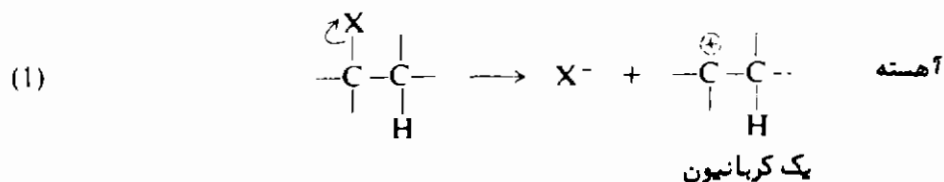
این مکانیسم به E2 موسوم است یعنی حذف دو مولکولی، زیرا در مرحله تعیین‌کننده سرعت هر دو مولکول شامل تغییر کووالانسی می‌شوند.

The E1 mechanism

۱۵-۷ مکانیسم E1

برای واکنشی که از سینتیک درجه اول تبعیت می‌نماید، هیوز و اینگلد مکانیسم E1 را پیشنهاد کردند. در این مکانیسم تغییرات الکترونی - شکستن پیوند و ایجاد پیوند - مانند E2 است؛ به هر حال در اینجا آنها بطور همزمان انجام نمی‌شوند بلکه یکی بعد از دیگری اتفاق می‌افتند. E2 شامل یک مرحله و E1 شامل دو مرحله است. در مرحله (۱) ساهستریته متحمل، هترولیزی آهسته شده و تشکیل یون هالید و کربوکاتیون می‌دهد. در مرحله (۲) کربوکاتیون به سرعت یک پروتون به باز داده و آلکن حاصل می‌گردد.

E1
حذف تک مولکولی



مرحله (۱) این واکنش مشابه اولین مرحله S_N1 است، در مرحله دوم S_N1 کربوکاتیون با نوکلئوفیل ترکیب شده، محصول جایگزینی حاصل می‌شود. در مرحله (۲) واکنش E1 کربوکاتیون با باز وارد واکنش شده و محصول حذف حاصل می‌گردد. در اینجا نیز مانند همیشه واکنش کربوکاتیون دارای انتهای متداولی است. آنها یک جفت الکترون برای کامل نمودن هشتایی کربن با کمبود الکترونی فراهم می‌آورند. در S_N1 این الکترونها، زوج غیرمستزک بر روی نوکلئوفیل هستند؛ در E1 این زوج همان زوج مشترک توسط پروتون است که به وسیله ایجاد پیوند π و عزیزت پروتون در دسترس قرار می‌گیرد. بر اساس مرحله (۲) ما می‌توانیم واکنش دیگری را به لیست بخش ۲۶-۶ اضافه کنیم. یک کربوکاتیون ممکن است،

(a) با یک نوکلئوفیل متحد شود.

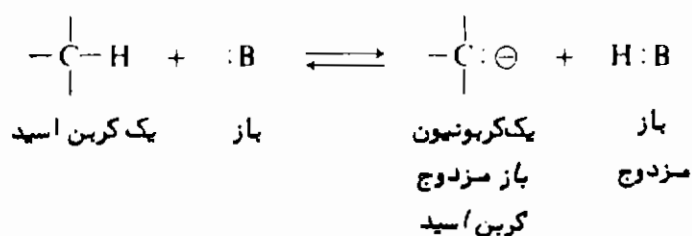
(b) با نوآرایی به یک کربوکاتیون پایدارتر تبدیل گردد.

(c) یک پروتون حذف نموده و یک آلکن ایجاد کند.

این لیست به همین ترتیب زیاد می‌شود (بخش ۲۵-۸)

واکنش E1 مانند واکنش S_N1 و دقیقاً "به همان دلایل از سینتیک درجه اول تبعیت می‌نماید. سرعت کل واکنش فقط به وسیله اولین مرحله کند، تعیین می‌گردد. بجز برای بسیاری از مولکولهای حلال لازم این مرحله تعیین کننده سرعت شامل فقط ساهستریت بوده و سرعت آن بستگی به غلظت ساهستریت دارد، سرعت یک واکنش E1 مستقل از غلظت باز است، زیرا باز در واکنشی که سرعتش اندازه گیری می‌شود دخالتی ندارد. در اینجا هم سرعت تشکیل کربوکاتیون است که تعیین می‌کند واکنش با چه سرعتی پیش می‌رود. هنگامی که کربوکاتیونها تشکیل شوند با سرعت وارد واکنش شده و به محصولات تبدیل می‌شوند. در این حالت آلکن ایجاد می‌گردد.

محصولات مرحله (۱) اسید مزدوج باز - یعنی آب از باز پیون هیدروکسید و باز مزدوج کربن اسید، یعنی یک کربانیون هستند. یک کربانیون عبارتست از باز مزدوج یک کربن اسید.

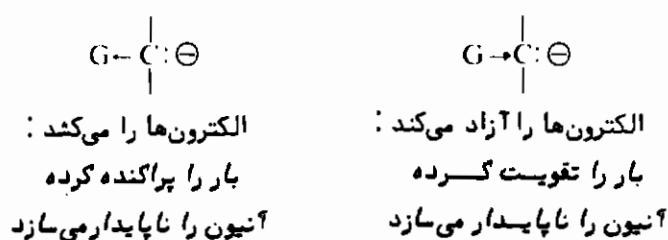


حذف از طریق کربانیونها اغلب E1cB و یا حذف، یک مولکولی، از یک باز مزدوج نامیده می‌شود.

اجازه دهید مختصراً "نگاهی به این ذره که به کربانیون موسوم است، بیندازیم. آنها سومین دسته از واسطه‌های فعالند و از نظر اهمیت در سنتز ترکیبات آلی مانند کربوکاتیونها می‌باشند.

مانند یک کربوکاتیون، یک کربانیون، یک ذره باردار بوده و مانند کربوکاتیون بوسیله پراکندگی بار پایداری می‌شود (بخش ۲۴-۶). ولیکن چون بار جای مثبت، منفی است. اثرات قطبی استخلافها دقیقاً مخالف آن چیزی است که در کربوکاتیونها دیدیم: یک کربانیون به وسیله استخلافهای الکترون کشنده پایدار شده و به وسیله استخلافهای الکترون دهنده ناپایدار می‌گردد.

پایداری کربانیون



حال تشکیل یک کربانیون را به وسیله از دست رفتن یک پروتون از یک کربن اسید مورد بررسی قرار دهید. در حالت گذرا قسمتی از پیوند C-H شکسته شده و کربن دارای جزیی بار منفی می‌شود که کربانیون حامل آن است، گروههای الکترون کشنده تمایل به پراکنده نمودن این بار منفی دارند؛ همان عاملی که کربانیون را پایدار می‌کند، کربانیون اولیه در حالت گذرا را نیز پایدار می‌سازد. E_{HCl} کم شده و واکنش سرعت می‌یابد. از این رو، هرچه کربانیون پایدارتر باشد، انتظار می‌رود که سریعتر تشکیل شود.

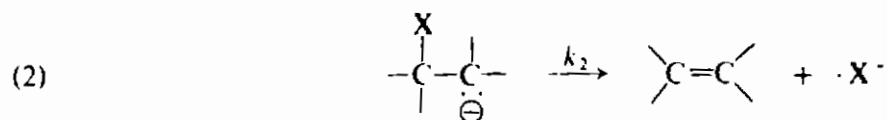
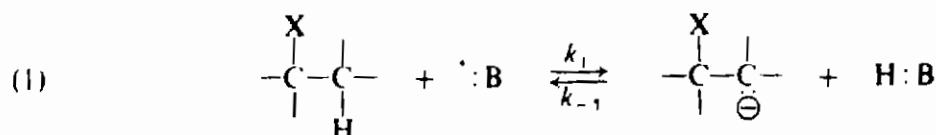
هالوژنها عناصری الکترونگاتیو بوده و تمایل به کشیدن الکترون دارند. این میل الکترون کشندگی به ترتیب زیر کاهش می یابد.



فلوئور که الکترونگاتیوترین هالوژن است - در واقع الکترونگاتیوترین عنصر - الکترونها را با قدرت به طرف خود می کشد. از این رو انتظار داریم که آلکیل فلوئوریدها پایدارترین کربانیونها را ایجاد نموده و از همه سریعتر تشکیل شوند.

اثر قطبی که برای هالوژن ها تشریح کردیم یک اثر القایی است. الکترون کشندگی با آزادسازی الکترون بوسیله استخلاف، در چهارچوب مولکولی یا از طریق فضا عمل می کند (بخش ۲۴-۶)، اما نوع دیگری از اثر قطبی نیز وجود دارد، اثر رزونانسی که به نایجابی الکترونها از طریق همپوشانی اوربیتالهای خاصی مربوط است. ما در خواهیم یافت که اثرات رزونانسی باعث پراکندگی بار بطور وسیعتری شده و از اینرو پایداری بیشتری از اثرات القایی برای کربانیونها ایجاد می کند. در واقع کربانیونهایی که پایدارتر هستند و ساده تر تهیه می شوند - چیزی که اهمیت کربانیونها عموماً به آن بستگی دارد - پایداری خود را مدیون این واقعیت هستند که بیشتر بار نه بوسیله کربن بلکه سایر اتمهای الکترونگاتیو یعنی اتمهایی که قادرند بهتر از کربن بار را اسکان دهند، حمل می شود. بدین دلیل کربانیونها بعنوان ذراتی که حامل بار منفی هستند تعریف نمی شوند - آنها ممکن است مقدار کمی از بار را حمل نمایند - اما آنها بطور معمول بازهای مزدوج کربن اسیدها هستند.

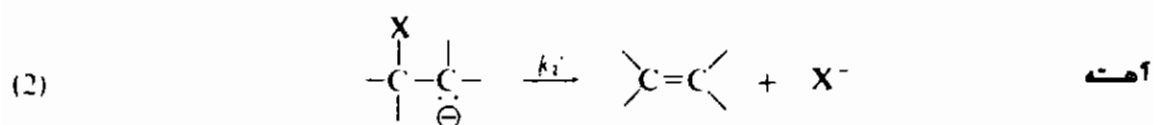
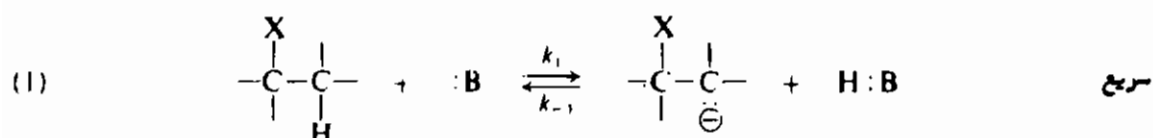
چه سینتیکی را برای واکنش حذفی از طریق کربانیون انتظار داریم؟ اجازه دهید به دو مرحله این مکانیسم نظر دقیق تری بیندازیم.



مرحله (۲) بصورت غیرقابل برگشت که منطبق بر حقیقت است نشان داده می شود. آلکنها در مقابل یونهاى هالید بی اثرند.

مرحله (۱) یعنی مرحله تشکیل کربانیون بصورت قابل برگشت نشان داده می‌شود که در اساس برای یک واکنش اسید و باز شامل انتقال پروتون صحیح می‌باشد. هنگامی که یک کربانیون ایجاد شد احتمال انجام دو واکنش برای آن وجود دارد؛ برگشت مرحله (۱) یا مرحله (۲). کربانیون می‌تواند یا یک پروتون را دوباره بدست آورده و به سبب سببیت تبدیل شود یا هالید را از دست داده و به آلکن مبدل گردد. تشکیل و یا عدم تشکیل کربانیونها به طور برگشت پذیر در سیستم واکنشی که ما آنرا مورد بحث قرار می‌دهیم، بسته به سرعت‌های نسبی دو واکنش مربوط به کربانیونها دارد یعنی به مقادیر نسبی k_1 و k_{-1} وابسته است. اجازه دهید ببینیم چه سینتیکی را برای هر کدام از این حالات انتظار داریم.

فرض کنید که در ابتدا کربانیونها بصورت برگشت پذیر تشکیل می‌شوند، یعنی k_{-1} بسیار بزرگتر از k_2 است. کربانیونها با باز و سببیت در حال تعادلند و در بسیاری از مواقع کربانیون یک یون هالید از دست داده و به آلکن تبدیل می‌شود.



کربانیون‌هایی که به طور برگشت پذیر تشکیل می‌شوند $k_{-1} \gg k_2$

مرحله (۲) یک مرحله آهسته است و سرعت آن، تعیین کننده سرعت کل واکنش است. سرعت (۲) متناسب با غلظت کربانیون است.

$$\text{سرعت} = k_2 [\text{کربانیون}]$$

ولیکن غلظت کربانیون به وسیله جهت تعادل مرحله (۱) تعیین می‌شود.

$$K_{eq} = \frac{[\text{کربانیون}][\text{H:B}]}{[\text{RX}][\text{:B}]} \quad \text{که از آن} \quad [\text{کربانیون}] = \frac{K_{eq}[\text{RX}][\text{:B}]}{[\text{H:B}]}$$

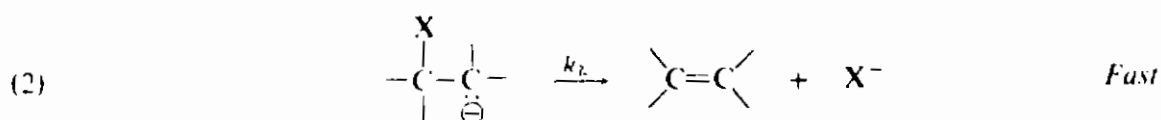
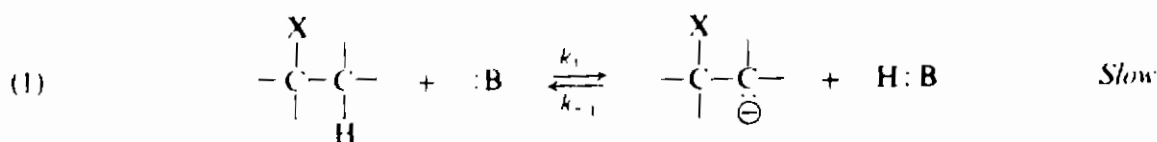
همانطور که می‌بینیم، (کربانیون) متناسب با غلظت دو ترکیبی است که آنرا ایجاد می‌کند. یعنی سببیت و باز-همچنین با غلظت اسید مزدوج حاصل از باز متناسب عکس دارد. به هر حال معمولاً این ترکیب حلال بوده و غلظت آن ثابت باقی می‌ماند. تحت چنین شرایطی

واکنش با شکستن کربانیون برگشت پذیر از سینتیک درجه دوم تبعیت می کند

$$\text{سرعت} = k[\text{RX}][\text{:B}]$$

$$k = \frac{k_2 K_{eq}}{[\text{H:B}]} \quad \text{که}$$

اجازه دهید فرض کنیم که کربانیونها بطور غیرقابل برگشت تشکیل می شوند یعنی k_2 بسیار بزرگتر از k_{-1} است سابستریت به کندی یک پروتون از دست داده و به کربانیون تبدیل می شود، سپس هر کربانیون بسرعت هالید را از دست داده و در نتیجه آلکن حاصل می شود.



کربانیونهایی که به طور غیرقابل برگشت تشکیل می شوند $k_2 \gg k_{-1}$

مرحله (۱) مرحله ای کند و تعیین کننده سرعت است و سرعت (۲) اثری در سرعت مصرف شدن سابستریت ندارد، سرعت (۱) بستگی به غلظت های دو ترکیب دخالت کننده در این مرحله دارد و سینتیک درجه دوم است.

$$\text{سرعت} = k_1[\text{RX}][\text{:B}]$$

به هر حال چه کربانیونها بطور برگشت پذیر و یا غیرقابل برگشت ایجاد شوند، واکنش بطرف سینتیک درجه دوم هدایت می شود. تنها براساس سینتیک ما نمی توانیم بین E2 و این مکانیسم هایی که شامل کربانیونها هستند تصمیمی بگیریم و باید همه آنها را به عنوان مکانیسم های ممکن برای حذف درجه دوم در نظر گرفت.

۱۷ - ۷ شواهد برای مکانیسم E2، فقدان نوآرایی

Evidence for the E2 mechanism. Absence of rearrangement

حال اجازه دهید به شواهدی که نشان می دهند کدام یک از این مکانیسمها تحت شرایط معینی در واقع انجام می گیرند، نظری بیندازیم. اجازه دهید با سیستمی که قبلاً

تشریح نموده‌ایم شروع کنیم . دهیدروهالوژناسیون به وسیله محلول غلیظ الکلی یک بازقوی، در این شرایط ما دیدیم که واکنش از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند و واکنشهای حذفی که :

(a) از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌نمایند

همچنین :

(b) همراه با نوآرایی نیستند ؛

(c) اثر ایزوتوپی هیدروژنی بزرگی را نشان می‌دهند ؛

(d) با تعویض هیدروژن همراه نیستند ؛ و

(e) اثر عنصری بزرگی را نشان می‌دهند .

مکانیسمی که با همه این حقایق تطبیق دارد و از این رو عموماً " برای یک واکنش درجه دوم – پذیرفته شده است ، مکانیسم E2 می‌باشد . این مهمترین مکانیسم است که تشریح نموده‌ایم زیرا نه تنها دهیدروهالوژناسیون بلکه بطور عمومی حذف-۱، ۲ از این طریق اصلی صورت می‌گیرد . اجازه دهید هر قسمت از این شواهد را مورد بررسی قرار دهیم : اجازه دهید ببینیم که چگونه این شواهد مکانیسم E2 را تأیید نموده و امکان وجود مکانیسمهای متفاوت را رد می‌نماید .

ابتدا، این واکنشها (a) از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کنند . همان طور که دیده‌ایم (بخش ۱۴-۷) این مساله با مکانیسم E2 مطابقت دارد . این مورد با مکانیسم E1 که منجر به سینتیک درجه اول می‌شود منطبق نیست .

دوم این حذفهای درجه دوم (b) همراه با نوآرایی نیستند . این حقیقت نیز با مکانیسم E2 که یک مرحله‌ای بوده و فرصتی برای نوآرایی ایجاد نمی‌شود ، مطابقت دارد . مانند سینتیک این حقیقت بر مکانیسم E1 منطبق نیست زیرا می‌دانیم (بخش ۲۶-۶) که کربوکاتیونها بخصوص ، استعداد نوآرایی را دارند .

ولیکن حقایق (a) و (b) هر دو با حذف از طریق کربانیون ها منطبقند ، چنین واکنشی ، – چه کربانیونها بطور برگشت پذیر یا غیرقابل برگشت ایجاد شوند – منجر به سینتیک درجه دوم می‌شوند . کربانیونها مانند کربوکاتیونها مستعد نوآرایی نیستند .

۱۸ – ۷ شواهد برای مکانیسم E2 ، اثرات ایزوتوپی

Evidence for the E2 mechanism. Isotope effects

حال به سومین شاهد برای مکانیسم E2 می‌رسیم . این حذفهای درجه دوم (c) اثر ایزوتوپی هیدروژنی بزرگی را نشان می‌دهند . برای فهم این مطلب ما باید بیاموزیم که اثر

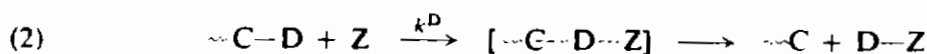
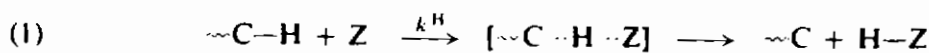
ایزوتوپی چیست و اهمیت کلی آن چه می‌باشد .

بنا به تعریف ایزوتوپهای مختلف یک عنصر خاص دارای کنفیگوراسیون الکترونی مشابه هستند و از این رو دارای خواص شیمیایی مشابهی می‌باشند . این تشابه پایه تکنیک ردیابی ایزوتوپی است (بخش ۲۹-۳) . یک ایزوتوپ کاری را انجام می‌دهد که دیگری ولیکن می‌توان از روی رادیواکتیویته یا جرم غیر عادی آنرا در یک ترکیب شیمیایی ردیابی نمود . همچنین ، ایزوتوپهای مختلف دارای جرمهای مختلفی می‌باشند و بخاطر این دارای خصوصیات شیمیایی کاملاً مشابه نیستند ؛ واکنشهای مشابه اتفاق می‌افتد ولیکن با سرعتهای مختلف (یا برای واکنشهای برگشت پذیر با جهت تعادل مختلف) . اختلاف در سرعت (یا جهت تعادل از اختلاف در ایزوتوپ موجود در سیستم واکنش ناشی می‌گردد و به‌اشتراک ایزوتوپی موسوم است .

بررسیهای نظری که ، شواهد تجربی متعددی حمایت شده‌اند به‌مسا این نتیجه را می‌دهند که : اگر یک اتم خاص در حالت گذرای یک واکنش پیوند سست‌تری از مواد اولیه داشته باشد واکنش شامل ایزوتوپ سنگین آن اتم کندتر انجام می‌شود . ایزوتوپهای هیدروژن دارای بیشترین اختلاف نسبی جرمی هستند . دو تریم (D) دوبرابر سنگین‌تر از پروتیم (H) تریسیم (T) سه‌برابر سنگین‌تر می‌باشد . در نتیجه اثرات ایزوتوپ هیدروژن از همه بیشتر بوده و ساده‌تر اندازه‌گیری می‌شود و همچنین - به‌علت اهمیت ویژه هیدروژن در شیمی آلی - از همه بیشتر مورد مطالعه قرار می‌گیرند . (اگر در اهمیت هیدروژن تردید دارند به ساختمان هر ترکیب در این کتاب نظری بیندازید) .

یک نوع واکنش که در آن یک اتم در حات گذرا پیوند سست‌تری از مواد اولیه واکنش دارد ، واکنشی است که در آن یک پیوند شکسته می‌شود . اثرات ایزوتوپی مربوط به شکستن یک پیوند از اتم ایزوتوپی به‌اثرات ایزوتوپی اولیه موسوم است ، آنها عموماً "بزرگترین اثرات مشاهده شده برای یک سری از ایزوتوپهای خاص هستند .

در این کتاب ما نظرمات را به‌اثرات ایزوتوپی هیدروژنی اولیه معطوف می‌نماییم . نتیجه این بررسی این است که یک پیوند پروتیم (H) سریعتر از یک پیوند دوتریم (D) شکسته می‌شود . برای بسیاری از واکنشهای از این نوع ،

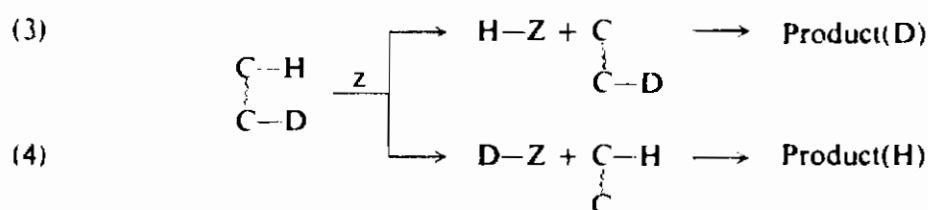


یک هیدروژن به عنوان یک اتم، یون مثبت یا یون منفی کننده می شود. اثرات ایزوتوپی دو تریوم (k^H/k^D) ۵ الی ۸ بار بزرگتر (در دمای اتاق) مشاهده شده است. یعنی می توان گفت واکنش ۵ تا ۸ بار سریعتر برای هیدروژن معمولی نسبت به دوتریم اتفاق می افتد. (اثرات ایزوتوپی تریسیم k^H/k^T تقریباً دو برابر بزرگتر از اثرات ایزوتوپی دوتریم است.

این اختلافات در سرعت به راههای مختلف قابل اندازه گیری است. در بعضی از حالات سرعت دو واکنش منفرد (۱) و (۲) مستقیماً اندازه گیری شده و ثابتهای سرعت k^H و k^D مقایسه می گردند. به هر حال اغلب منطقی به نظر می رسد که از روشهای رقابتی مشابه (بخش ۲۲-۳) در هر دو راه، استفاده شود.

در رقابت بین مولکولی، مخلوطی از عمل کننده های نشان دار شده و غیر نشان دار شده برای واکنش با مقدار محدودی از واکنشگر رقابت می نمایند. بنابراین واکنشهای (۱) و (۲) در مخلوط مشابهی پیش می روند و مقدار نسبی محصولات $H-Z$ و $D-Z$ را می توانیم اندازه گیری نمائیم (گاهی اوقات مقدار زیادی از واکنشگر Z بکار می رود و مقدار نسبی دو عمل کننده - معمولی و نشان دار شده - که مصرف نشده اندازه گیری می شود. عمل کننده غیرفعالتر کندتر مصرف شده و از این رو مقدار بیشتری از آن باقی می ماند. سرعت نسبی واکنش بدون هیچ اشکالی می تواند اندازه گیری شود.

در رقابت درون مولکولی، یک واکنشگر منفرد که دارای چندین موضع یکسان است بکار گرفته می شود. بعضی از مواضع نشان دار شده و مواضع دیگر نشان دار نمی شوند.



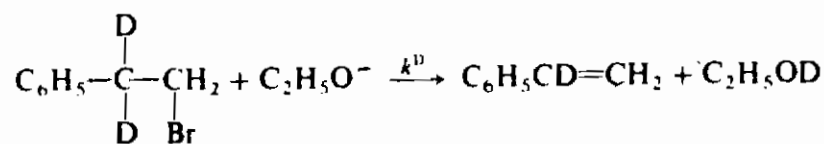
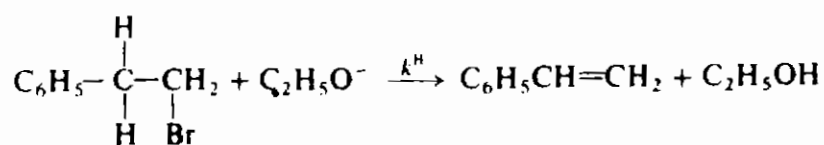
سپس می توان مقادیر نسبی $H-Z$ و $D-Z$ یا مقادیر نسبی محصول حاوی D ، تشکیل شده از واکنش (۳) و محصول حاوی H تشکیل شده از واکنش (۴) را اندازه گرفت.

مسأله ۸-۷ (a) هنگامیکه مقدار اضافی از $d=2$ - تولوئن ($C_6H_5CH_2D$)

به طریق فتوشیمیایی در ۸۰ درجه سانتیگراد با ۱/۵ مول کلر، منوکلره شود، مقدار ۲۱۲% مول DCI و ۸۶۸% مول HCl بدست می آید. مقدار اثر ایزوتوپی k^H/k^D (نسبت به هراتم هیدروژن) چقدر است؟ (b) چه مقدار نسبی از DCI و HCl انتظار دارید از $C_6H_5CHD_2$ بدست آورید؟

وجود - یا عدم وجود - یک اثر ایزوتوپی برای یک واکنش خاص دارای اهمیت زیادی برای یک شیمیدان آلی است. بعنوان اولین مثالمان که چگونه این مفهوم می تواند به کسار رود، اجازه دهید به مساله اصلی یعنی شواهد برای تائید مکانیسم E:2 برگردیم. اجازه دهید آلکیل هالید استخلافی، ۲- فنیل ایتیل برومید $C_6H_5CH_2CH_2Br$ را مورد مطالعه قرار دهیم. گروه فنیل - C_6H_5 از ترکیب آروماتیک بنزن - C_6H_6 مشتق می شود (اغلب فنیل به Ph نمایش داده می شود). هنگامی که این گروه به یک آلکیل هالید متصل شود، اثراتی را بر واکنشهای هالید از جمله حذف اعمال می کند؛ ما این اثرات را هنگامی که با آنها مواجه شویم ذکر کرده و در باره وجود آنها بحث می کنیم (فصل ۱۶). ولیکن در این مقطع فقط کافیسیت بدانیم که گروه C_6H_5 - بخودی خود در مقابل واکنشگرهای ایجادکننده حذف بی اثر بوده و فقط می تواند به عنوان یک استخلاف در نظر گرفته شود.

۲- فنیل ایتیل برومید نشان دار شده $C_6H_5CD_2CH_2Br$ تهیه گردیده. این ترکیب همان طور که می بینیم حاوی دو تریتم در هر دو موضع β یعنی جایی که هیدروژن در حذف باید از دست رود، می باشد. ثابت سرعت (k^D) برای دهیدروبرومیناسیون این ترکیب با سدیم اتواکسید اندازه گیری شده و با ثابت سرعت (k^H) برای واکنش ۲- فنیل ایتیل برومید معمولی (نشان دار نشده) در همان شرایط مقایسه گردید. معلوم شد که $k^H/k^D = 7$ است، یعنی ترکیبی که شامل پروتیم است هفت بار سریعتر از ترکیب حاوی دو تریتم عمل نموده است. اثر ایزوتوپی به این اندازه را دیدیم که از شکستن یک پیوند کربن - هیدروژن قابل انتظار است.



$$k^H/k^D = 7$$

حال چه اهمیتی وجود اثر ایزوتوپی در اینجا دارد؟ غیر از اینکه نشان می دهد که پیوند کربن - هیدروژن - β شکسته شده است و ما قبلاً آنرا از محصولات واکنش، می دانستیم، چیزی که اهمیت دارد این است که نشان می دهد شکستن پیوند کربن - هیدروژن - β در مرحله تعیین کننده سرعت قرار می گیرد.

البته این حقیقت بر مکانیسم E2، منطبق است. شکستن پیوند کربن - هیدروژن-β در تنها مرحله واکنش - در مرحله تعیین کننده سرعت - صورت می گیرد. برای درک اهمیت این نکته، در نظر بگیرید که واکنش از طریق مکانیسم E1 پیش رفته است. در اینجا نیز پیوند کربن - هیدروژن-β شکسته می شود و پروتیم از دوتریم سریعتر حذف می گردد. ولیکن این حذف از کربوکایتون در دومین و یا مرحله سریع، صورت می گیرد. سرعت این مرحله در - سرعت کل واکنش تأثیری ندارد. سرعت به وسیله مرحله اول یعنی تشکیل کربوکایتون تعیین می شود و این مرحله شامل شکستن پیوند کربن - هیدروژن نیست (اثر ایزوتوپی در مرحله اول وجود دارد ولیکن این اثر ایزوتوپی یک اثر ایزوتوپی یک اثر ایزوتوپی ثانویه است و بسیار کمتر از اثر اولیه مشاهده شده برای واکنش E2 می باشد). سرعت کل واکنش به وسیله E1 که با ناپدید شدن سبستریت اندازه گیری می شود اثر ایزوتوپی اولیه را نشان نمی دهد.

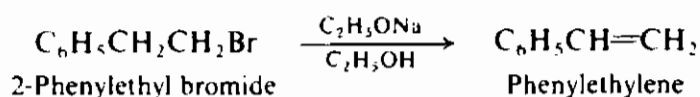
حال ما چه انتظاری از واکنش از طریق کربانیون داریم؟ چنانچه کربانیونها بطور غیر قابل برگشت ایجاد شوند، مرحله اول تعیین کننده سرعت است. این مرحله، البته شامل حذف پروتون به وسیله باز بوده و باید برای دوتریم کندتر از پروتیم باشد. از این رو اثر ایزوتوپی اولیه قابل انتظار است.

(اگر کربانیونها بصورت قابل برگشت ایجاد شوند، دوتریم سریعاً با پروتیم، همان طور که در بخش بعدی دیده می شود تعویض شده و بررسی اثر ایزوتوپی با ابهام همراه است.)

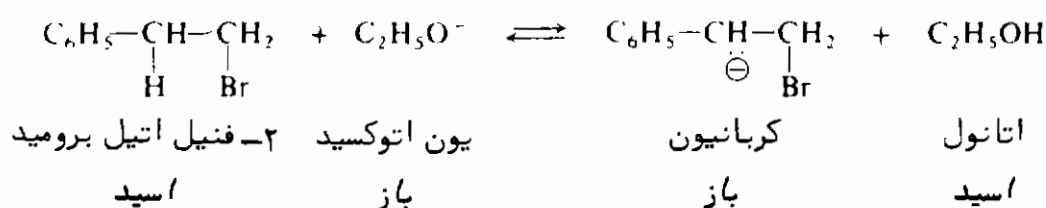
۱۹ - ۷ شواهد برای مکانیسم E2، عدم وجود تعویض هیدروژن

Evidence for the E2 mechanism. Absence of hydrogen exchange

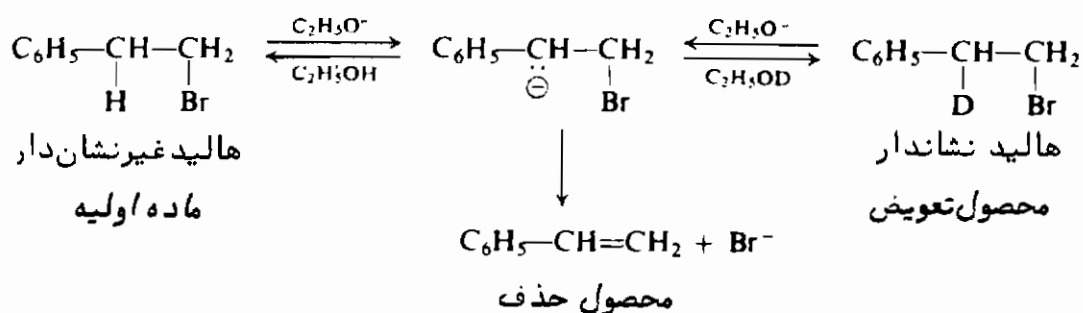
این حذفهای درجه دوم (d) همراه با تعویض هیدروژن نیستند. آزمایشاتی برای بررسی ایجاد کربانیونها بطریق قابل برگشت انجام شده است. در این آزمایشات از دوتریم برای نشان دار کردن استفاده شده است. اما این بار نه برای مطالعه اثرات ایزوتوپی، بلکه برای ردیابی، تعویض هیدروژن. اجازه دهید ببینیم که این طریق به چه نحو موثر است. دهیدروهاالوژناسیون ۲- فنیل اتیل برومید را در نظر بگیرید. این سبستریت، همان طور که خواهیم دید (بخش ۱۷-۱۶)، از این رو انتخاب شده است که گروه فنیل تمایل زیادی به ایجاد کربانیونها دارد. دهیدروهاالوژناسیون به وسیله سدیم اتواکسید C_2H_5ONa



در محلول اتانول انجام گرفت. ایجاد کربانیونها شامل تبدیل باز، یون اتواکسید، به اسید مزدوج، اتانول، می باشد که حلال است.



در آزمایش عملاً، سابستریت ۲- فنیل اتیل برومید (غیر نشان دار شده) و حلال اتانول نشاندار شده $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ است. در نظر بگیرید هنگامی که کربانیونها تشکیل شوند و همچنین بطور برگشت پذیر ایجاد گردند، چه اتفاقی می افتد. بسیاری از آنها دوباره و چند بساره هیدروژن را به دست آورده و قبل از آنکه نهایتاً با از دست دادن یون هالید به آلکن تبدیل شوند، به ماده اولیه مبدل می گردند. آنها این هیدروژن را از حلال، اسید مزدوج باز، بدست می آورند. این اسید در واقع تنها اسیدی است که با قدرت اسیدی قابل توجهی در محیط وجود دارد. ولیکن تقریباً همه مولکولهای حلال $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ بوده و $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ نیستند و از اینرو در واکنش برگشت، کربانیونها تقریباً باید همیشه دوترون و نه پروتون را جذب نمایند.



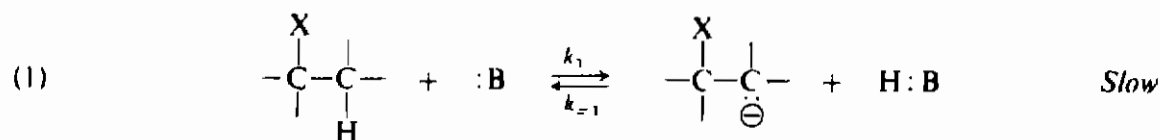
واکنش تا تبدیل نیمی از سابستریت به آلکن ادامه می یابد. سپس واکنش قطع شده و ۲- فنیل اتیل برومید مصرفی، بازیابی می گردد. تجزیه طیف جرمی نشان می دهد که در این ماده دوتریم وجود ندارد. آزمایشات مشابهی با سایر سیستمها نیز نتیجه یکسانی را می دهد. از اینرو واکنشهای حذفی درجه دوم (d) همراه با تعویض هیدروژن نیستند. از اینرو حقیقت (d) مکانیسمی را که در آن کربانیون بطریق برگشت پذیر تشکیل می شود رد می نماید. در واقع این حقیقت با مکانیسم E2 که فرصتی برای تعویض هیدروژن فراهم نمی کند، منطبق است.

۲۰ - ۲۷ شواهد برای مکانیسم E2 ، اثر عنصری

Evidence for the E2 mechanism. The element effect

حذفهای درجه دوم (e) اثر عنصری بزرگی را نشان می‌دهند .

اجازه دهید مجدداً نظری به دو مرحله مکانیسم کربانیون بیندازیم . عدم وجود تعویض هیدروژن که در بخش قبل مورد بحث قرار گرفت کاملاً وجود چنین مکانیسمی را رد نمی‌کند . فقط نشان می‌دهد که اگر کربانیونها تشکیل شوند ، بصورت غیرقابل برگشت تشکیل می‌شوند . یعنی آنها یونهای هالید را سریعتر از بدست آوردن پروتونها از دست می‌دهند . یعنی باید k_2 بسیار بزرگتر از k_{-1} باشد ،



کربانیون‌هایی که به‌طور غیرقابل برگشت تشکیل می‌شوند $k_2 \gg k_{-1}$

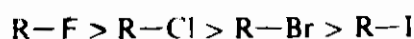
حال اگر چنین باشد ، دیدیم (بخش ۱۶-۷) ، مرحله (۱) ، مرحله تعیین‌کننده سرعت بوده و سرعت مرحله (۲) اثری بر سرعت کل واکنش ندارد . بسته به شرایط ، مرحله (۲) ممکن است سریعتر یا کندتر باشد ولیکن در واقع مهم نخواهد بود ؛ مرحله (۱) ، مرحله آهسته و مهم بوده و سرعت این مرحله تعیین‌کننده آنست که واکنش با چه سرعتی انجام می‌شود . بنابراین در این مقطع از تجزیه و تحلیل مان ، ما با دو مکانیسم ممکن برای حذف درجه دوم مواجه هستیم . مکانیسم E2 و مکانیسم کربانیون ، که مرحله تعیین‌کننده آن مرحله تشکیل کربانیون است . برای انتخاب یکی از این دو ، ما باید این اختلاف کلیدی را تشخیص دهیم که پیوند کربن - هالوژن در مرحله تعیین‌کننده سرعت E2 اما نه در مرحله تعیین‌کننده مکانیسم کربانیون شکسته می‌شود ، از این رو سهولت شکستن پیوند کربن - هالوژن باید بر سرعت حذف E2 موثر بوده و تأثیری در سرعت حذف به وسیله مکانیسم کربانیون (غیرقابل برگشت) نداشته باشد .

حال برای این که بگوئیم یک پیوند خاص در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می شود یا خیر، ما می توانیم نگاهی به اثر ایزوتوپی همان طور که در مرحله مطالعه شکستن پیوند - کربن - هیدروژن - (بخش ۱۸-۷) بکار رفت، بیندازیم. اما در این مورد عمل مشکل تری را داریم. در اینجا ما با از دست رفتن هیدروژن که از نظر جرمی ۲ یا ۳ برابر اختلاف دارد مواجه نیستیم. ما با عناصر سنگینتری مانند کلر که اختلاف ایزوتوپی آنها فقط چند درصد است سروکار داریم. این اختلاف کم منجر به وجود اختلاف کمی در سهولت شکستن هر پیوند می شود.

جوزف بانث^۱ (دانشگاه کالیفرنیا - سانتا کروز) شاهی در این مورد ارائه نموده که سالها شناخته شده بود و او آنرا اثر عنصری نامید.

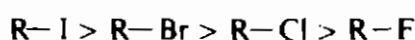
انرژی تفکیک غیریکخواخت پیوند (جدول ۳-۱ صفحه) نشان می دهد که ترتیب قدرت پیوندهای کربن - هالوژن بقرار زیر است.

انرژی تفکیک غیر
یکخواخت پیوند



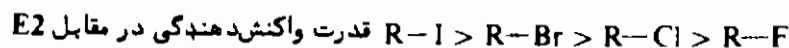
در هر واکنش S_N1 و S_N2 پیوند کربن - هالوژن در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می شود. همان طور که انتظار می رود قدرت واکنش دهندگی در جایگزینی نوکلئوفیلی به قرار زیر است

قدرت واکنش دهندگی
در مقابل S_N1 یا S_N2



سرعت واکنش متناسب با سهولت شکستن پیوند کربن - هالوژن است، اختلاف در سرعت در اینجا کاملاً زیاد است. به عنوان مثال آلکیل برومیدها ۲۵ تا ۵۰ برابر سریعتر از آلکیل کلریدها عمل می کنند. این اثرات عنصری در واقع بیشتر از اثرات ایزوتوپی مشاهده شده برای شکستن پیوندهای پروتیم و دوتریم است که به علت اختلاف زیادتر در قدرت پیوند می باشد.

حال در این واکنشهای حذفی قدرت واکنش دهندگی آلکیل هالیدها همردیف قدرت واکنش دهندگی آنها در واکنشهای جایگزینی است.



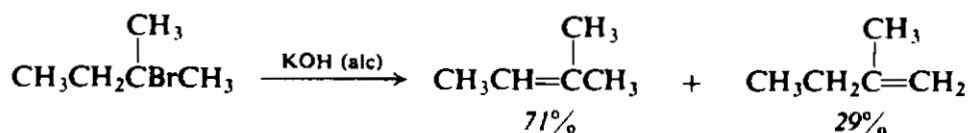
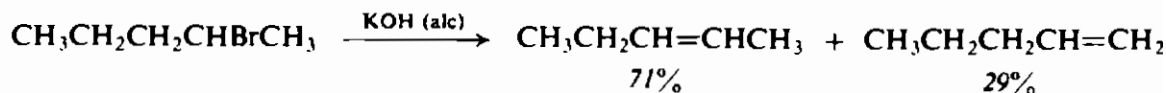
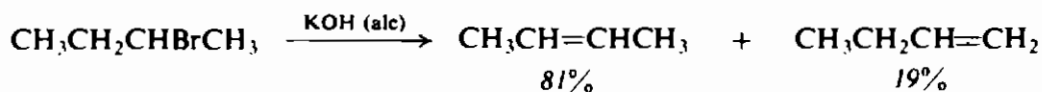
با اثرات عنصری به این اندازه، آلکیل برومیدها ۴۰ تا ۶۰ بار سریعتر از کلریدها عمل نموده و با بررسی دامنه کامل فعالیت آلکیل یدیدها بیش از ۲۵۰۰۰ برابر از فلوریدها فعالترند. واضحاً سرعت شکستن پیوند کربن-هالوژن در سرعت کل حذف موثر است. اثرات ایزوتوپی گروه ترک‌کننده در واقع برای واکنشهای حذفی اندازه‌گیری شده و معلوم گردیده به اندازه‌ای است که با میزان شکستن پیوند در حالت گذرا متناسب است. از این رو مکانیسم E2 بر همه این حقایق منطبق می‌باشد و عموماً "بعنوان راه عبور اصلی حذف-۱، ۲ پذیرفته می‌شود".

۲۱-۷ واکنش E2: جهت‌گیری و قدرت واکنش‌دهندگی

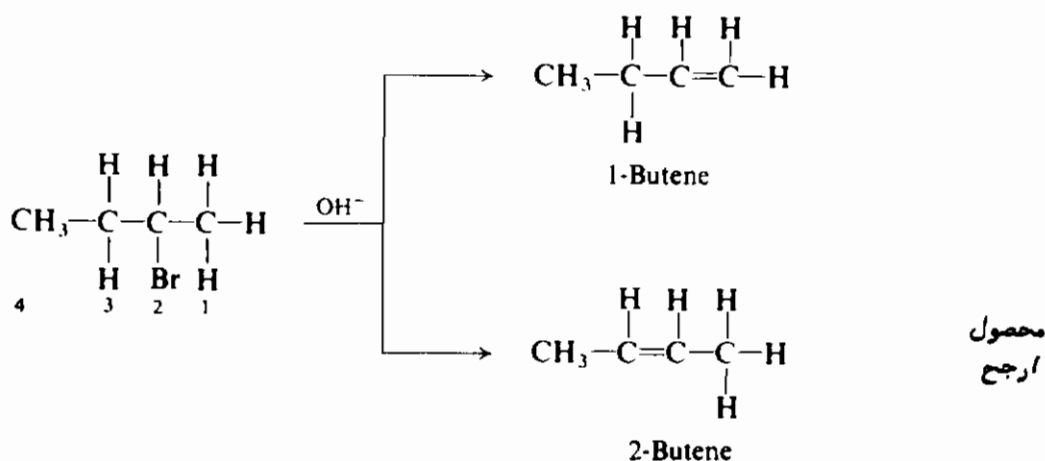
The E2 reaction: orientation and reactivity

تا کنون ما توجهمان را به شواهد مربوط به دهنده‌های هالوژن‌اسیون درجه دوم، که از طریق مکانیسم E2 پیش می‌رود معطوف کرده‌ایم. حال اجازه دهید به سایر خصوصیت‌های این واکنش نظری بیندازیم.

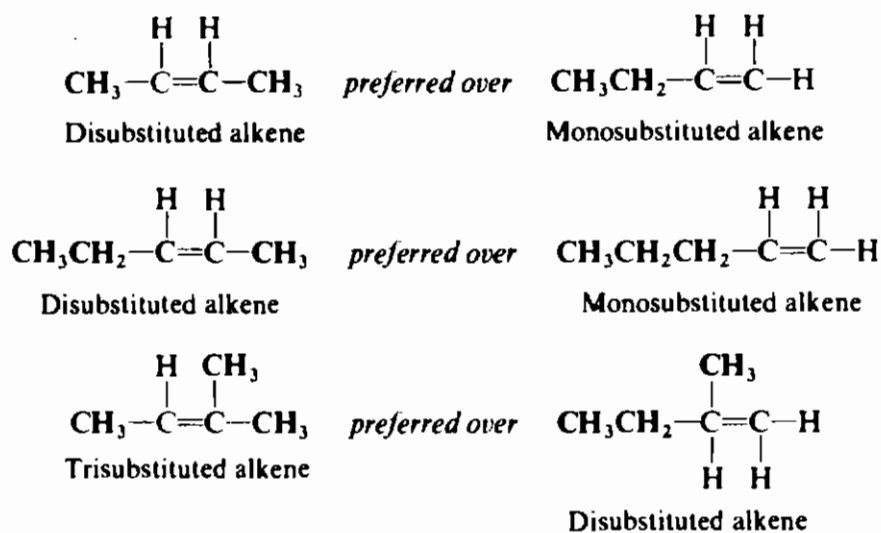
دیدیم (بخش ۱۲-۷) که دهنده‌های هالوژن‌اسیون مخلوطی از آلکنهای ایزومری ایجاد می‌نماید. در چنین حالتی چنانچه ایزومری وجود داشته باشد کدام ایزومر ارجحیت دارد؟ مطالعه بسیاری از واکنشها نشان می‌دهد که معمولاً "یک ایزومر بطور ارجح ایجاد می‌شود و ممکن است که ایجاد چنین ایزومری را پیش‌بینی نمود. یعنی جهت‌گیری حذف را براساس ساختمان مولکولی پیش‌بینی کرد



به عنوان مثال بوتیل برومید نوع دوم را در نظر بگیرید. حمله باز به هر یک از سه هیدروژن β (هیدروژنهای کربن ۱) منجر به ایجاد ۱-بوتن می‌شود. حمله به هر یک از دو هیدروژن β (هیدروژنهای کربن ۳) منجر به تشکیل ۲-بوتن می‌گردد. می‌بینیم که ۲-بوتن محصول اصلی است علی‌رغم اینکه شانس تشکیل آن ۲:۳ می‌باشد.



چنانچه ما نظیرمان را نه به هیدروژنهایی که حذف می شوند بلکه بر روی آلکنی که تشکیل می شود معطوف کنیم ، موارد زیر را مشاهده می کنیم ، محصول ارجح ۲- بوتن یک آلکن دو استخلافی است در حالیکه ۱- بوتن یک آلکن یک استخلافی می باشد ؛ یعنی ۲- بوتن دارای دو گروه آلکیل (دو CH_3) متصل به پیوند دوگانه کربن و ۱- بوتن فقط دارای یک گروه آلکیل (C_2H_5) می باشند .



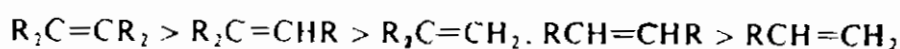
در مثالهای دیگر می بینیم که تشکیل یک آلکن دو استخلافی بر تشکیل یک آلکن یک استخلافی و تشکیل یک آلکن سه استخلافی بر آلکن دو استخلافی ارجحیت دارد . این موارد بصورت یک الگو بوسیله شیمیدان روسی الکساندر سایتزف^۱ (دانشگاه کازان) ابتدا مشاهده شد . وی این موارد را در سال ۱۸۷۵ بصورت قانونی خلاصه و فرموله نمود .

۱- Alexander Saytzeff

در د هیدرو هالوژن‌سیون، محصول ارجح، آلکنی است که تعداد بیشتری گروه آلکیل به پیوند دوگانه اتمهای کربن آن چسبیده باشد.

دهیدرو هالوژن‌سیون یک واکنش غیرقابل برگشت است، بنابراین یکبار دیگر جهت‌گیری به وسیله سرعت‌های نسبی واکنش‌های رقیب تعیین می‌گردد. ۲- بوتن سریعتر از ۱- بوتن از بوتیل برومید نوع دوم ایجاد می‌شود، زیرا ۲- بوتن سریعتر از ۱- بوتن تشکیل می‌شود. آلکن با گروه‌های آلکیل بیشتر محصول ارجح است زیرا سریعتر از آلکن‌های دیگر تشکیل می‌شود چیزی که قانون سایتزف به ما می‌گوید ترتیبی است که سرعت‌های نسبی تشکیل آلکن‌ها را نشان می‌دهد.

سهولت تشکیل آلکن‌ها



در بخش ۴-۸ ما شواهدی را خواهیم یافت که نشان می‌دهد پایداری آلکن‌ها دقیقاً چنین ترتیبی را دارد.

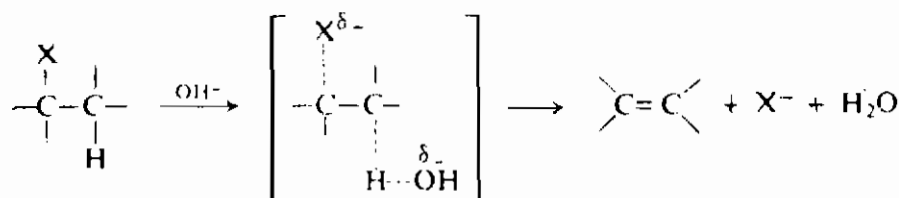
پایداری آلکن‌ها



براین اساس ما می‌توانیم قانون سایتزف را دوباره بررسی کرده و چنین بگوئیم: در د هیدرو-هالوژن‌سیون، آلکنی که پایدارتر است سریعتر تشکیل می‌شود. تشکیل ارجح ایزومر پایدارتر، جهت‌گیری سایتزف نامیده می‌شود.

در این فرم، قانون عموماً مفیدتر است زیرا در مواردی بکار می‌رود که پایداری آلکن به وسیله سیمای ساختمانی غیر از استخلاف‌های آلکیل بیان می‌شود (بخش‌های ۱۲-۹ و ۲۳-۱۶). به علاوه این فرموله نمودن ما را مستقیماً "بطرف عاملی که واقعا دخالت دارد هدایت می‌نماید".

حالت گذرای واکنش E2 را در نظر بگیرید. پیوندهای هیدروژن و گروه ترک کننده به صورت جزئی شکسته شده و پیوند دوگانه به صورت جزئی ایجاد گردیده است. از این رو حالت گذرا خصوصیات قابل ملاحظه‌ای از آلکن را کسب نموده است. عواملی که آلکن، و در این حالتها گروه‌های آلکیل را پایدار می‌کند می‌توانند آلکن اولیه در حالت گذرا را نیز پایدار کنند. E_{act} پائین آمده و آلکن سریعتر تشکیل می‌شود. یکبار دیگر مانند تشکیل رادیکال‌های آزاد و کربانیونها خصوصیت محصول حالت گذرا، عامل اصلی در تعیین پایداری و از این رو در تعیین سرعت واکنش است.



حالت گذرا:
پیوند دوگانه‌ای که
بخشی از آن تشکیل شده است

ولیکن خصوصیت آلکنی حالت گذراتنها شامل موثر در حذف نیست در نتیجه جهت‌گیری همیشه از قانون سایترف پیروی نمی‌کند. این مساله هنگامی که سبتریت‌های غیر از آلکیل هالیدها و آلکیل سولفوناتها مورد نظرند، صادق است در بخش ۶-۲۳ به نوع دیگری از جهت‌گیری، هافمن و به عواملی که در پشت آن قرار دارد نظر می‌اندازیم. ما خواهیم دید که جهت‌گیری در حذف نتیجه عمل چندین عامل است که اغلب نیز با هم مخالفت می‌نمایند. جهت‌گیری سایترف مشاهده شده برای حذف از آلکیل هالیدها و سولفوناتها، ناشی از عامل ارجح پایداری آلکن در حالت گذرا است.

پایداری آلکن نه تنها تعیین‌کننده جهت‌گیری دهیدروهاالوژناسیون است بلکه عامل مهمی در تعیین قدرت واکنش‌دهندگی یک آلکیل هالید در مقابل حذف می‌باشد. به عنوان مثال واکنش آلکیل هالیدهای مختلف با سدیم اتوکسید در اتانول و در ۵۵ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. چیزی که می‌بینیم این است که حتی اگر ما چندین هیدروژن β داشته باشیم سرعت نسبی به‌ازاء هر هیدروژن با بیشتر شدن تعداد استخلافات آلکن، افزایش می‌یابد.

سبتریت	محمول	سرعت‌های نسبی H	سرعت‌های نسبی به‌ازاء یک H
CH ₃ CH ₂ Br	→ CH ₂ =CH ₂	1.0	1.0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	→ CH ₃ CH=CH ₂	3.3	5.0
CH ₃ CHBrCH ₃	→ CH ₃ CH=CH ₂	9.4	4.7
(CH ₃) ₃ CBr	→ (CH ₃) ₂ C=CH ₂	120	40

همان‌طور که در سری آلکیل هالیدها از ۱ به ۲ و ۳ پیش رویم، بنا به تعریف، ساختمان دارای شاخه‌های بیشتری بر روی کربنی می‌شود که هالوژن را حمل می‌نماید. این افزایش در ساختار شدن دونتیجه دارد؛ یکی آنکه تعداد زیادی از هیدروژن‌های β را برای حمله باز فراهم می‌آورد و از این رو عامل احتمال برای واکنش حذفی مطلوب‌تر می‌گردد، و دوم "منجر به تشکیل آلکن با شاخه بیشتر یعنی آلکن پایدارتر شده و از اینرو یک حالت گذرای پایدار و E_{act} پایین‌تر حاصل می‌شود. در نتیجه تلفیق عوامل، در دهیدروهاالوژناسیون E2 ترتیب قدرت

واکنش دهنده‌گی آلکیل هالیدها بقرار زیرند:

$3 > 2 > 1$ قدرت واکنش دهنده‌گی RX در مقابل E2

بهرحال ما می‌توانیم بطور عمیقتری ساختمان سبستریتها را مورد بررسی قرار دهیم. یک سبستریت ممکن است در یک خانواده و یا خانواده دیگری باشد و بهر حال از آن یک آلکن بسیار شاخه‌دار بدست آید و انتظار داریم که هر دو فعال باشند. گرچه تعداد هیدروژنهای | کمتر است معمولاً این انتظار صحیح است. هنگامی که دو عامل مخالف یکدیگرند، پایداری آلکن، عامل احتمال را تحت الشعاع قرار می‌دهد.

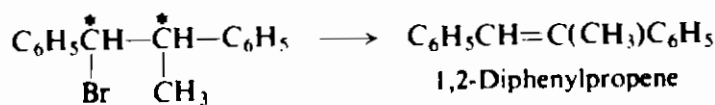
مسأله ۹ - ۷ محصولات اصلی حاصل از دهیدروهالوژناسیون مسأله ۵-۷ صفحه ۳۹۵ را پیش‌بینی نمایند.

مسأله ۱۰-۷ ترتیب فعالیت در مقابل دهیدروهالوژناسیون E2 را برای ترکیبات زیر پیش‌بینی نمائید: اتیل برومید، n - پروپیل برومید، ایزوبوتیل برومید، نئوپنتیل برومید، پاسخهای خود را مفصلاً توضیح دهید.

۲۲ - ۷ واکنش E2: استرئوشیمی، حذف سین و آنتی

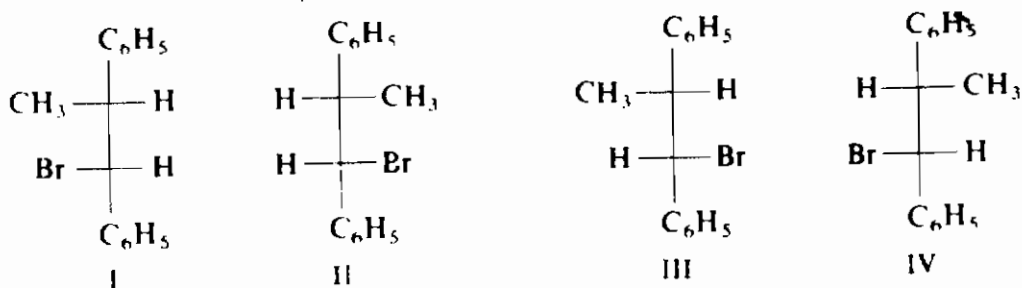
The E2 reaction: stereochemistry. *syn*- and *anti*-Elimination

دهیدروهالوژناسیون ۱-برمو-۱-۲-دی‌فنیل پروپان را مورد بررسی قرار دهید. این ترکیب دارای دو مرکز کایرال است و ما می‌توانیم بسادگی نشان دهیم که این ترکیب می‌تواند بصورت دو زوج انانتیومر وجود داشته باشد: I و II که به اریترئوموسوم است و III



1-Bromo-1,2-diphenylpropane

و IV که ترئو نامیده می‌شود. هر جفت با جفت دیگر دی‌آسترئومر هستند.

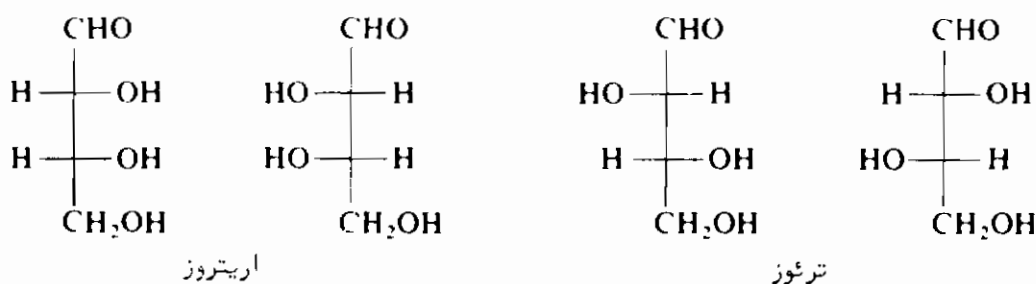


اریترو

ترئو

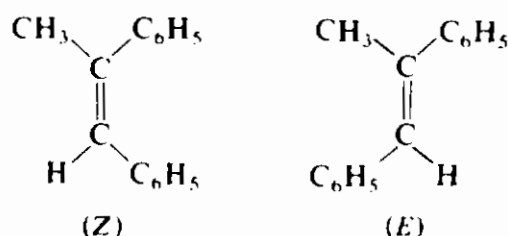
1-Bromo-1,2-diphenylpropane

اصطلاحات اریتر و ترئو اغلب به وسیله شیمیدانان آلی برای متمایز نمودن دی استرنو مرهای شامل دو کربن کایرال بکار می رود. آنها از نامهای آلدوزهای دی استرنومری (کربو-هیدراتها فصل ۲۸) اریتر و ترئوز مشتق می شوند. چنانچه ما فرمولهای صلیبی را برای این آلدوزها رسم نمائیم، بزرگترین گروهها در بالا و پائین قرار می گیرند و H ها و OH ها



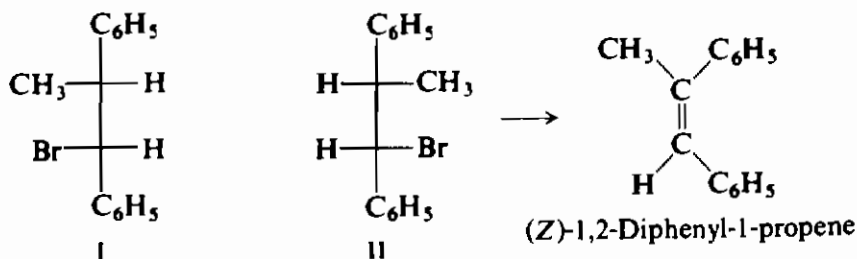
در دو طرف قرار می گیرند. در اریتر ما استخلافات یکسان را (مثلاً "دو H را) در یک طرف فرمول می بینیم، در ترئوز آنها در طرف مقابل قرار دارند. به همین طریق در مورد ۱-برمو - ۲-دی فنیل پروپان گروه بزرگ C_6H_5 در بالا و پائین قرار داده می شود در حالی که H ها در یک طرف در ایزومرهای اریتر و در دو طرف مقابل در ایزومرهای ترئو قرار می گیرند.

محصول نیز بصورت استرنو ایزومرها وجود دارند. یک زوج ایزومر هندسی E و Z



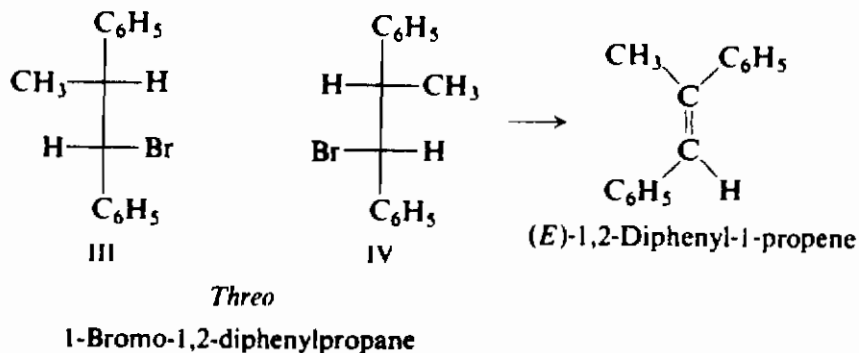
1,2-Diphenyl-1-propene

اگر ما از هالید اریتر I و II شروع کنیم چه استرنو ایزومری از آلکن حاصل می شود؟ مخلوطی از هر دو آنها؟ خیر هالید اریتر فقط آلکن Z را ایجاد می کند. از آنجاکه واکنش فقط یک دی استرنومر را از یک زوج ممکن ایجاد می کند، استرنو انتخابی است (بخش ۱۷-۶)؛



Erythro

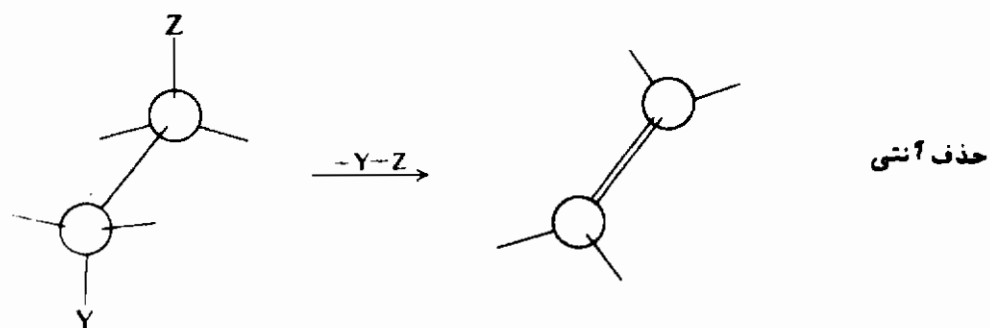
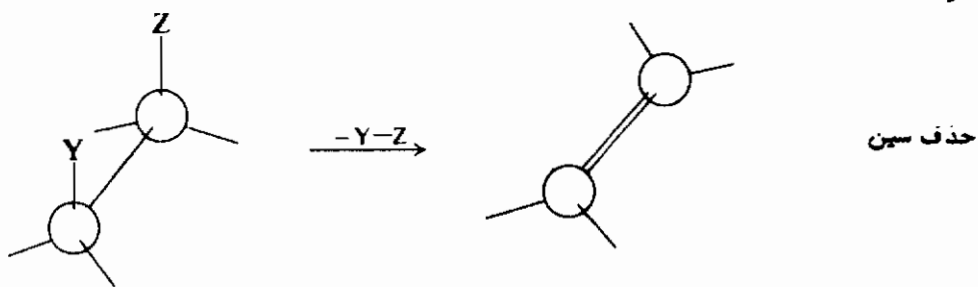
1-Bromo-1,2-diphenylpropane



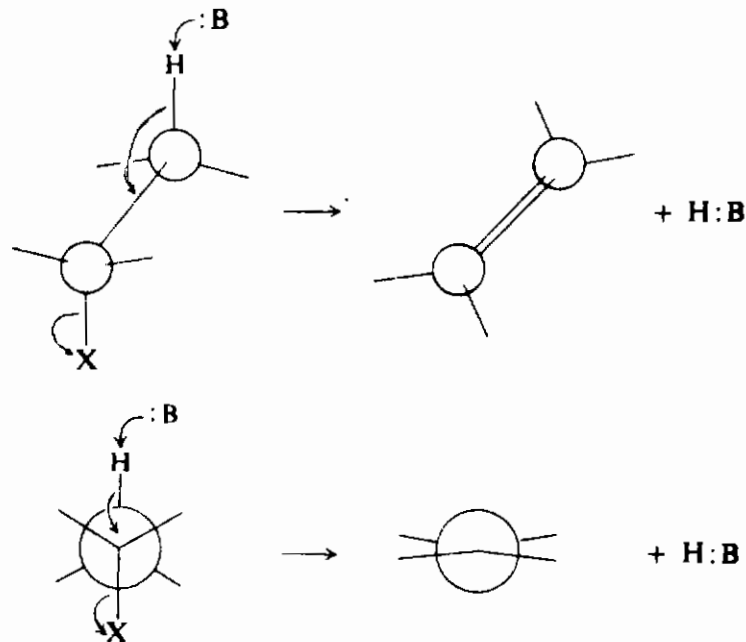
حال تصور کنید که از هالید ترئو III و IV شروع کنیم، آیا باز هم آلکن Z را بدست می‌آوریم؟ خیر هالید ترئو فقط آلکن E را ایجاد می‌نماید. اینکه چه محصولی را به دست می‌آوریم بستگی به این دارد که از چه ترکیبی شروع کرده‌ایم، از آنجا که مولکولهای مختلف از نظر استرئو شیمیایی بطور متفاوتی وارد واکنش می‌شوند و محصولات استرئوایزومری ایجاد می‌کنند. واکنش استرئو ویژه است (بخش ۱۷-۶).

سایر مطالعات نشان می‌دهند که این نتایج الگو و نمونه هستند. حذف E2 هم استرئو انتخابی و هم استرئو ویژه است.

برای تشریح نوع استرئو ویژگی که ممکن است در واکنشهای حذفی مشاهده شود از مفهوم حذف سین و حذف آنتی استفاده می‌شود. این اصطلاحات نامهای مکانیسمهای ویژه‌ای نیستند، آنها فقط نشان‌دهنده حقایق استرئو شیمیایی هستند. یعنی گروههای حذف‌شونده از یک طرف صفحه (سین) پیوند دوگانه در حال تشکیل و یا طرفهای مقابل آن (آنتی) حذف شوند.

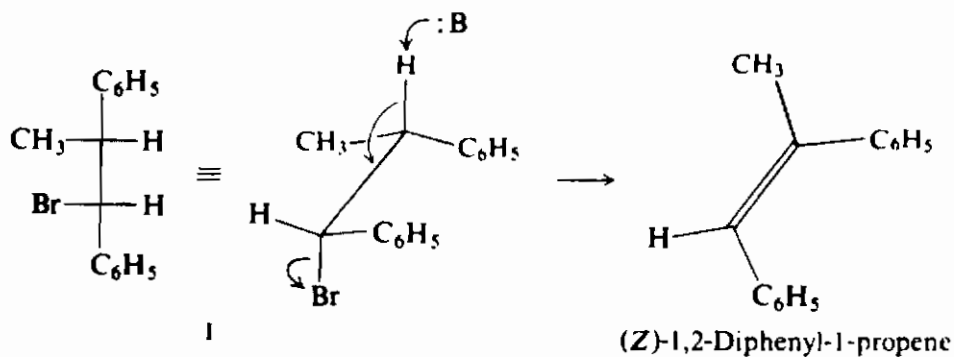


چنانچه این مثال و سایر مثالها نشان می‌دهند، حذف E2 اصولاً "از نوع حذف آنتی" است. در حالت گذرا هیدروژن و گروه ترک‌کننده نسبت بهم رابطه آنتی را دارند (بخش ۵-۳) که مخالف حالت گوش یا پوشیده است (شکل ۶-۷)

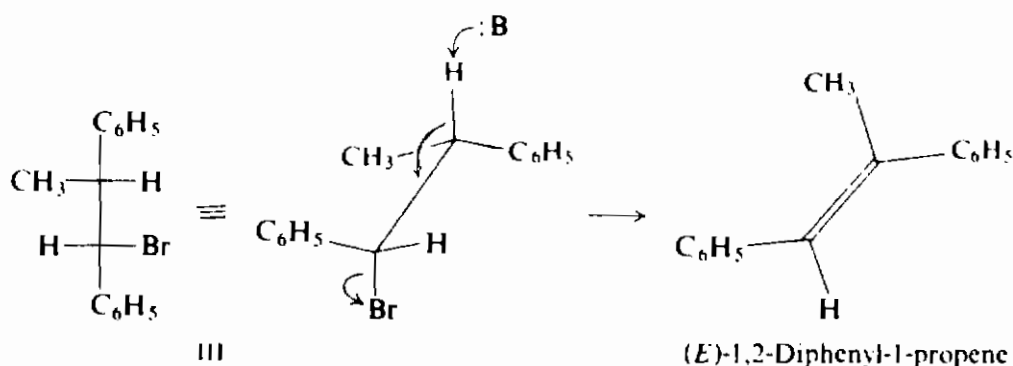


شکل ۶-۷ واکنش E2 آلکیل هالیدها: حذف آنتی، هیدروژن و گروه ترک‌کننده X دورترین فاصله ممکن را از هم دارند و نسبت بهم آنتی هستند.

از این روی استرئومر I (یا انانتیومر II) آلکن Z را ایجاد می‌نماید:

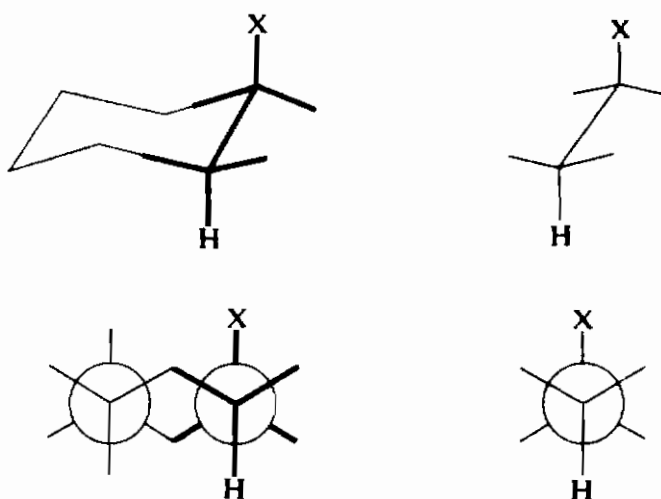


و دی‌استرئومر III (یا انانتیومر IV) آلکن E را ایجاد می‌نماید:



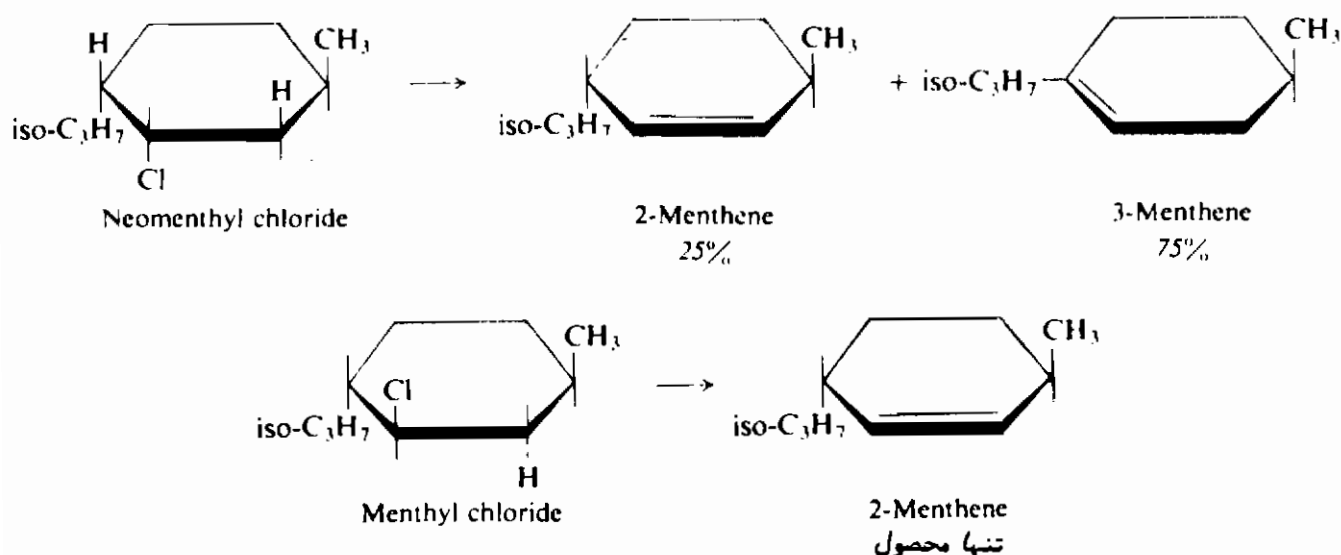
قبلاً" (بخش ۴-۷) ما E2 و S_N2 را طوری بهم ارتباط دادیم که هالید بدو سیلند نوتی حمله نوکلفویلی از مولکول رانده شود؛ نوکلفویل. کربن β بوده که با استفاده از یک زوج الکترون باقیمانده از عزیمت پروتون شروع به ایجاد پیوند یعنی پیوند π با کربن α می‌نماید. براین اساس ارجح بودن حذف آنتی نشان می‌دهد که حمله نوکلفویلی ترجیحاً "در سطح کربن آلفا در دورترین فاصله از هالید در حال ترک شدن، صورت می‌گیرد. با حمله از عقب در جایگزینی نوکلفویلی آشنایی دارید.

ارجحیت حذف آنتی از هالیدها می‌تواند بسیار زیاد باشد. برای این که ببینیم این ارجحیت تا چه میزان است ما باید نظرها را از ترکیبات زنجیر باز به ترکیبات حلقوی معطوف کنیم. در حلقه‌های سیکلوهگزان استخلافهای ۲،۱ هنگامی می‌توانند کنفورماسیون آنتی را نسبت بهم داشته باشند که در مواضع محوری قرار گیرند و آنهم در صورتی که فقط نسبت بهم ترانس باشند (به شکل ۷-۷ توجه کنید).



شکل ۷-۷ فقط استخلافهای ۲،۱- ترانس می‌توانند رابطه آنتی داشته باشند.

یک مثال خاص را مورد نظر قرار می‌دهیم؛ حذف E2 نئومنیل کلرید را به مخلوطی از ۷۵٪ ۳-منتن و ۲۵٪ ۲-منتن تبدیل می‌کند. این تقریباً همان چیزی است که ما ممکن است انتظار داشته باشیم، یعنی ۳-منتن که دارای استخلافات بیشتری است و پایدارتر می‌باشد و لذا محصول ارجح است، ولیکن با اختلاف واضحی حذف E2 ترکیب دی استرئومری منتیل کلرید را فقط به ۲-منتن کمتر پایدار تبدیل می‌نماید.

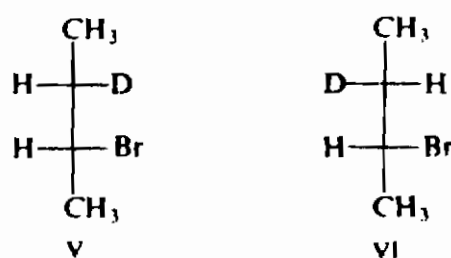


چگونه می‌توانیم این اختلافات در رفتار را توجیه کنیم؟ در نئومنیل کلرید در هر طرف کلریک هیدروژن بصورت ترانس نسبت به آن قرار دارد که می‌تواند کنفورمسیون آنتی را انتخاب کند. هرکدام از هیدروژن‌ها قابل حذف بوده و نسبت محصولات از طریق معمول یعنی پایداری آلکن‌های تشکیل شده تعیین می‌گردد. از طرف دیگر در منتیل کلرید فقط یک هیدروژن نسبت به کلر ترانس بوده و تنها هیدروژنی است که ایجاد آلکنی ناپایدارتر قابل حذف است.

واضح است که واکنش‌های E2 همچنین می‌توانند با حذف سین همراه باشند. در حالت گذرا هیدروژن و گروه ترک‌کننده نسبت بهم پوشیده (یا گوش) هستند. گرچه در مورد آلکیل هالیدها غیر معمولی است، حذف سین غالباً در مورد نمک‌های چهارتایی آمونیم (بخش ۶-۲۳) و گاهی برای آلکیل سولفونات‌ها مشاهده می‌شود. در زمینه الکترونی، پایدارترین حالتها گذرا آنهایی هستند که هیدروژن و گروه ترک‌کننده در یک صفحه قرار می‌گیرند. زیرا این حالت اجازه می‌دهد تا اوربیتال‌های p اولیه برای ایجاد جزئی از پیوند دوگانه همپوشانی نمایند. از دو حذف از یک صفحه چنانچه همه چیز یکسان باشد احتمالاً آنتی ساده‌تر از سین انجام می‌گیرد. ولیکن عوامل مختلفی ممکن است استرئوشیمی را به یک طرف یا طرف دیگر

هدایت نمایند. اثرات کنفورماسیونی و همچنین درجه خصوصیات کربانیونی دخالت دارند، استرئوشیمی به وسیله قدرت باز و حجیم بودن آن و حجم گروه ترک‌کننده تحت تاثیر قرار می‌گیرد. سیستمهای حلقوی حالت‌های خاصی ایجاد می‌نمایند. در سیکلو هگزانها، مشکل است که استخلافات ۱ و ۲ سپس بصورت سین در یک صفحه قرار گیرند ولیکن همین امر در سیکلو پنتانها براحتی صورت می‌گیرد.

مسأله ۱۱-۷ هنگامی که دی‌استرئومر ۷ (وانانتیومرش) در معرض C_2H_5OK در



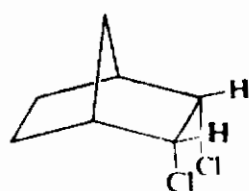
C_2H_5OH . قرار گیرند بدون حذف دوتریم سپس ۲- بوتن و با حذف دو تریم ترانس ۲- بوتن تولید می‌شود؛ دی‌استرئومر VI (وانانتیومرش) بدون حذف دوتریم ایجاد ترانس ۲- بوتن می‌کنند. چگونه این حقایق را توصیف می‌کنید؟ استرئوشیمی حذف در این حالت چیست؟

مسأله ۱۲-۷ از ایزومرهای مختلف ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶- هگزا کلرو سیکلو هگزان، یکی از ایزومرها واکنش دهیدرو هالوژناسیون بوسیله باز را بسیار کندتر از سایرین انجام می‌دهند. کدام ایزومر احتمالاً "ایزومر غیرفعال است و چرا غیرفعال است؟

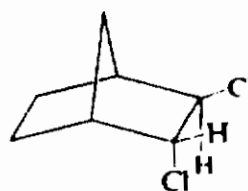
مسأله ۱۳-۷ با استفاده از مدل، حقایق زیر را تشریح نمایید.

(a) گروه فنیل هنگامی که به پیوند دوگانه کربن متصل شود یک آلکن را بسیار پایدار نموده (بخش ۲۳-۱۶) و از این رو اثر زیادی را بر جهت‌گیری حذف اعمال می‌نماید. در اثر حذف E2 بوسیله $t-BuOK/t-BuOH$ هر دو ایزومر سین و ترانس ۲- فنیل سیکلو پنتیل توسیلات تنها یک آلکن یعنی ۱- فنیل سیکلو پنتن را ایجاد می‌نمایند، ایزومر سین نه برابر سریعتر از ایزومر ترانس وارد واکنش می‌شود.

(b) در اثر حذف E2 با $n-C_5H_{11}ONa/n-C_5H_{11}OH$ ۲- کلرونوبورن VIII تقریباً "صد برابر سریعتر از دی‌استرئومر VII وارد واکنش می‌شود.

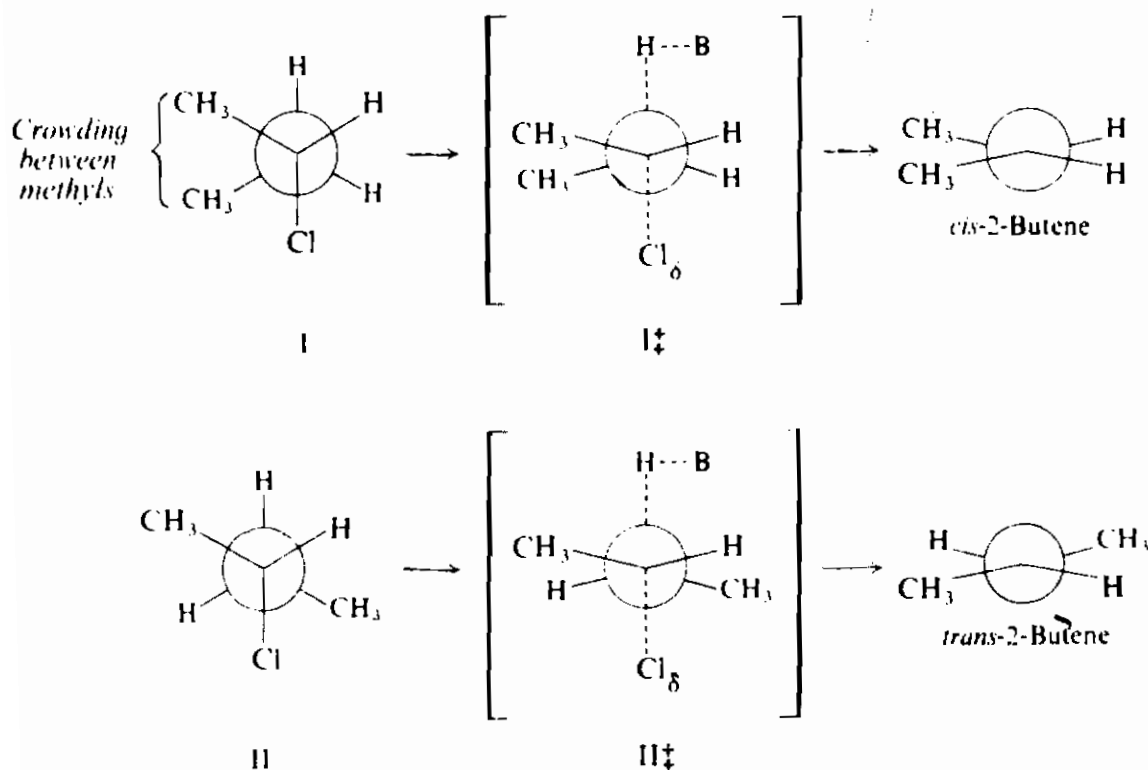


VII
endo-cis-2,3-Dichloronorborene



VIII
trans-2,3-Dichloronorborene

دیگر حالت‌های گذرا را برای واکنش‌های رقیب در نظر بگیریم . حذف از نوع آنتی است . برای ایجاد آلکن سین واکنش باید از حالت گذرای I‡ که از کنفورماسیون I سابتیریت به دست آمده بگذرد ، در I‡ مانند کنفورماسیون I ، گروه‌های متیل در یک طرف مولکول همچنان که در محصول نیز مشاهده می‌شود قرار دارند (شکل ۸-۷) . برای تهیه آلکن ترانس واکنش باید از حالت گذرای II‡ که حاصل از کنفورماسیون II سابتیریت است بگذرد ؛ در II‡ همچون در کنفورماسیون II ، گروه‌های متیل در طرف‌های مخالف مولکول قرار دارند و در محصول نیز چنین وضعیتی وجود دارد . بنابراین ما حالات زیر را داریم . واکنش‌دهنده بصورت چندین کنفورمر وجود دارد ، که دوتا از آنها می‌توانند از طریق حالت‌های گذرای مختلف ترکیبات مختلفی ایجاد نمایند . E_{act} برای واکنش حذفی (۲۵-۲۰ kcal) در مقایسه با E_{act} برای تبدیل کنفورمرها بریکدیگر که فقط مستلزم چرخش حول اتصال ساده است ، بسیار بزرگ می‌باشد . در چنین حالتی بطریق زیر می‌توان نشان داد که سرعت‌های نسبی تشکیل دو محصول ، مستقل از ازدحام نسبی در کنفورمر است و فقط بستگی به پایداریهای نسبی دو حالت گذرا دارد .



شکل ۸-۷ اثرات کنفورماسیونی بر روی حذف آنتی: دهیدروهالوژناسیون E2 بوتیل کلرید نوع دوم. ازدحام بین گروه‌های متیل به علت اینکه در یک طرف مولکول قرار می‌گیرند حالت گذرای I‡ را نسبت به II‡ ناپایدارتر می‌نمایند .

اجازه دهید حالت‌های گذرای I^\ddagger و II^\ddagger را مقایسه نمائیم. در I^\ddagger گروه‌های حجیم متیل باعث ازدحام در یکطرف مولکول می‌شوند و این گروه‌ها در کنفورمر I آنقدر به یکدیگر نزدیک هستند که پیوند دوگانه شروع به تشکیل شدن می‌نماید و ملکول شروع به مسطح شدن می‌کند و در آلکن سیس این گروه‌ها حتی بهم نزدیکتر هم می‌شوند. به عکس در II^\ddagger گروه‌های متیل در دو طرف مولکول فضای بیشتری دارند. بعلت کشش واندروالسی بیشتر، I^\ddagger ناپایدارتر از II^\ddagger است. E_{act} برای تشکیل ایزومر سیس بزرگتر از E_{act} برای تشکیل ایزومر ترانس است، بنابراین ایزومر سیس کندتر و در نتیجه به میزان کمتری تشکیل می‌شود. همان فاکتور یعنی کشش واندروالسی که تعیین کننده پایداری محصولات است همچنین تعیین کننده پایداری حالت‌های گذرای می‌شود که منجر به تشکیل آنها می‌شوند.

ما قبلاً یک نوع حالت متناوب را مورد بحث قرار داده‌ایم (بخش ۲۷-۴) حالتی که در آن واکنش ساده‌تر و سریعتر از تبدیل متقابل کنفورمرها است، در آنجا ما دیدیم سرعت‌های نسبی واکنش‌های رقیب - و از این رو نسبت محصولات فقط بوسیله ازدحام نسبی کنفورمرها تعیین می‌شد. اگر چنین حالتی هم در حذف F2 باشد ما هنوز باید انتظار تشکیل ارجحتر ایزومر ترانس را داشته باشیم. زیرا به همان دلیلی که II^\ddagger پایدارتر از I^\ddagger است، II نیز پایدارتر از I می‌باشد.

ولیکن ارجحیت برای ترانس باید کمتر محسوس باشد زیرا ازدحام در I کمتر از I^\ddagger است زیرا در این حالت مسطح شدن مولکول آغاز شده است.

مسأله ۱۴ - ۷ هنگامی که نئومنتیل کلرید متحمل حذف F2 می‌شود، ۲- منتن $\frac{1}{4}$ محصول واکنش را تشکیل می‌دهد (بخش ۲۲-۷). از آنجا که منتیل کلرید فقط می‌تواند ۲- منتن ایجاد نماید، ممکن است انتظار داشته باشیم که با سرعت $\frac{1}{4}$ سرعت نئومنتیل کلرید وارد واکنش شود. به هر حال با $\frac{1}{400}$ سرعت نئومنتیل کلرید وارد واکنش می‌شود یعنی $\frac{1}{50}$ سرعتی که ما انتظار داشته‌ایم. چگونه این حذف کند غیر معمول را از منتیل کلرید توجیه می‌نمائید؟ (راهنمایی: از مدل استفاده کنید.)

Evidence for the E1 mechanism

۲۴ - ۷ شاهد برای مکانیسم E1

تا کنون نظر ما به مکانیسم E2 پیشنهاد شده بوسیله هیوز و اینگلد برای دهیدروهاالوژناسیون با سینتیک درجه دوم معطوف بوده است. ولیکن دهیدروهاالوژناسیون می‌تواند از طریق سینتیک درجه اول نیز پیش رود و برای چنین واکنشی هیوز و اینگلد مکانیسم

علاوه بر سینتیک چه شاهی برای مکانیسم E1 وجود دارد؟ واکنشهای حذفی که:

(a) از سینتیک درجه اول پیروی کنند

همچنین

(b) همراه با اثر ایزوتوپی هیدروژن اولیه نباشند.

(c) همان اثر ساختمان بر قدرت واکنش دهندهگی واکنشهای S_N1 را نشان دهند و

(d) هنگامی که ساختمان اجازه دهد همراه با نوآرایی باشند.

اجازه دهید هر قسمت از این شواهد را مورد بررسی قرار دهیم.

این واکنشهای درجه اول (b) همراه با اثر ایزوتوپی هیدروژن اولیه نیستند. ما دیده ایم که در چنین اثر ایزوتوپی (بخش ۷-۸) اگر پیوند بتا در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته شود قابل انتظار است. این اثر ایزوتوپی در واکنش E2 یک مرحله ای قابل انتظار است و در واقع اثر ایزوتوپی اولیه بزرگی در حذف درجه دوم مشاهده می شود. این اثر در E1 که پسر تون در مرحله دوم و مرحله سریع حذف می شود قابل انتظار نیست (به بخش ۷-۱۵ مراجعه نمائید) و در واقع اثر ایزوتوپی اولیه در حذفهای درجه اول مشاهده نمی شود.

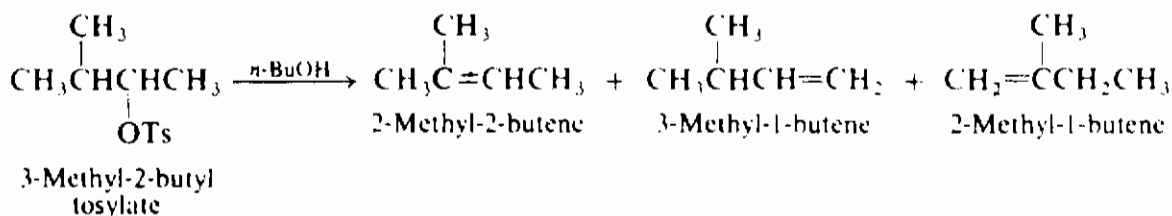
بعد، حذفهای درجه اول (c) همان اثر ساختمان بر قدرت واکنش دهندهگی واکنشهای S_N1 را نشان می دهند. برای درک این شاهد ما فقط باید چیزی را که قبلاً تشخیص دادیم بخاطر آوریم (بخش ۷-۱۵) یعنی مرحله اول واکنش E1 و S_N1 یکسان است.

از آنجا که مرحله اول، مرحله تعیین کننده سرعت است، ترتیب قدرت واکنش دهندهگی آلکیل هالید در E1 باید با ترتیب قدرت واکنش دهندهگی آنها در S_N1 مشابه باشد. آزمایشات نشان می دهند که چنین است.

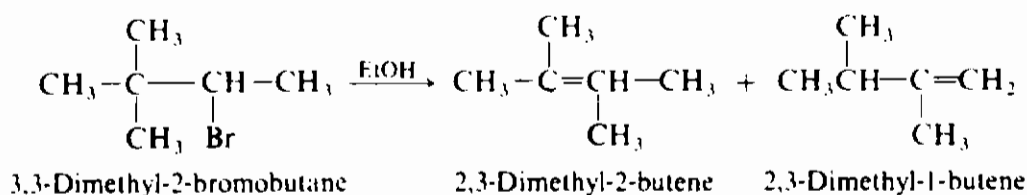
ترتیب قدرت واکنش دهندهگی در E1 $3 > 2 > 1$

در E1 مانند S_N1 قدرت واکنش دهندهگی به وسیله سرعت تشکیل کربوکاتیون تعیین می شود که دیدیم بستگی به پایداری کربوکاتیون دارد (بخش ۶-۲۵)

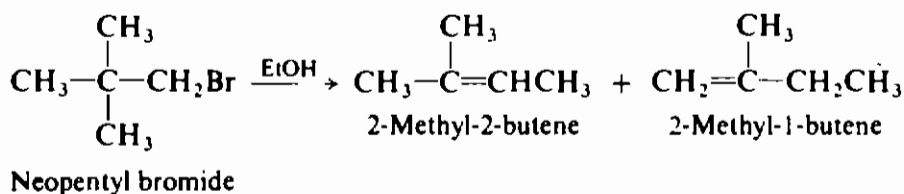
هرجا که ساختمان اجازه دهد، این گونه حذفهای درجه اول (d) همراه با نوآرایی هستند. یکبار دیگر ما این واقعیت را مشاهده می کنیم که مرحله اول مانند مرحله اول S_N1 است. از آنجا که مرحله اول باعث ایجاد کربوکاتیون می شود، کربوکاتیونها در واکنش E1 با همان خصوصیات S_N1 مستعد نوآرایی هستند (بخش ۶-۲۶). این مورد نیز به وسیله تجربه تأیید می شود. پیوند دوگانه در منطقه ای دور از کربنی که حامل گروه ترک کننده بوده است ظاهر می گردد:



گاهی اوقات اسکلت کربنی تغییر می‌نماید :

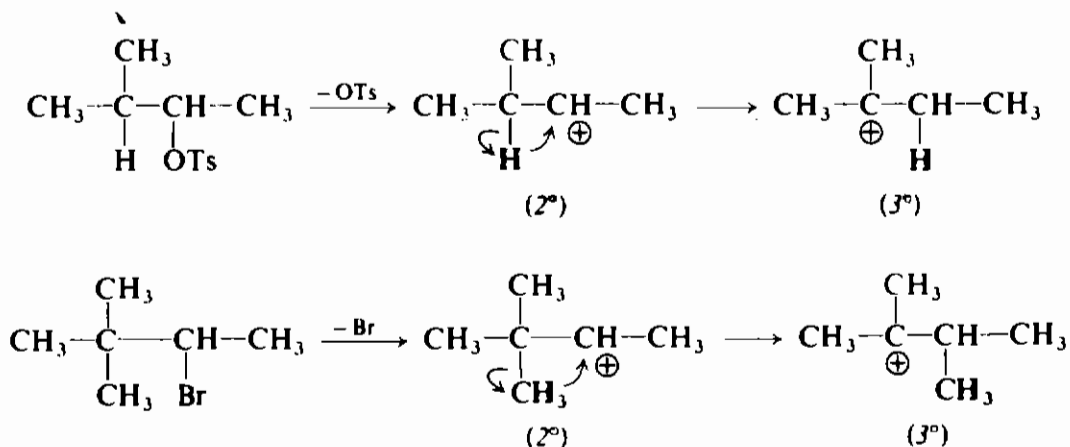


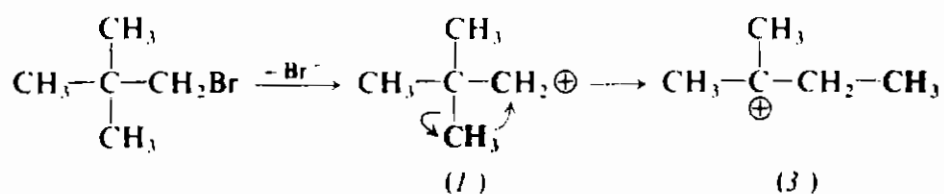
آلکنها حتی از سابستریت‌هایی که دارای هیدروژن β نیستند به دست می‌آیند :



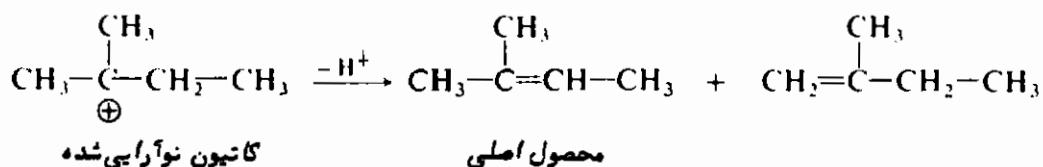
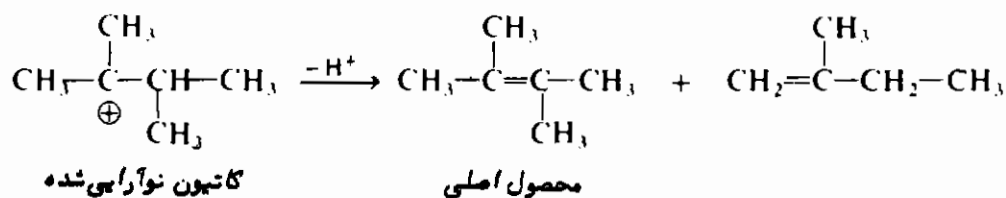
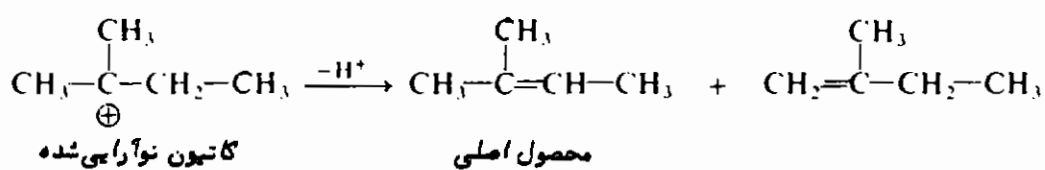
در هر حالت روشن است که کربوکاتیونی که منجر به ایجاد آلکن می‌شود همان کربوکاتیونی نیست که در ابتدا از سابستریت حاصل شده است .

در هر کدام از این مثالها کربوکاتیون تشکیل شده به وسیله انتقال ۱-، ۲ می‌تواند نوآرایی نموده و به کربوکاتیون پایدارتر تبدیل شود . همانطور که در مورد واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}1$ دیدیم (بخش ۲۶-۶) جایی که امکان داشته باشد اتفاق می‌افتد





این کربوکاتیون جدید است که - از طریق کاملاً مستقیم از موضع بتا - هیدروژن از دست داده و - آلکنهای غیر قابل انتظار حاصل می‌شوند .



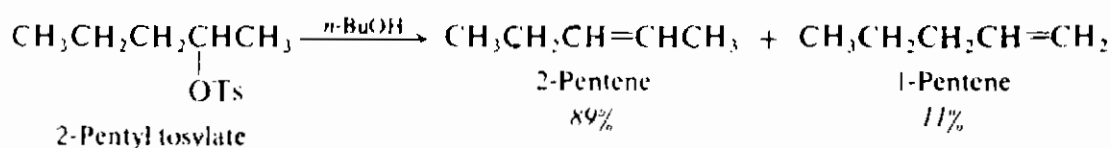
ما می‌توانیم این نمونه از نوآرایی را در بسیاری از واکنشهای مختلف مشاهده کنیم . این نمونه که ابتدا به وسیله مروین^۱ (صفحه ۳۱۱) در سال ۱۹۲۲ مشاهده شد باعث گردید تا وی کربوکاتیونها را به عنوان یک واسطه فعال شناسایی نماید .

مسأله ۱۵ - ۲ هنگامی که الکلها با مقدار کاتالیتیکی اسیدهای قوی مانند H_2SO_4 و HClO_4 حرارت داده شوند به آلکنها مبدل می‌گردند . ترتیب فعالیت الکلها بصورت اتیل > ایزوپروپیل > بوتیل نوع سوم است . الکل ۳، ۳ - دی متیل - ۲ - بوتانل به ۳، ۲ - دی متیل - ۲ - بوتن همراه با مقدار کمتری از ۳، ۲ - دی متیل - ۱ - بوتن تبدیل می‌شود . با فرض این که این مشاهدات نشان دهنده رفتاری نمونه باشند همه مراحل را در غالب مکانیسم احتمالی دهیدراسیون الکلها بنویسید .

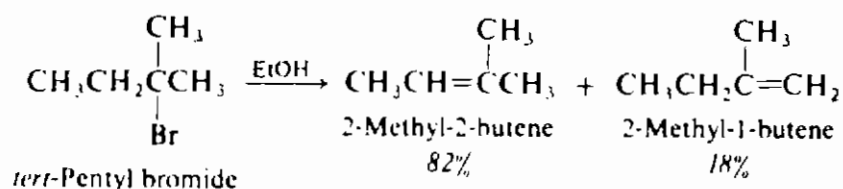
The E1 reaction: orientation

۲۵ - ۷ واکنش E1: جهت گیری

حذف E1 قویاً "جهت گیری" ساتیلف را نشان می دهد. یعنی می توان گفت هنگامی که امکان تشکیل بیش از یک آلکن باشد، آلکن با شاخه بیشتر، یعنی آلکن پایدارتر محصول ارجح است. از این رو آلکن دو استخلافی بر آلکن یک استخلافی ارجحیت دارد.

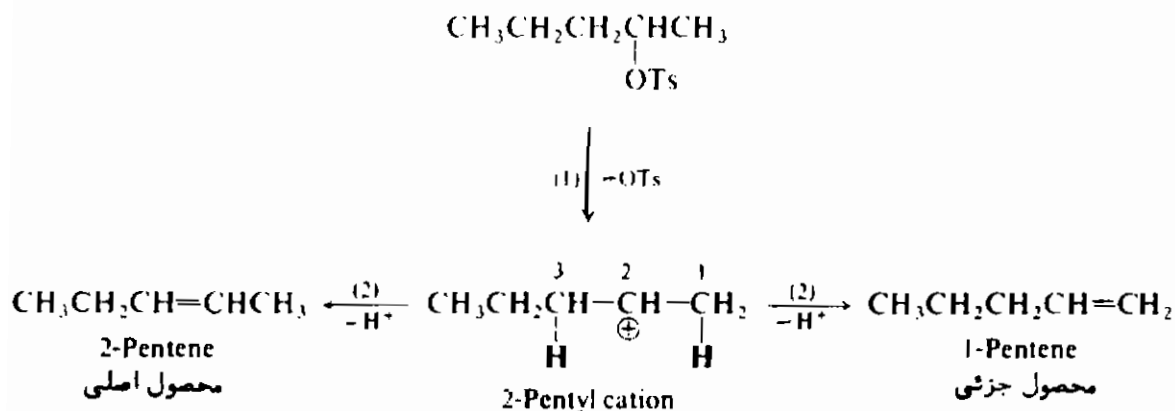


و آلکن سه استخلافی بر آلکن دو استخلافی ارجحیت دارد.

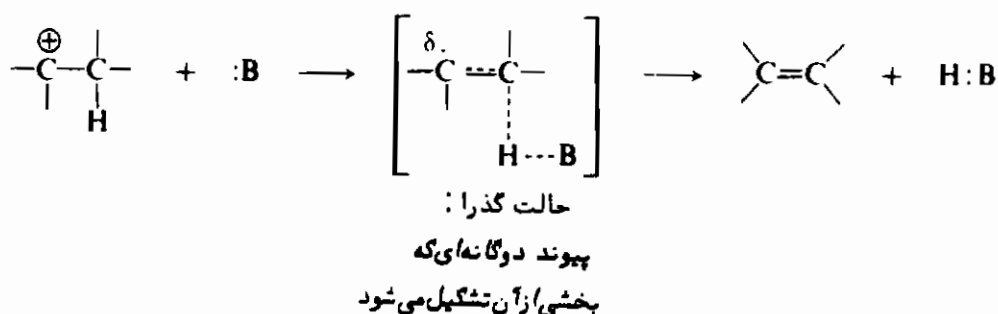


چگونه می توانیم این نوع جهت گیری را توجیه نماییم؟ در سایر واکنشهایی که ما تاکنون مورد بررسی قرار داده ایم، جهت گیری و قدرت واکنش دهندگی همگام بوده اند. هر دو آنها در مرحله ای مشابه به وسیله سرعت های نسبی واکنش معین شدند. این مرحله عبارتست از کنده شدن هیدروژن به وسیله اتم کلر و یا تشکیل پیوند دوگانه به وسیله از دست رفتن پروتون و گروه ترک کننده بطور هماهنگ.

ولیکن این جا در E1 ما اختلافی را می بینیم. جهت گیری و قدرت واکنش دهندگی هنوز به وسیله سرعت های نسبی واکنش - اما در مراحل مختلف - تعیین می شود. اینکه سبب استریت چقدر سریع وارد واکنش می شود به وسیله سرعت مرحله (۱) تعیین می گردد. اینکه کدام آلکن ایجاد گردد، واضحاً به وسیله این که کدام پروتون β سریعتر از کربوکاتیون در مرحله (۲) جدا شود معین می گردد. به عنوان مثال کاتیون ۲-پنتیل می تواند یا یک پروتون از C-3 برای ایجاد ۲-پنتن و یا یک پروتون از C-1 برای ایجاد ۱-پنتن از دست دهد. در اینجا رقابت وجود دارد و در واقع ۲-پنتن بیشتری ایجاد می شود زیرا ۲-پنتن سریعتر تشکیل می گردد.



اجازه دهید حالت گذرا را برای این مرحله تعیین‌کننده محصول مورد بررسی قرار دهیم. قسمتی از پیوند کربن - هیدروژن شکسته شده و قسمتی از پیوند دوگانه تشکیل شده است.



حالت گذرا خصلت آلکن را به دست آورده است. مانند واکنش E2، عواملی که آلکن را پایدار می‌کنند، آلکن اولیه را نیز در حالت گذرا پایدار نموده و E_{act} را کاهش می‌دهند و در نتیجه آلکن سریعتر ایجاد می‌گردد.

هنگامی که نوآرایی در E1 اتفاق می‌افتد ما هنوز جهت‌گیری را براساس قانون سایترف پیش‌بینی می‌نمائیم. ولیکن حال باید از دست رفتن پروتونهای β را، که از کاتیونها نوآرایی یافته و همچنین از کاتیونهایی که در ابتدا تشکیل شده‌اند، مورد بررسی قرار دهیم.

مسأله ۱۶ - ۷ هنگامی که ۲-متیل-۳-پنتیل توسیلات در n -بوتیل الکل بدون افزایش باز، حرارت داده شود، آلکنهای زیر با نسبتهای داده شده بدست می‌آیند. ۲-متیل-۲-پنتن (۸۵٪)، ۴-متیل-۲-پنتن (۱۱٪)، ۲-متیل-۱-پنتن (۹٪). چگونه می‌توانید (a) تشکیل هر کدام از محصولات را توجیه کنید. (b) چگونه نسبتهای به دست آمده را توجیه می‌نمایید و (c) چرا ۴-متیل-۲-پنتن کاملاً "ایزومر ترانس" است؟

Elimination: E2 vs. E1**۲۶ - ۷ حذف E2 در مقابل E1**

چگونه می‌توانیم بگوئیم که کدام مکانیسم، E2 یا E1، احتمالاً در یک سری از شرایط خاص عمل می‌نمایند؟

ابتدا اجازه دهید ببینیم که اثر طبیعت گروه آلکیل در سبستریت چیست. همچنان که در یک سری از سبستریتها به ترتیب ۱^o، ۲^o، ۳^o پیش می‌رویم قدرت واکنش دهنده‌گی گرچه به علت‌های مختلف، - برای هر دو مکانیسم افزایش می‌یابد، قدرت واکنش دهنده‌گی در E2 عموماً "بعلت افزایش پایداری آلکن‌های شاخه‌ای تر تشکیل شده، افزایش می‌یابد. قدرت واکنش دهنده‌گی در E1 به علت پایداری بیشتر کربوکاتیون‌های تشکیل شده در مرحله تعیین کننده سرعت زیاد می‌شود. از این رو به جز در مورد سبستریت‌های نوع اول که حتی نمی‌توانند کربوکاتیون تشکیل دهند می‌توانیم انتظار داشته باشیم که تغییر سریعی در مکانیسم به علت تغییر در گروه آلکیل ایجاد نشود.

ولیکن چنانچه به‌رل بازی شده بوسیله معرف دیگری یعنی بازگردیم ما اختلاف فاحشی را بین دو مکانیسم مشاهده می‌نمائیم: در E2 باز در مرحله تعیین کننده سرعت دخالت دارد، در حالی که در E1، خیر. (ما قبلاً) (بخش ۳-۶) با رقابتی مشابه بین مکانیسم دولکولی (S_N2) و یک مولکولی (S_N1) مواجه شدیم. بنابراین مطالب زیر بر ایمان تعجب آور نیست. سرعت E2 بستگی به غلظت باز دارد در حالیکه سرعت E1 بستگی به غلظت باز ندارد. سرعت E2 بستگی به طبیعت باز دارد، باز قوی تر پروتون را سریعتر از سبستریت جدا می‌کند. سرعت E1 مستقل از طبیعت باز است، باز چه قوی و چه ضعیف باید تا تشکیل کربوکاتیون منتظر بماند.

برای یک سبستریت مشخص هرچه باز غلیظتر یا قویتر باشد، E2 مطلوبتر از E1 خواهد بود. در شرایط معمول برای انجام دهیدروهاالوژناسیون از محلول بازی غلیظ و قوی استفاده می‌شود و در نتیجه حذف از طریق مکانیسم E2 انجام می‌شود. بطور کلی ما با حذف E1 برای سبستریت‌های نوع دوم و سوم محلول‌های بازی رقیق یا ضعیف و یا هنگامی که باز حلال است، مواجه می‌شویم.

مسأله ۱۷ - ۷ رفتار منتیل کلرید تشریح شده در بخش ۲۲-۷ رفتاری است که در واکنش با سدیم اتوکسید در اتانول مشاهده می‌شود. بعکس هنگامی که منتیل کلرید در اتانول و در غیاب باز حرارت داده می‌شود: هم ۳- منتن (۶۸٪) و هم ۲- منتن (۳۲٪) تشکیل می‌گردد. چگونه این اختلاف در رفتار را توجیه می‌نمائید؟

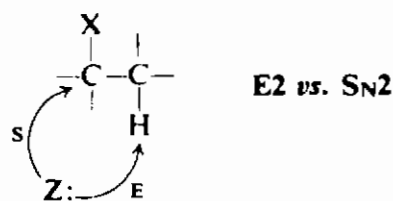
مسأله ۱۸ - ۷ دهیدروهالوژناسیون ایزوپروپیل برومید که به چندین ساعت رفلو در KOH نیازمند است کمتر از یک دقیقه در دمای اتاق بوسیله $t\text{-BuO}^- \text{K}^+$ در DMSO انجام می‌گیرد. این مورد را توضیح دهید.

Elimination vs. substitution

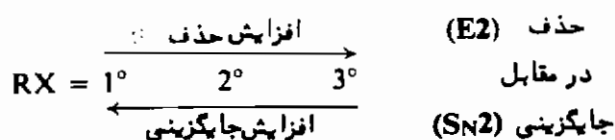
۲۷ - ۷ حذف در مقابل جایگزینی

قبلاً گفتیم که معمولترین سبستریتها برای حذف ۲،۱ بوسیله باز، آلکیل هالیدها و آلکیل سولفوناتها هستند. البته همه آنها ترکیباتی هستند که به عنوان سبستریت برای جایگزینی نوکلئوفیلی در نظر گرفته می‌شوند به این دلیل که برای هردو واکنش گروههای ترک‌کننده خوبی مورد لزوم است. به علاوه واکنشگرهای مورد لزوم دیگر برای انجام این دو واکنش یعنی بازها و نوکلئوفیلها می‌باشند که در واقع اغلب یکی هستند. هردو واکنشگر دارای غنای الکترونی بوده و از این رو بازها نوکلئوفیل و نوکلئوفیلها باز هستند. از این رو اصولاً رقابتی بین جایگزینی و حذف وجود دارد.

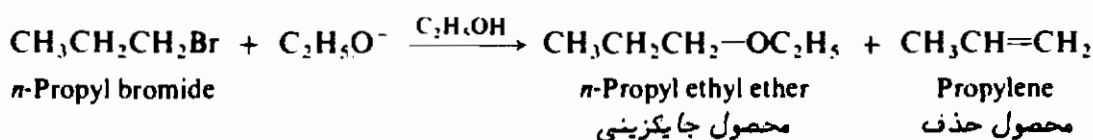
اجازه دهید ابتدا واکنشهای دو مولکولی، S_N2 و E2 را مورد بررسی قرار دهیم. هردو واکنش نتیجه حمله واکنشگر Z؛ به یک سبستریت هستند. Z به عنوان یک نوکلئوفیل به کربن حمله نموده و باعث جایگزینی می‌شود در حالی که به عنوان یک باز به هیدروژن حمله کرده و در نتیجه حذف اتفاق می‌افتد.



در میان سبستریتها دیدیم که ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی برای E2 بصورت $1 > 2 > 3$ است. بخاطر داریم که در S_N2 (بخش ۱۸-۶) ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی دقیقاً عکس است. همانطور که در سری 1° ، 2° ، 3° پیش می‌رویم قدرت واکنش‌دهندگی به وسیله E2 افزایش یافته و به وسیله S_N2 کاهش می‌یابد.



سابستریتهای نوع اول کندترین واکنش حذفی و سریعترین واکنش جایگزینی را انجام می دهند در حالیکه در سابستریتهای نوع سوم واکنش حذفی به سرعت و واکنش جایگزینی بکندی انجام می گیرد. هنگامی که جایگزینی و حذف دو مولکولی واکنشهای رقیب هستند، نسبت حذف با تغییر سابستریتهای نوع اول به دوم و از نوع دوم به سوم افزایش می یابد. بسیاری از سابستریتهای نوع سوم تحت چنین شرایطی فقط آلکن را به عنوان محصول ایجاد می نمایند. به عنوان مثال واکنش یک آلکیل برومید را با محلول غلیظ سدیم اتوکسید در اتانول در ۵۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار دهید. در اثر جایگزینی، آلکیل اتیل اتر و در اثر حذف آلکن ایجاد می گردد. بنابراین، برای n -پروپیل برومید نتایج زیر برای یک سری از



سابستریتهای به دست آمده است، ما عموماً "جایگزینی را برای سابستریتهای نوع اول و حذف را برای سابستریتهای نوع سوم مشاهده می کنیم. (مقدار کمی از ماده، حاصل از جایگزینی سابستریتهای نوع سوم، مربوط به S_N1 است و نه S_N2)

سابستریتهای	جایگزینی %	حذف %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91	9
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	20	80
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	3	97

حال واکنش سری دیگری از آلکیل برومیدها را با سدیم اتوکسید در همان شرایط بالا مورد بررسی قرار دهید. همچنانکه در یک سری از اتیل، n -پروپیل، ایزوبوتیل، پیش رویم نسبت حذف تقریباً "از صفر برای اتیل به ۶۰% برای ایزوبوتیل افزایش می یابد، همه سابستریتهای نوع اول هستند.

سابستریتهای	جایگزینی %	حذف %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	99	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91	9
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	40	60

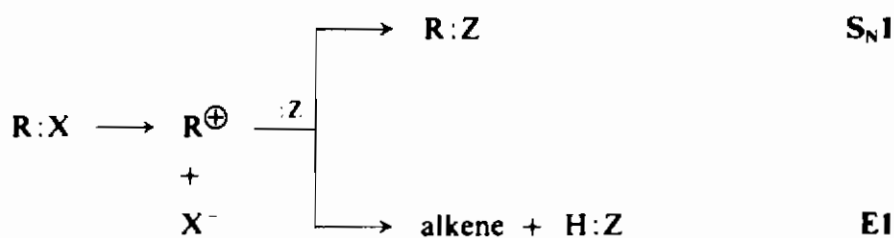
این نتایج برای ما کاملاً قابل درک است، همانطور که در بخش ۳۲-۶ بحث شد طبقه بندی بصورت ۱°، ۲°، ۳° مهم نیست، بلکه عواملی که دست اندرکارند مهم می باشند.

در اینجا ممانعت فضایی تعیین کننده قدرت واکنش دهنده گی به وسیله S_N2 است، و پایداری آلکن عموماً قدرت واکنش دهنده گی به وسیله $E2$ را تعیین می نمایند. این عوامل بین 1° ، 2° و 3° رابطه ایجاد نموده و باعث رقابت جایگزینی و حذف می شوند. و اما همان طور که مثال فعلی نشان می دهد این عوامل بیشتر از این دخالت دارند. شاخه دار شدن در کربن β باعث تغییر در طبقه بندی سبستریت نمی شود ولیکن (الف) ممانعت فضایی را بیشتر نموده و باعث کند شدن S_N2 می گردد (بخش ۱۸-۶) و (ب) شاخه دار شدن آلکن تشکیل شده را افزایش داده و از این رو سرعت $E2$ را افزایش می دهد. نتیجه کلی تغییر چشمگیری در مسیر واکنش است.

از این رو شاید طبیعت گروه آلکیل عامل اصلی موثر در رقابت بین S_N2 و $E2$ باشد. ولیکن عوامل دیگری دست اندرکارند. نوکلئوفیلهایی که عمدتاً مورد توجه ما بوده اند یعنی یونهای هیدروکسید و آلکوکسید بازهایی نسبتاً قوی هستند و از این رو حذف به میزان زیادی با جایگزینی رقابت می نماید. بعضی از واکنشگرها به هر حال نوکلئوفیلهای قوی ولیکن بازهایی نسبتاً ضعیفند. بعنوان مثال می توان از یون تیوفنوکسید ($C_6H_5S^-$) یا یون آزید (N_3^-) نام برد و در حضور این واکنشگرها، جایگزینی مطلوبتر است.

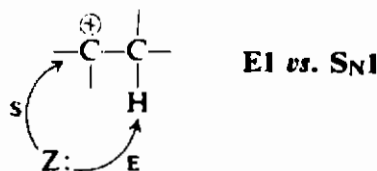
حلال با قطبیت کمتر و همچنین درجه حرارت بالاتر برای حذف مطلوبتر است؛ از این رو KOH الکلی گرم یک واکنشگر کلاسیک برای دهیدرو هالوژناسیون می باشد؛ درجه حرارت پایین و حضور آب قطبی تر بعنوان حلال باعث افزایش نسبت محصول جایگزینی یعنی الکل می گردد.

حال اجازه دهید به رقابت بین واکنشهای یک مولکولی S_N1 و $E1$ برگردیم. همان طور که دیده ایم هر دو آنها دارای مرحله ابتدایی هترولیز برای ایجاد کربوکاتیون هستند. در مرحله دوم است که راههای واکنش از هم جدا می شوند یکی از راهها به جایگزینی و دیگری به حذف ختم می شوند.



در این مرحله دوم حمله نوکلئوفیلی، واکنشگر بازی: Z ، که معمولاً "حلال" است، صورت می گیرد. این بار حمله بر روی سبستریت صورت نگرفته بلکه بر روی کربوکاتیون صورت

می پذیرد. حمله به کربن به جایگزینی منتهی می شود در حالیکه حمله به هیدروژن باعث حذف می گردد.



نسبت محصولاتی که نهایتاً به دست می آیند یعنی میزان محصول جایگزینی و مقدار آلکن بوسیله سرعت‌های نسبی مراحل دوم تعیین می شوند. قبلاً نتیجه‌گیری نموده‌ایم که سرعت از دست رفتن پروتون از کربوکاتیون بستگی به پایداری آلکن ایجاد شده دارد (بخش ۲۵-۷) یعنی برای آلکنهای ساده بستگی به طرز شاخه‌دار شدن دارد. از این رو سرعت حذف برای یک کربوکاتیون به ترتیب $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ است. انتظار می رود که سرعت جایگزینی - یعنی سرعت ترکیب با نوکلئوفیل - دارای ترتیبی خلاف یعنی $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ باشد و یا ناپایدارترین، کم عمرترین باشد. (در واقع دیده‌ایم (بخش ۳۱-۶) که حتی هترولیز سابستریتهای نوع دوم عموماً شامل امداد نوکلئوفیلی به وسیله حلال هستند. کاتیون ایجاد شده از عقب به مولکول حلال متصل است؛ قسمتی از جایگزینی نوکلئوفیلی قبلاً شروع شده است).

این حقایق با تجزیه و تحلیل ما موافقت دارد. در واکنشهای یک مولکولی سابستریتهای نوع سوم بالاترین نسبت حذف را متحمل می شوند. در اتانول مائی در ۸۰ درجه سانتیگراد به عنوان مثال بوتیل برومید نوع سوم ۱۹٪ آلکن می دهد در حالی که ایزوپروپیل برومید فقط ۵٪ آلکن ایجاد می کند.

چیزی که ما با آن مواجه هستیم این است، هنگامی که محصول جایگزینی مورد نظر است، حذف مزاحمتی است که باید از آن اجتناب شود. ولیکن همیشه ما می توانیم از آن اجتناب کنیم. اما با بعضی از نوکلئوفیلها ما با این حقیقت مواجه هستیم که بهره قابل قبول فقط از سابستریتهای نوع اول و احتمالاً نوع دوم حاصل می شود و سابستریتهای نوع سوم تقریباً همگی متحمل حذف می شوند. ولی هنگامی که یک آلکن مورد نظر است، حذف واکنشی است که باید انجام شود. برای این عمل ما معمولاً سعی می نمائیم واکنش را بطرف حذف دو مولکولی هدایت کنیم یعنی از حلال با قطبیت کم، غلظت زیاد و باز قوی استفاده نمائیم.

مسأله ۱۹ - ۷ اختلاف درصد آلکنهای ایجاد شده در هر دسته از ترکیبات را در اثر واکنش با اتانول مائی در ۸۰ درجه سانتیگراد توجیه کنید. (a) ایزوپروپیل برومید ۵٪،

بوتیل برومید نوع دوم ۹٪، (b) ۲-برموپنتان ۷٪، ۳-برموپنتان ۱۵٪ (c) بوتیل برومید نوع سوم ۱۹٪، پنتیل برومید نوع سوم ۳۶٪.

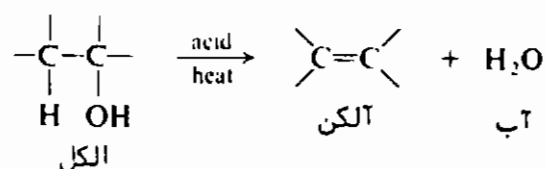
مسأله ۲۰ - ۲ واکنش بوتیل کلرید نوع سوم در آب که عمدتاً "بوتیل الکل نوع سوم را ایجاد می نماید بطور شایانی در اثر اضافه نمودن سدیم فلورید حل شده تحت تاثیر قرار می گیرد. بهر حال در DMSO سدیم فلورید باعث ایجاد سریع ایزوبوتیلن می گردد. چگونه این تضاد را توجیه می کنید.

Dehydration of alcohols

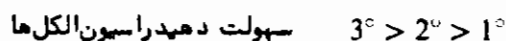
۲۸ - ۲۹ دهیدراسیون الکلها

تا کنون، ما با نوعی از حذف ۲،۱ که به وسیله باز انجام می گیرد سروکار داشته ایم. حال اجازه دهید به حذف ۲،۱ که به وسیله اسید کاتالیز می شود و یا دهیدراسیون الکلها را در نظر گیریم. علی رغم تغییر فاحش در شرایط واکنش خواهیم دید که دهیدراسیون اساساً با حذف که قبلاً مورد بحث قرار گرفته است اختلاف ندارد. یک الکل به وسیله دهیدراسیون به یک آلکن تبدیل می شود یعنی یک مولکول آب حذف می گردد.

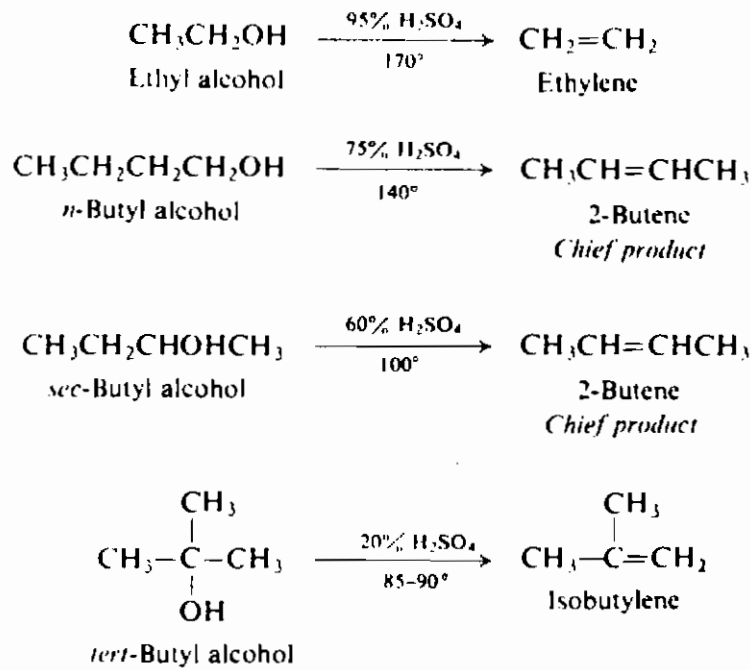
دهیدراسیون: حذف ۲،۱ آب



دهیدراسیون احتیاج به حضور یک اسید و کاربرد حرارت دارد. دهیدراسیون عموماً "بدو" طریق انجام می گیرد (a) به وسیله حرارت دادن الکل با سولفوریک اسید یا فسفریک اسید (b) به وسیله عبور دادن بخار الکل در درجه حرارت بالا از روی کاتالیزر که معمولاً "آلومینا (Al₂O₃)" می باشد. (آلومینا به عنوان یک اسید عمل می نماید، یا بصورت یک اسیدلویس یا به عنوان یک اسید لوری برونستد از طریق گروههای روی سطح خود). انواع مختلف الکلها از نظر سهولت دهیدراسیون کاملاً با یکدیگر متفاوتند و ترتیب قدرت واکنش دهندگی به قرار زیر است.

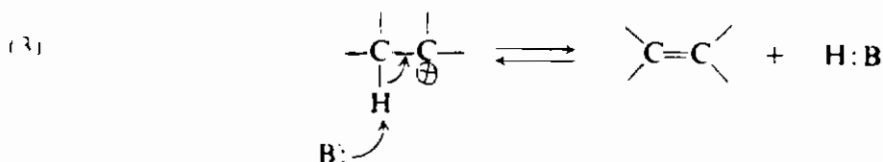
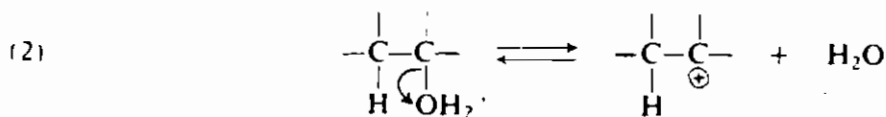


مثالهای زیر نشان می‌دهند که چگونه این اختلاف در قدرت واکنش‌دهندگی می‌تواند بر روی شرایط تجربی دهیدراسیون اثر نمایند (برخی الکل‌های نوع سوم چنان مستعد برای دهیدراسیون هستند که در موقع تقطیر آنها باید مراقب بود تا سیستم از بخارات اسید موجود در آزمایشگاه محفوظ بماند).



برای دهیدراسیون الکل‌های نوع دوم و سوم مکانیسم زیر عموماً پذیرفته می‌شود. مرحله (۱) یک واکنش سریع اسید-باز بین الکل و اسید کاتالیزه‌کننده می‌باشد که در نتیجه الکل پروتونه شده و باز مزدوج اسید تشکیل می‌گردد. در مرحله (۲) الکل پروتونه شده متحمل

Dehydration



هترولیز شده و به کربوکاتیون و آب تبدیل می‌گردد. در مرحله (۳) کربوکاتیون به علت وجود باز یک پروتون از دست داده و آلکن تولید می‌شود.

در مرحله (۲) و (۳) این مکانیسم می‌توانیم نوعی حذف E1 را که الکل پروتونه شده به عنوان یک سابستریت عمل می‌نماید، شناسائی کنیم. مرحله (۱) یک مرحله سریع و برگشت پذیر است که منجر به تشکیل سابستریت واقعی می‌گردد.

اجازه دهید نگاهی به واقعیتها در باره دهیدراسیون بیندازیم و ببینیم چگونه می‌توان به وسیله این مکانیسم آنها را توجیه کرد.

دهیدراسیون به وسیله اسید کاتالیز می‌شود. اسید برای تبدیل الکل به الکل پروتونه شده مورد لزوم است که الکل پروتونه شده سپس متحمل هترولیز شده و مولکول آب را که بازی ضعیف است از دست می‌دهد. در غیاب اسید، هترولیز مستلزم از دست دادن یون هیدروکسید است که بازی قوی می‌باشد؛ همان طور که دیدیم این فرآیند (بخش ۳۲-۶) بقدری مشکل است که ممکن است بندرت اتفاق بیفتد. اسید گروه ترک کننده ضعیف OH- را به گروه ترک کننده بسیار خوب OH_2^+ تبدیل می‌کند.

ما گفتیم که دهیدرومالوژناسیون به وسیله باز صورت می‌گیرد. باز در واکنش مصرف شده و از این رو به میزان مولی باید موجود باشد. با می‌گوئیم که دهیدراسیون به وسیله اسید کاتالیز می‌شود، یعنی اسید مصرف نمی‌گردد و در مورد الکلها فعالیت فقط به مقدار کمی مورد لزوم است. این حقیقت با مکانیسم منطبق است. اسید مصرف شده در مرحله (۱) در مرحله (۳) بازیابی می‌شود. به عنوان مثال، دهیدراسیون را در اسید سولفوریک مائی در نظر بگیرید. اسید H:B یون هیدرونیوم H_3O^+ است؛ باز مزدوج B: آب می‌باشد. در مرحله (۱) H_3O^+ یک پروتون از دست داده و به H_2O تبدیل می‌شود؛ در مرحله (۳) H_2O باز است و پروتون کربوکاتیون را جذب نموده و H_3O^+ دوباره ایجاد می‌گردد.

ما در اینجا شباهت اساسی دهیدراسیون را با دهیدرومالوژناسیون درک می‌نمائیم. هنگامی که الکل در محیط اسیدی پروتونه شد - این امر مستلزم یک محیط اسیدی است - باز رل معمولی و اساسی خود را با گندن یک پروتون در فرآیند حذف بازی می‌نماید.

مسأله ۲۱-۷ در دهیدراسیون بوتیل الکل نوع سوم به وسیله اضافه نمودن یک قطره اسید سولفوریک غلیظ به الکل خشک، باز اصلی B: این مکانیسم چیست؟ اسید H:B چیست؟ معادلاتی را که اعمال انجام شده را دقیقاً نشان می‌دهد، بنویسید.

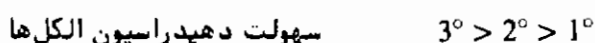
دهیدراسیون برگشت پذیر است. برخلاف حذف ۲،۱ به وسیله باز، این حذف برگشت پذیر است. همان طور که بزودی خواهیم دید، اسید دهیدراسیون آلکنها را برای ایجاد الکلها

کاتالیز می‌نماید. منطبق بر این واقعیت هر مرحله از مکانیسم بصورت برگشت پذیر نشان داده می‌شود. در شرایط دهیدراسیون آلکن که کاملاً "فرار است معمولاً" از مخلوط واکنش خارج می‌شود و از این رو معادله تعادلی (۳) بطرف راست میل می‌کند. در نتیجه کل ترتیب واکنش بطرف حذف رانده می‌شود.

حال بر طبق اصل برگشت پذیری میکروسکوپی، یک واکنش و واکنش عکس آن دقیقاً "یک مسیر را می‌پیمایند ولیکن در جهت‌های مخالف (کوتاهترین راه به یک قله از یک طرف، کوتاهترین راه از طرف دیگر هم می‌باشد) برای اساس دهیدراسیون الکلها دقیقاً" شامل همین مراحل است ولیکن در جهت عکس، هیدراسیون آلکنها می‌باشد. از این رو هر شاهدهی که در مورد مکانیسم هیدراسیون جمع آوری شود (بخشهای ۸-۱۲ تا ۸-۱۵) درک ما را در مورد مکانیسم دهیدراسیون بیشتر می‌نماید.

مسأله ۲۲-۷ هیدراسیون آلکنها شامل افزایش الکتروفیلی است و این واکنش مهمترین واکنشی است که آلکنها انجام می‌دهند، با استفاده از هیدراسیون در مثال خود، کلیه مراحل مکانیسم این واکنش اساسی را نشان دهید.

ترتیب فعالیت الکلها در مقابل دهیدراسیون را همان طور که دیدیم بصورت زیر است:



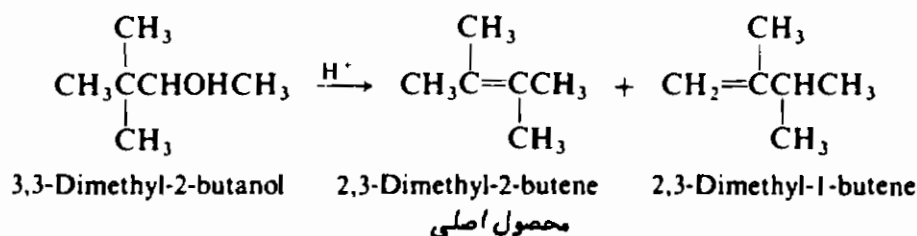
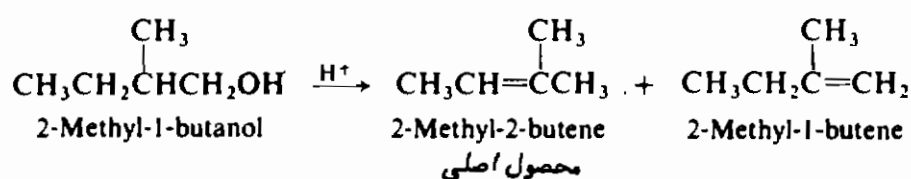
شواهدی وجود دارد (بعضی از آنها مطالعه هیدراسیون) که سرعت دهیدراسیون بستگی به مرحله (۲)، تشکیل کربوکاتیون و مرحله (۳)، از دست رفتن یک پروتون دارد. الکلهای نوع سوم از همه سریعتر متحمل دهیدراسیون می‌گردند زیرا آنها پایدارترین کربوکاتیونها را ایجاد می‌نمایند، وقتی این کربوکاتیونها تشکیل شدند به پایدارترین آلکنها تبدیل می‌شوند.

پس قاطعانه می‌توان گفت که دهیدراسیون یک واکنش E۱ الکل پروتونه شده نیست، در یک حذف واقعی E۱، سرعت واکنش فقط بستگی به مرحله هترولیز دارد زیرا هر کربوکاتیونی که تشکیل می‌شود سریعاً "به محصول مبدل می‌گردد؛ یعنی از دست رفتن پروتون بسیار سریعتر از دوباره تولید شدن سبستریت است. در اینجا چنین حالتی وجود ندارد؛ کربوکاتیونها بطور برگشت پذیر از الکلهای پروتونه شده ایجاد می‌گردند و گاهی یک پروتون از دست داده و به آلکن مبدل می‌شوند.

مسأله ۲۳-۷ بوتیل الکل نوع سوم با سولفوریک اسید در آب حاوی ایزوتوپ ^{18}O حرارت داده شد. در مقطعی از واکنش، نمونه‌ای گرفته شده و برای ایزوبوتیل و الکل نشاندار

$t\text{-Bu}^{18}\text{OH}$ مورد تجربه قرار گرفت. سینتیک نشان داد که تشکیل الکل نشاندار شده (یعنی تعویض ایزوتوپی) ۲۰ تا ۳۰ بار سریعتر از تشکیل الکن است. چگونه این نتایج را توجیه می‌کنید و آنها چه اهمیتی دارند؟

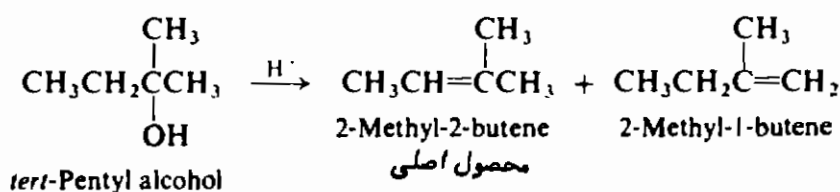
جایی که ساختمان گروه آلکیل اجازه می‌دهد نوآرایی انجام می‌گیرد. این واکنش از همان الگوی پیروی می‌نماید که ما قبلاً در دهیدروهالوژناسیون E1 با آن مواجه شدیم (بخش ۲۴ - ۷) بعنوان مثال:

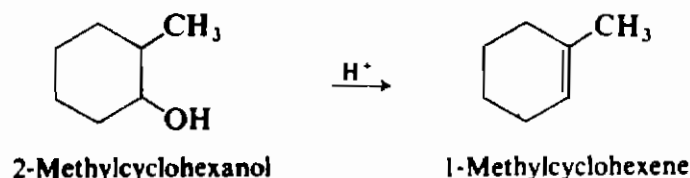


در هر مورد می‌توانیم ایجاد محصولات را بر همان اساس معمول توجیه کنیم: کربوکاتیون ایجاد شده اولیه به وسیله نوآرایی به کربوکاتیون پایدارتر مبدل می‌شود. آلکنهای ایجاد شده همان آلکنهایی هستند که با ازدست رفتن پروتون از کربوکاتیون نوآرایی نموده و کربوکاتیون اصلی شکل می‌گیرد.

مسئله ۲۴-۷ همانطور که در صفحه ۴۳۰ انجام شده است جزئیات تشکیل آلکنها را در مثالهای بالا تشریح نماید.

جهت‌گیری شدیداً "از نوع سایتزف" است. جایی که بیش از یک الکن می‌تواند ایجاد شود، محصول ارجح محصول پایدارتر است به عنوان مثال:

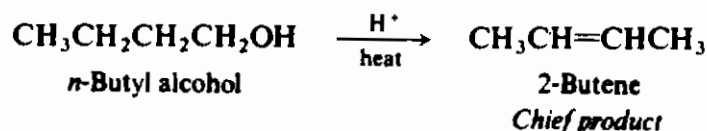




(علاوه بر این به مثالهای نوآرایی داده شده در بالا نگاه کنید) این البته دقیقاً چیزی است که ما از حذف پروتون همان طور که در بخش ۲۵-۷ بحث شد، انتظار داریم.

عامل دیگری در اینجا مطرح می‌شود. از آنجا که دهیدراسیون برگشت پذیر است، ترکیب محصول لزوماً مربوط به این موضوع نمی‌شود که کدام آلکن سریعتر تشکیل می‌گردد بلکه به این مطلب مربوط است که واکنش به چه میزان به تعادل نزدیک می‌شود یعنی کدام آلکن پایدارتر است. به هر حال همان طور که دیده‌ایم عموماً آلکن پایدارتر سریعتر تشکیل می‌گردد. بر هر پایه‌ای، جهت‌گیری بر مگانیسم منطبق است و پیش‌بینی ما در مورد جهت‌گیری پیش‌بینی خوبی است.

گفتیم که الکل‌های نوع دوم و سوم از طریق مکانیسم کربوکاتیون وارد واکنش می‌شوند الکل‌های نوع اول مساله خاصی ایجاد می‌نمایند، ما دیده‌ایم (بخش ۲۵-۶) که کربوکاتیون‌های نوع اول به‌سختی ایجاد می‌شوند. به‌رحال دهیدراسیون الکل‌های نوع اول شامل نوآرایی مخصوص کربوکاتیون است به‌عنوان مثال:

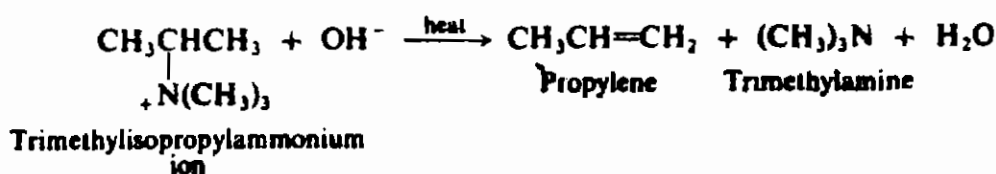


توضیحات متعددی وجود دارد. ممکن است با استفاده از اسید غلیظ الکل‌های نوع اول را دهیدراته نموده، یک کاتیون نوع اول ایجاد گردد که فوق‌العاده ناپایدار بوده ولیکن قادر به نوآرایی است. امکان دارد نوآرایی هماهنگ با از دست رفتن گروه ترک‌کننده OH_2^+ انجام گیرد و در مرحله اولیه هترولیز کاتیون نوآرایی یافته‌ای که از همه پایدارتر است ایجاد می‌گردد (بخش‌های ۲۶-۲۷ و ۲۲-۱۶). نهایتاً ممکن است دهیدراسیون این سبب‌ترینها، یک واکنش E2 از الکل پروتونه‌شده باشد. در این حالت آلکن‌های نوآرایی شده‌ای که نه از نوآرایی یک کاتیون نوع اول بلکه از برگشت‌پذیری دهیدراسیون نتیجه می‌شوند (به‌مساله ۶-۸ صفحه ۴۹۶ مراجعه کنید). حاصل می‌شوند.

در دهیدراسیون ما یکبار دیگر نقش مهم ایفا شده به‌وسیله پروتونه‌کردن گروه OH را ملاحظه می‌کنیم. در این عمل یک گروه ترک‌کننده بسیار ضعیف به یک گروه ترک‌کننده بسیار قوی مبدل می‌شود. در واکنش الکلها با هیدرورن هالیدها (بخش ۲۳-۶) این تبدیل باعث

انجام جایگزینی نوکثوفیلی می‌گردد و در اینجا حذف را ممکن می‌سازد .
 در دهیدراسیون الکل پروتونه شده در بسیاری از حالتها از طریق ایجاد کربوکاتیون مانند E1 وارد واکنش می‌شود . از طرف دیگر آلکیل هالیدها بیشتر متحمل E2 می‌شوند .
 ما با حالتی مشابه جایگزینی نوکثوفیلی (بخش ۳۲-۶) مواجه می‌شویم و توضیح در اینجا نیز اساساً یکسان است ، برای دهیدراسیون یک الکل بایستی پروتونه شود و از این رو محیط اسیدی مورد لزوم است . برای حذف E2 ما احتیاج به بازی تقریباً " قوی داریم تا بدون اینکه منتظر تفکیک سبستریتها به کربوکاتیون شود ، به آن حمله نماید ، ولیکن یک باز قوی و یک محیط اسیدی با هم ناسازگارند ؛ هر باز قوی تراز خود الکل خود به وسیله الکل پروتونه می‌شود . چنانچه واکنش در غیاب باز قوی انجام شود دهیدراسیون عموماً " از طریق کربوکاتیون انجام می‌گیرد . از آنجا که الکلها مواد اولیه معمول برای تهیه آلکیل هالیدها و آلکیل سولفوناتها هستند ، همه حذفها در این فصل نشان دهنده یک چیز مشابه هستند و آن تبدیل OH به گروه ترک‌کننده بهتر است . با تبدیل الکلها به آلکیل هالیدها یا آلکیل سولفوناتها این موقعیت ایجاد می‌شود ، بهمین ترتیب پروتونه نمودن ، که ساده تر است ولیکن در اینجا ما در انتخاب واکنشگر کلیدی ، یعنی باز محدودیت داریم .

مسأله ۲۵-۷ در اثر تماس با باز قوی ، یونهای چهارتایی آمونیوم R_4N^+ متحمل حذف می‌شوند به عنوان مثال :



یونهای آمونیوم مربوطه RNH_3^+ گرچه به اندازه NH_3 بازی نیستند ولیکن تفاوت زیادی با $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ندارد . چگونه این اختلاف در رفتار را توجیه می‌کنید ؟

مسأله ۲۶-۷ هنگامی که ترانس-۲-متیل سیکلوپنتانول با اسید حرارت داده شود عمدتاً " به ۱-متیل سیکلوپنتن تبدیل می‌شود . وقتی همین ، الکل با توسیل کلرید وارد واکنش شده و محصول در مجاورت پتاسیم هتوکسید نوع سوم قرار گیرد ، تنها آلکن به دست آمده .
 ۲-متیل پنتن است . اختلاف بین دو طریق سنتز را توجیه کنید .

مسائل

۱- فرمولهای ساختمانی ترکیبات زیر را مشخص کنید .

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| (a) ۳، ۶-دی متیل-۱-اکتن | (f) (E)-۱-دوترو-۲-کلروپروپین |
| (b) ۳-کلروپروپین | (g) (R)-۳-برومو-۱-بوتن |
| (c) ۲، ۴، ۴-تری متیل-۲-پنتن | (h) (S)-ترانس-۴-متیل-۲-هگزن |
| (d) ترانس-۴، ۳-دی متیل-۳-هگزن | (i) ۳-متیل سیکلو هگزن |
| (e) (Z)-۳-۴-کلرو-۳-متیل-۳-هگزن | (j) بی سیکلو [۱.۲.۲] هپتا-۵، ۲-دی ان |

۲- فرمولهای ساختمانی ترکیبات زیر را رسم کرده و نام آیوپاک آنها را مشخص کنید :

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| (a) isobutylene | (d) $trans-(CH_3)_2CHCH=CHCH(CH_3)_2$ |
| (b) $cis-CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$ | (e) $(CH_3)_2CHCH_2CH=C(CH_3)_2$ |
| (c) $(CH_3)_3CCH=CH_2$ | (f) $(CH_3CH_2)_2C=CH_2$ |

۳- کدامیک از ترکیبات زیر ایزومر هندسی (سیس-ترانس) دارند ، ساختمانیهای

'ایزومری آنها را رسم کرده و هر یک را بصورت Z یا E مشخص کنید .

- | | |
|----------------------|----------------------------|
| (a) ۱-بوتن | (g) ۲-پنتن |
| (b) ۲-بوتن | (h) ۱-کلروپروپین |
| (c) ۱، ۱-دی کلرواتان | (i) ۱-۴-کلرو-۲-متیل-۲-بوتن |
| (d) ۱، ۲-دی کلرواتان | (j) ۳-۴-متیل-۳-اتیل-۳-هگزن |
| (e) ۲-۲-متیل-۲-بوتن | (k) ۴، ۲-هگزا دی ان |
| (f) ۱-پنتن | |

۴- صرفنظر از ایزومری هندسی ، ۱۳ هگزیلن ایزومری وجود دارند . (a) ساختمان

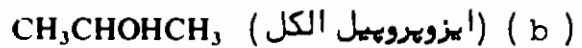
هریک را رسم کرده و نام آنها را مشخص کنید . (b) نشان دهید کدامیک ایزومر هندسی نشان می دهد ، ساختمانیهای ایزومری را رسم کرده هر یک را بصورت Z یا E مشخص کنید . (c) یکی از هگزیلن ها کایرال است . کدامیک از آنهاست ؟ ساختمان انانتیومرها را رسم کرده و هر یک را بصورت R یا S مشخص کنید .

۵- در کدامیک از موارد زیر سیس-۳-هگزن از ترانس-۳-هگزن تفاوت دارد ؟

- (a) نقطه جوش (g) سرعت هیدروژناسیون
 (b) نقطه ذوب (h) محصول هیدروژناسیون
 (c) جذب بر روی آلومینا (i) حلالیت در اتیل الکل
 (d) طیف مادون قرمز (j) دانسیته
 (e) گشتاور دو قطبی (k) زمان بازداری در کروماتوگرافی گاز
 (f) ضریب شکست

(۱) کدامیک از ترکیبات زیر کنفیگوراسیون هر ایزومر را بطور مطلق ثابت می کند ؟

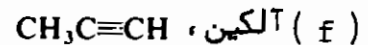
۶ - معادله تهیه پروپیلن را از ترکیبات زیر بنویسید :



(c) ایزوپروپیل کلرید

(d) n - پروپیل توسیلات

(e) ۲،۱ - دی برومو پروپان



۷ - ساختمان محصولات مورد انتظار از دهیدرو هالوژناسیون ترکیبات زیر را بنویسید :

(a) ۱ - برومو هگزان (e) ۳ - برومو - ۲ - متیل پنتان

(b) ۲ - برومو هگزان (f) ۴ - برومو - ۲ - متیل پنتان

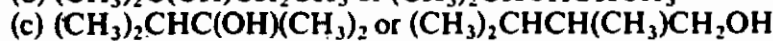
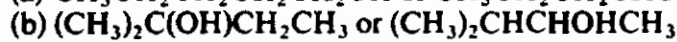
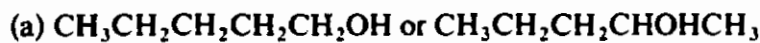
(c) ۱ - برومو - ۲ - متیل پنتان (g) ۱ - برومو - ۴ - متیل پنتان

(d) ۲ - برومو - ۲ - متیل پنتان (h) ۳ - برومو - ۲،۳ - دی متیل پنتان

۸ - در موارد مذکور در مساله ۷ که بیش از یک محصول می تواند تشکیل شود ، محصول

اصلی را مشخص کنید .

۹ - کدام زوج از الکهای زیر ساده تر دهیدراته می شوند ؟



۱۰ - ترکیبات هر سری را بر حسب قدرت واکنش دهندگی آنها در مقابل

دهیدرو هالوژناسیون به وسیله باز قوی مرتب کنید :

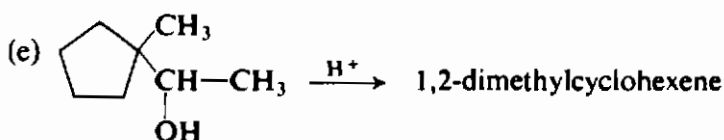
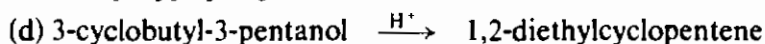
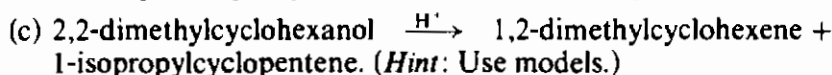
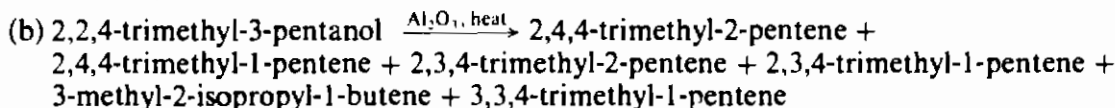
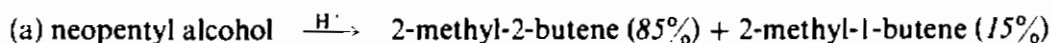
(a) ۲ - برومو - ۲ - متیل بوتان ، ۱ - برومو پنتان ، ۲ - برومو پنتان ، ۳ - برومو پنتان

(b) ۱ - برومو - ۳ - متیل بوتان ، ۲ - برومو - ۲ - متیل بوتان ، ۳ - برومو - ۲ - متیل بوتان

(c) ۱ - برومو - بوتان ، ۱ - برومو - ۲،۲ - دی متیل پروپان ، ۱ - برومو - ۲ - متیل - بوتان ،

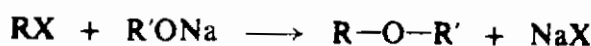
۱- برومو-۳-متیل-بوتان

۱۱- کلیه مراحل واکنشهای زیر را بنویسید:



۱۲- بوتیل برومید نوع دوم مثل کلرید (بخش ۲۳-۷) در اثر دهیدروهاالوژناسیون با باز قوی، ترانس-۲-بوتن بیشتری از سیس-۲-بوتن تولید می‌کند. اما نسبت ترانس؛ سیس از برومید فقط ۱:۳ و از کلرید ۱:۶ است. چگونه این نسبت کمتر را توجیه می‌کنید؟ توضیح دهید (راهنمایی؛ بخش‌های ۲۴-۲ و ۲۵-۷ را ببینید).

۱۳- دیده‌ایم که اثرها (بخش ۱۱-۶) را می‌توان از واکنش آلکیل هالیدها و سدیم یا پتاسیم آلکوکسید تهیه کرد:



یک اثر

(a) با استفاده از این روش، کلیه مراحل دوطرفه متناوب بوتیل اتیل اترنوع

سوم را بنویسید.

(b) یکی از این طریقه‌ها راندمان بسیار خوبی می‌دهد و دیگری حاصلی ندارد.

کدام طریقه بی‌حاصل است؟ چرا؟ معادلاتی را بنویسید که نشان‌دهنده چگونگی وقوع آنها باشد.

۱۴- (a) در عمل تشریح شده در مساله ۱۱-۷ (صفحه ۳۰۷) ۲-بوتن در نسبتهای

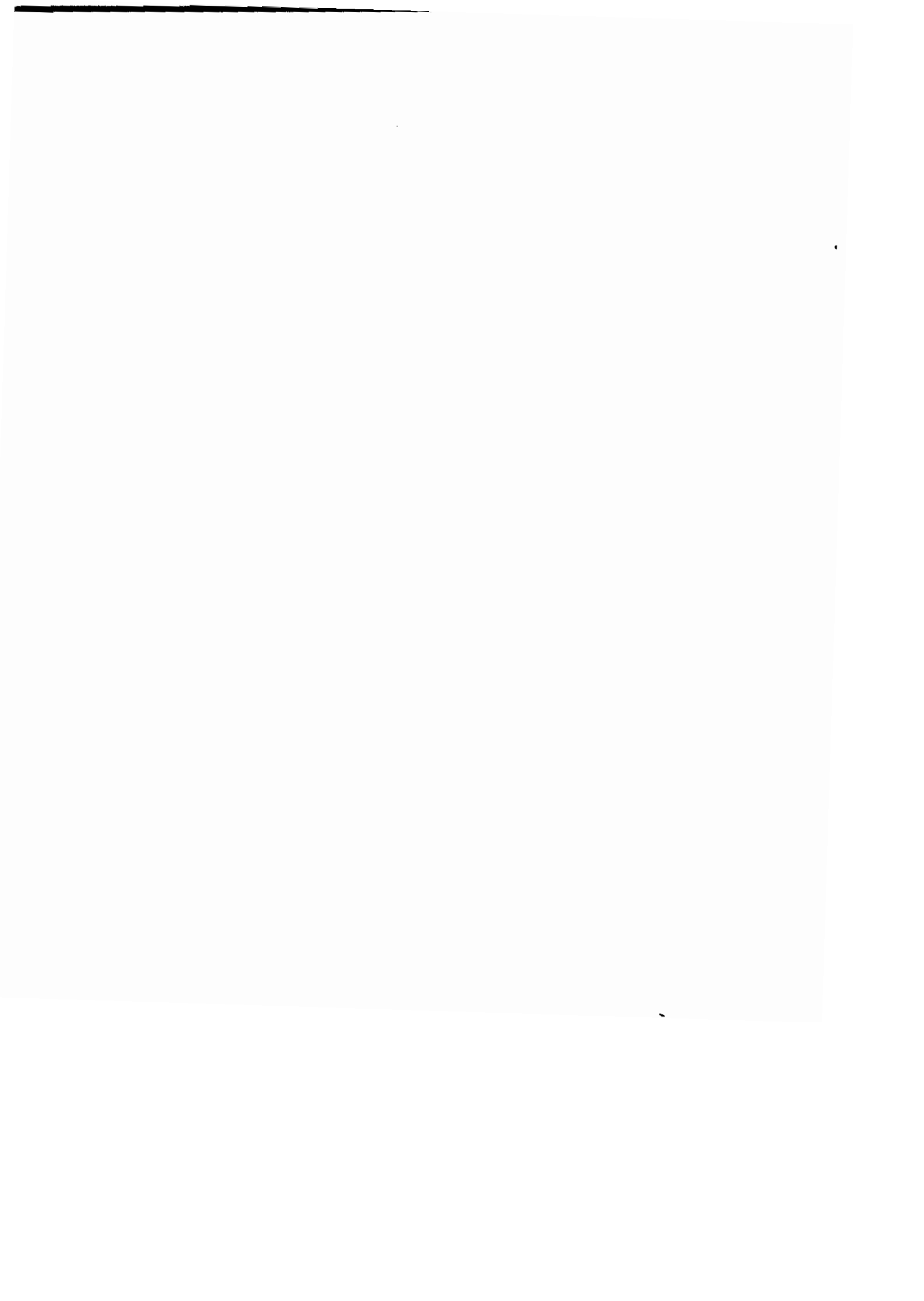
ترانس؛ سیس به طریقه زیر ایجاد شدند از ایزومر اریتر (۷ و انانتیومر) ، ۵/۸۲ ؛ از ایزومر ترنو (VI و انانتیومر) ، ۱/۵۶ ؛ از بوتیل برومید نوع دوم غیر مارکدار تحت همین شرایط ۲/۸۴ ، چگونه اختلاف نسبت ترانس؛ سیس را توجیه می‌کنید؟

(b) در همین عمل نسبت ۲-بوتن به ۱-بوتن اندازه‌گیری شد. نسبت ترانس

۲-بوتن؛ ۱-بوتن عبارت از؛ غیر مارکدار ۲/۸۲ ؛ از اریتر ، ۵/۸۲ ؛ از ترنو ، ۲/۸۲ .

نسبت سیس - ۲ - بوتن : ۱ - بوتن عبارتست از: غیر مارکدار، ۰/۹۹، اریتر، ۰/۹۸، ترثو، ۰/۲۷. چگونه اختلاف این نسبت را توجیه می‌کنید؟ آیا جواب شما با جوابتان به‌خوش (a) تناقضی ندارد؟ مساله را تا آنجایی که می‌توانید بطور کمی توجیه کنید.

۱۵ - سیس - ۴ - ترسیو - بوتیل سیکلوهگزیل توسیلات به‌سرعت با NaOEt در EtOH برای تولید ۴ - ترسیو - بوتیل سیکلوهگزین وارد واکنش می‌شود؛ سرعت واکنش متناسب با غلظت هردو یون توسیلات و اتوکسید است. در همین شرایط، ترانس - ۴ - ترسیو - بوتیل سیکلوهگزیل توسیلات به‌آهستگی واکنش می‌دهد تا آلکن (با اضافه ۴ - ترسیو - بوتیل سیکلو هگزیل اتیل اتر) را ایجاد کند؛ سرعت واکنش فقط بستگی به غلظت توسیلات دارد. چگونه این مشاهدات را توجیه می‌کنید؟



الکنها II. واکنش‌های پیوند دوگانه کربن - کربن

افزایش الکتروفیلی و رادیکال آزاد

Reactions of alkenes

۸-۱ واکنش‌های الکنها

گفتیم که سیمای اختصاصی الکنها، وجود پیوند دوگانه کربن - کربن است. از این رو، این پیوند گروه عاملی الکنها بوده و به عنوان یک گروه عاملی، تعیین‌کننده خصوصیات واکنش‌هایی است که الکنها انجام می‌دهند.

این واکنشها دوتنوع هستند. (الف) اول واکنش‌هایی که بر روی پیوند دوگانه اتفاق افتاده و باعث تخریب پیوند دوگانه می‌شوند. ما این واکنشها را در این فصل مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

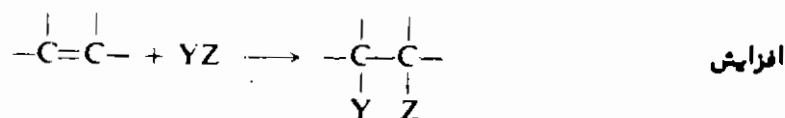
(ب) دوم واکنش‌هایی که بر روی پیوند دوگانه اتفاق نیفتاده بلکه در مواضع معینی که با پیوند دوگانه رابطه خاصی دارند اتفاق می‌افتد. در این واکنشها ظاهراً پیوند دوگانه دخالتی نداشته و بدون تغییر باقی می‌ماند، ولیکن در واقع و نه به صورت ظاهری، نقش عمده‌ای در این واکنشها دارد. پیوند دوگانه تعیین‌کننده سرعت و مکانیسم واکنش بوده و معین می‌نماید که آیا واکنش اصلاً اتفاق می‌افتد یا خیر. واکنش‌هایی از این قبیل را ما در فصل نهم مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

۸-۲ واکنش‌های پیوند دوگانه کربن - کربن، افزایش

Reactions at the carbon-carbon double bond. Addition

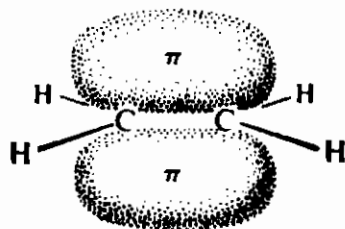
چه نوع واکنش‌هایی را از پیوند دوگانه کربن - کربن انتظار داریم؟ پیوند دوگانه شامل یک پیوند قوی σ و یک پیوند ضعیف π است. از این رو ما انتظار داریم تا واکنش منجبر

به شکستن پیوند ضعیف π گردد. این انتظار صحیح است، واکنشهای خاص پیوند دوگانه از این قبیل است:



در اینجا پیوند π شکسته شده و دو پیوند قوی σ به جای آن حاصل می شود. واکنشی که طی آن دو مولکول با هم ترکیب شده و مولکول واحدی را به عنوان محصول ایجاد نمایند یک واکنش افزایشی است. به عکس در واکنشهای جایگزینی که یک قسمت از مولکول با یک قسمت از واکنشگر تعویض می شود، واکنشگر به سادگی به سبب استریت اضافه می گردد. واکنشهای افزایشی لزوماً محدود به ترکیباتی می شوند که شامل اتمهایی با بیش از یک جفت الکترون به اشتراک گذاشته اند، یعنی ترکیباتی که اتمهای آنها با پیوند چندگانه بهم متصلند. ظاهراً افزایش، عکس حذف است. حذف باعث ایجاد پیوند چندگانه می شود و افزایش آن را تخریب می نماید.

انتظار می رود چه نوع واکنشگری به پیوند دوگانه کربن-کربن افزوده شود؟ در ساختمان الکترونی، ابر الکترونی π در بالا و پایین صفحه اتمها قرار دارد (به شکل ۱-۸ نگاه کنید)



شکل ۱-۸ پیوند دوگانه کربن-کربن: پیوند π منبع الکترونهاست.

الکترونها π در ایجاد پیوند هسته های کربن به یکدیگر سهم کمتری از الکترونها σ دارند. در نتیجه آنها خود نیز سست ترند. این الکترونها π ، بخصوص در دسترس واکنشگرهایی که در جستجوی کربن هستند قرار می گیرند. جای تعجب نیست که در بسیاری از واکنشها پیوند دوگانه کربن-کربن به عنوان منبعی از الکترون ها عمل می نماید، یعنی به عنوان یک باز عمل می کند. ترکیباتی که با پیوند دوگانه وارد واکنش می شوند کمبود الکترون داشته یعنی اسید هستند. این واکنشگرهای اسیدی که در جستجوی یک زوج الکترون هستند به واکنشگرهای الکتروفیلی موسومند (یونانی: دوستدار الکترون). واکنش خاص یک آلکن افزایش الکتروفیلی یا به عبارت بهتر افزایش واکنشگرهای اسیدی است.

واکنشگرهای دیگری مانند رادیکالهای آزاد نیز در جستجوی الکترون یا در جستجوی یک الکترون هستند، از این رو می‌بینیم که آلکنها واکنش افزایشی رادیکال آزاد را نیز انجام می‌دهند.

بیشتر آلکنها نه تنها حاوی پیوند دوگانه کربن - کربن هستند بلکه دارای گروه آلکیل که عمدتاً "ساختمان یک آلکان را دارد نیز هستند، از این رو آنها علاوه بر واکنش افزایشی خاص پیوند دوگانه کربن - کربن ممکن است وارد واکنشهای جایگزینی رادیکال آزاد خاص آلکنها نیز بشوند، مهمترین واکنشهای افزایشی و جایگزینی در زیر خلاصه می‌شوند و در قسمتهای بعد این فصل و در فصل‌های آینده مورد بررسی قرار می‌گیرند.

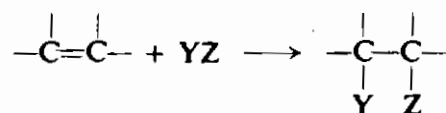
واکنشگرهایی وجود دارند که می‌توانند یا به صورت اسید و یا به صورت رادیکال اضافه شده و نتایج کاملاً مختلفی حاصل گردد، واکنشگرهایی وجود دارند که قادرند هم واکنشهای افزایشی را انجام داده و هم باعث واکنش جایگزینی شوند، ما خواهیم دید که با انتخاب شرایط خاص چگونه می‌توانیم یک واکنش را به جهتی که می‌خواهیم هدایت کنیم - در جهت افزایش الکتروفیلی یا افزایش رادیکال آزاد یا جایگزینی.

گروههای آلکیل متصل به پیوند دوگانه کربن - کربن باعث اصلاحاتی در واکنشهای پیوند دوگانه می‌شوند. به همین ترتیب پیوند دوگانه واکنشهای گروه آلکیل را می‌تواند اصلاح کند. ما خواهیم دید که این اصلاحات و تغییرات چه هستند و جایی که ممکن باشد چگونه می‌توان آنها را توجیه نمود.

ما بیشتر توجه خود را به استرئوشیمی این واکنشهای افزایشی معطوف می‌کنیم، هم برای مقاصد عملی و دانستن این که چه چیزی از یک سنتز حاصل می‌شود و هم این که بدانیم این واکنشها چگونه اتفاق می‌افتند، آنها می‌توانند استرئو انتخابی بوده و از دو یا چند محصول استرئوایزومری ممکن یکی را بطور ارجح تولید نمایند. همچنین آنها می‌توانند استرئو ویژه باشند، آلکنهای استرئوایزومری و یا ایزومرهای هندسی می‌توانند ایجاد محصولات مختلف استرئوشیمیایی بنمایند.

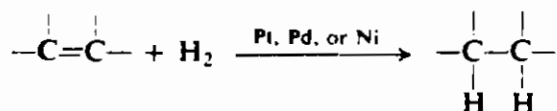
REACTIONS OF ALKENES

Addition Reactions

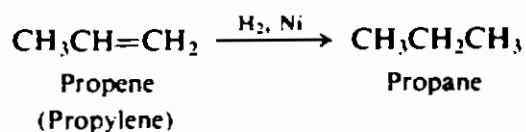


CONT.

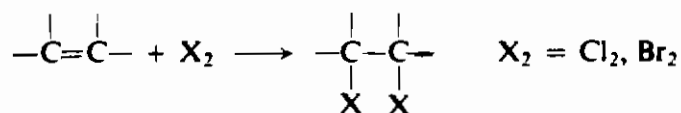
1. Addition of hydrogen. Catalytic hydrogenation. Discussed in Secs. 8.3 and 8.5–8.7.



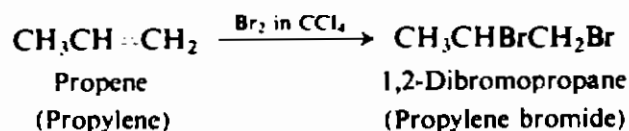
Example:



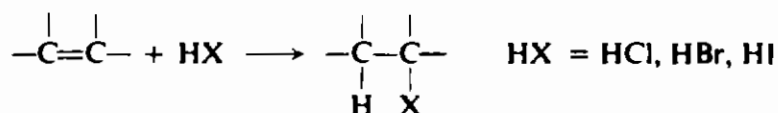
2. Addition of halogens. Discussed in Secs. 8.16–8.18.



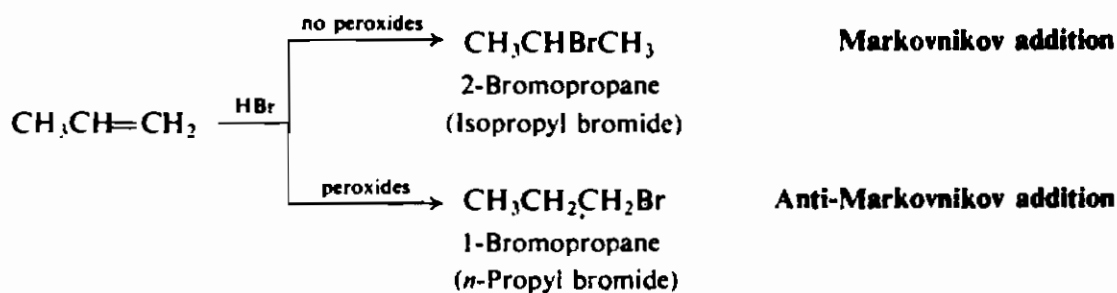
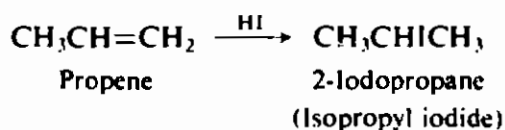
Example:



3. Addition of hydrogen halides. Discussed in Secs. 8.8–8.9 and 8.22–8.23.



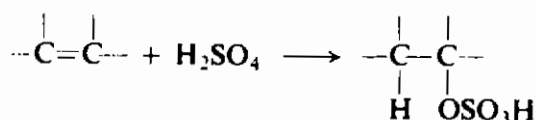
Examples:



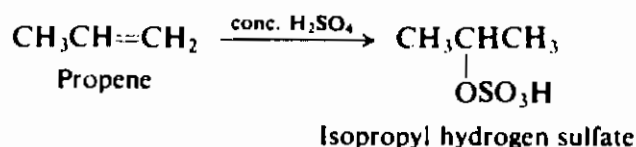
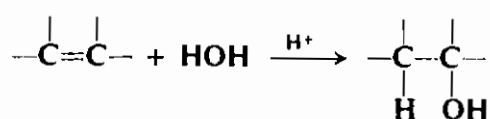
4. Addition of sulfuric acid. Discussed in Sec. 8.10.

CONT.

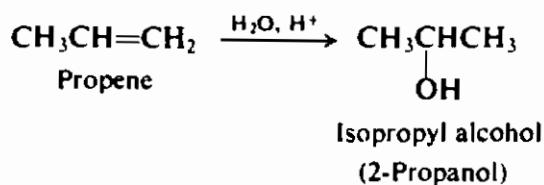
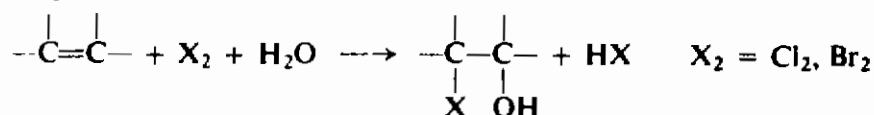
CONT.



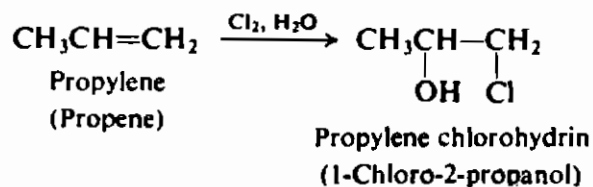
Example:

**5. Addition of water. Hydration. Discussed in Sec. 8.11.**

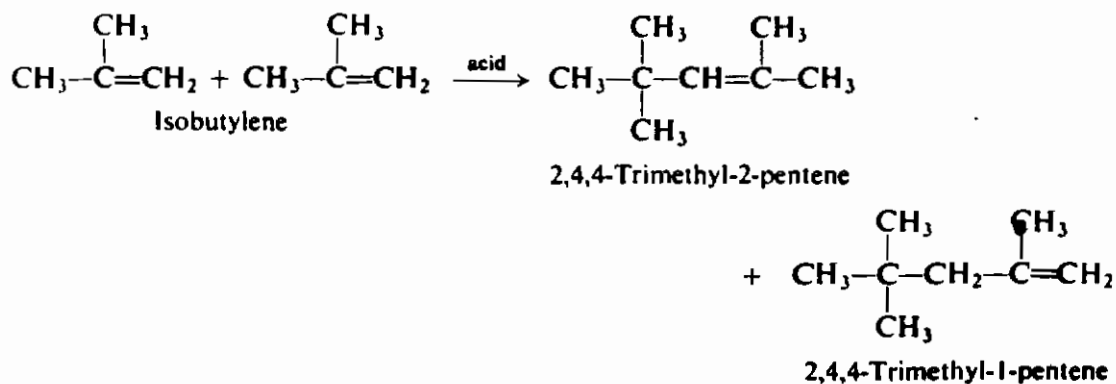
Example:

**6. Halohydrin formation. Discussed in Sec. 8.19.**

Example:

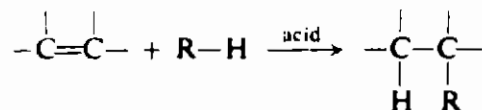
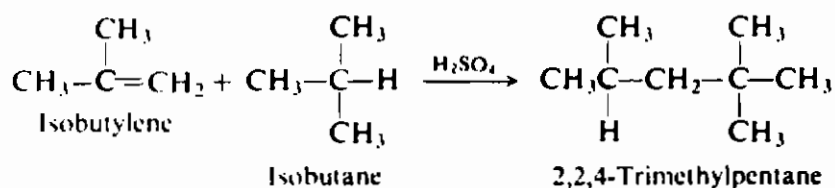
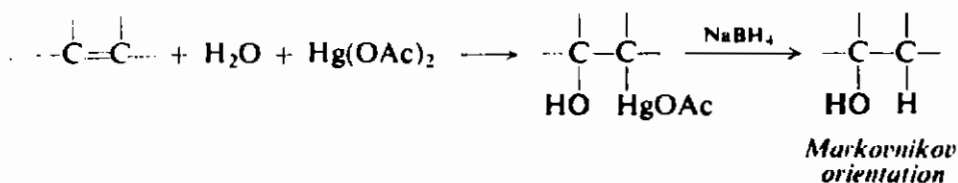
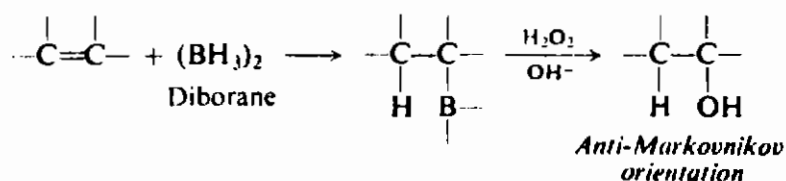
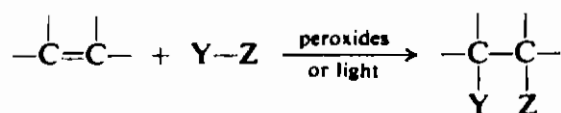
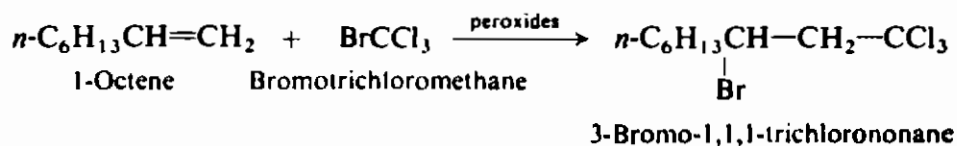
**7. Dimerization. Discussed in Sec. 8.20.**

Example:



CONT.

CONT.

8. Alkylation. Discussed in Sec. 8.21.*Example:***9. Oxymercuration-demercuration.** Discussed in Sec. 10.7.**10. Hydroboration-oxidation.** Discussed in Secs. 10.8-10.10.**11. Addition of free radicals.** Discussed in Secs. 8.23 and 8.24.*Example:*

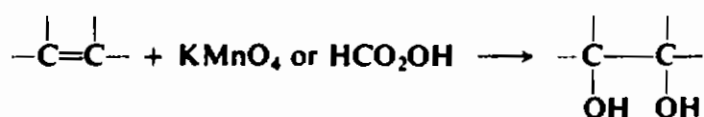
CONT.

CONT.

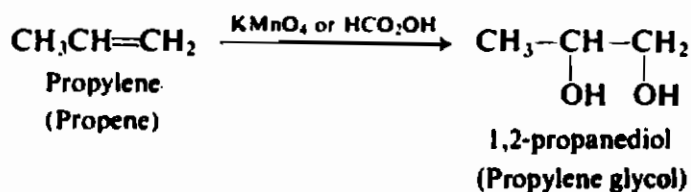
12. **Polymerization.** Discussed in Secs. 9.31-9.32 and 9.34-9.36.

13. **Addition of carbenes.** Discussed in Secs. 8.25-8.26.

14. **Hydroxylation. Glycol formation.** Discussed in Secs. 8.27 and 12.12.

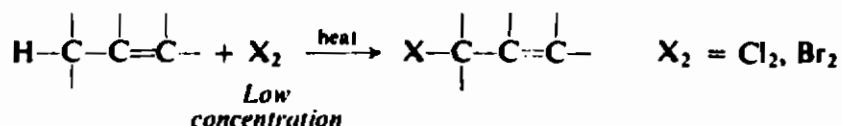


Example:

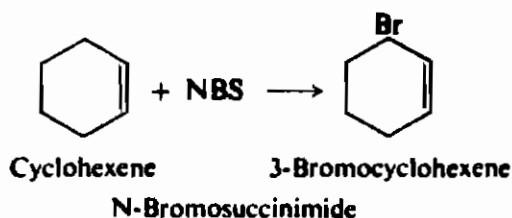
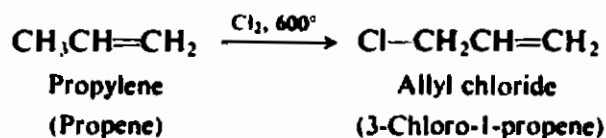


Substitution Reactions

15. **Halogenation. Allylic substitution.** Discussed in Secs. 9.1-9.4.



Examples:

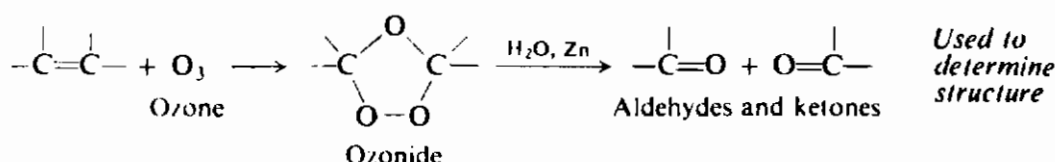


CONT.

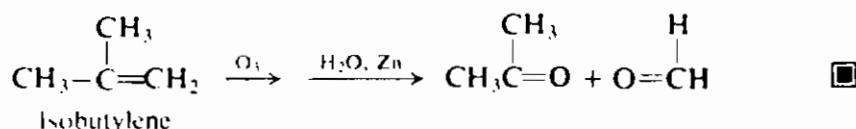
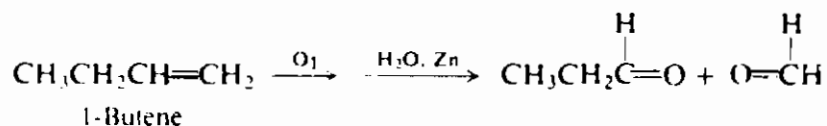
CONT.

↓
Cleavage Reactions

16. Ozonolysis. Discussed in Sec. 8.28.



Examples:



۸-۳ هیدروژناسیون - گرمای هیدروژناسیون

Hydrogenation. Heat of hydrogenation

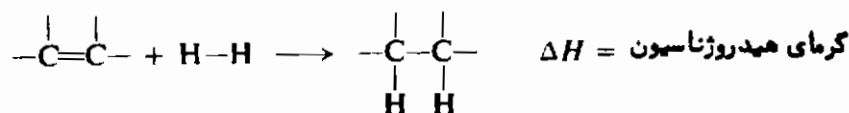
ما قبلاً با هیدروژناسیون به عنوان مفیدترین روش برای تهیه آلکانها مواجه شدیم (بخش ۵-۳). هیدروژناسیون به سنتز آلکانها محدود نمی‌شود، بلکه روشی عمومی برای تبدیل پیوند دوگانه کربن - کربن به پیوند ساده کربن - کربن در هر نوع از ترکیبی که با آن برخورد نماییم. با استفاده از یک دستگاه، یک کاتالیزور، و شرایط تقریباً یکسان ما می‌توانیم یک آلکن را به آلکان، یک الکل غیراشباعی را به الکل اشباع شده و یا یک استر غیر اشباعی را به یک استر اشباع شده تبدیل نماییم. با تغییر کاتالیزور و شرایط ما می‌توانیم یک پیوند چندگانه را بطور انتخابی هیدروژنه نموده و پیوند چندگانه دیگری را در همان مولکول محفوظ نگاه داریم؛ مثلاً یک پیوند دوگانه کربن - کربن و نه پیوند دوگانه کربن - اکسیژن، یک پیوند سه‌گانه و نه حتی پیوند دوگانه کربن - کربن همان‌طور که خواهیم دید می‌توانیم یک ترکیب غیراشباعی غیرفعال نوری را به یک محصول فعال نوری مبدل نماییم

هیدروژناسیون را به‌دو نوع عمومی تقسیم می‌نمائیم ، (الف) ناهمگن (دوفازی) و (ب) همگن (یک فازی) ، در هر دو حالت کاتالیزر باعث افزایش هیدروژن مولکولی H_2 به پیوند دوگانه است .

هیدروژناسیون ناهمگن یک روش کلاسیک بوده و هنوز بطور وسیعی مورد استعمال دارد . کاتالیزر یک فلز کاملاً خرد شده ، معمولاً پلاتین ، پالادیم و یا نیکل است ، محلول آلکن به‌مراه کمی از گاز هیدروژن و حضور مقدار کمی از کاتالیزر تکان داده می‌شود . واکنش بسرعت و براحتی اتفاق می‌افتد ، و هنگامی که واکنش کامل شد ، محلول محصول اشباع شده بسادگی از کاتالیزر غیر محلول صاف می‌شود .

هیدروژناسیون همگن جدیدتر انعطاف بیشتری از روش قدیمی کاتالیزری ارائه می‌نماید . از طریق اصلاحاتی در کاتالیزرها ، هیدروژناسیون می‌تواند به نحوی بسیار انتخابی صورت پذیرد . کاتالیزرها کمپلکسهای آلی فلزی واسطه از قبیل رودیم و ایریدیم هستند . آنها در حلالهای آلی محلول بوده از این رو هیدروژناسیون در یک فاز منفرد در محلول صورت می‌پذیرد . اشکال این روش جدا نمودن کاتالیزر از محصول بعد از اتمام واکنش است . به‌رحال روشهایی برای اجتناب از این مساله به‌کار گرفته می‌شوند : کاتالیزر به جامدات پلیمری (مولکولهای بزرگ) محلول بطریق شیمیایی متصل شده و بدین ترتیب امکان صاف کردن ساده در پایان واکنش فراهم می‌شود . یعنی هیدروژناسیون همگن به ناهمگن تبدیل می‌گردد ولیکن به‌نظر می‌رسد نحوه عمل یکسان باشد .

از آن‌جا که واکنشها عموماً دارای بهره بالایی است و از آن‌جا که حجم هیدروژن به‌کار رفته با سانی قابل اندازه‌گیری است ، از هیدروژناسیون اغلب برای شناسائی استفاده می‌شود . به‌عنوان مثال به‌ما می‌گوید که چند پیوند دوگانه در ترکیب وجود دارد .



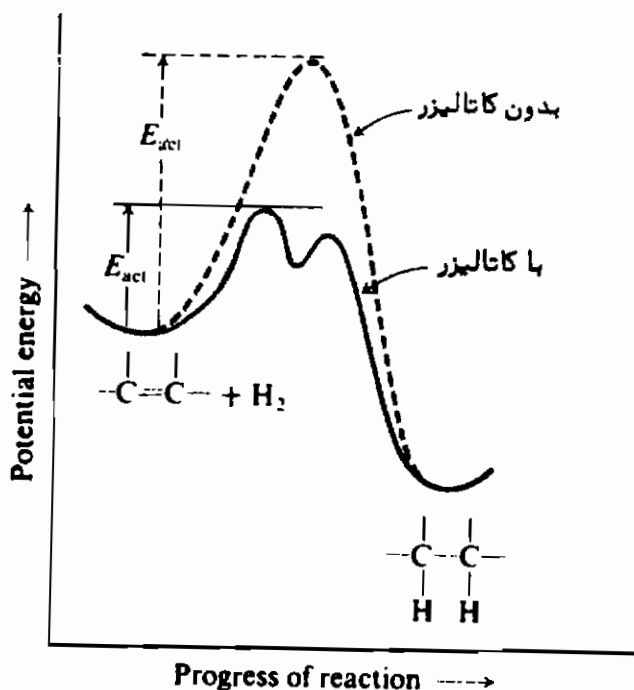
هیدروژناسیون واکنشی گرمازا است ؛ دو پیوند سیگما $(C-H)$ ایجاد شده رویهم قویتر از پیوند سیگما σ $(H-H)$ و پیوند π شکسته شده هستند . مقدار گرمای ایجاد شده هنگامی که یک مول از ترکیب غیر اشباعی هیدروژنه می‌شود به‌گرمای هیدروژناسیون موسوم است ، این گرما در واقع ΔH واکنش است ولیکن علامت منفی در نظر گرفته نشده است . گرمای هیدروژناسیون هر آلکنی تقریباً "تزدیک به ۳۰ کیلوکالری برای هر پیوند دوگانه در ترکیب است ، (به جدول ۸-۱ نگاه کنید)

جدول ۱ - ۸ گرمای هیدروژناسیون آلکنها

Alkene	Heat of hydrogenation, kcal/mol
Ethylene	32.8
Propylene	30.1
1-Butene	30.3
1-Pentene	30.1
1-Heptene	30.1
3-Methyl-1-butene	30.3
3,3-Dimethyl-1-butene	30.3
4,4-Dimethyl-1-pentene	29.5
<i>cis</i> -2-Butene	28.6
<i>trans</i> -2-Butene	27.6
Isobutylene	28.4
<i>cis</i> -2-Pentene	28.6
<i>trans</i> -2-Pentene	27.6
2-Methyl-1-butene	28.5
2,3-Dimethyl-1-butene	28.0
2-Methyl-2-butene	26.9
2,3-Dimethyl-2-butene	26.6

گرچه هیدروژناسیون یک واکنش گرمازا است، ولیکن در غیاب کاتالیزور، حتی در درجه حرارت بالا، با سرعت کمی به پیش می‌رود. از این رو واکنش بدون کاتالیزور باید دارای انرژی فعالسازی بسیار بالایی باشد. عمل کاتالیزور پائین آوردن انرژی فعالسازی (E_{act}) بوده و از این رو واکنش در دمای اتاق به سرعت به پیش می‌رود. البته کاتالیزور اثری در تغییرات کل انرژی یک واکنش ایجاد نمی‌کند بلکه بسادگی قله انرژی بین واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را پائین می‌آورد. (به شکل ۲-۸ توجه نمایید).

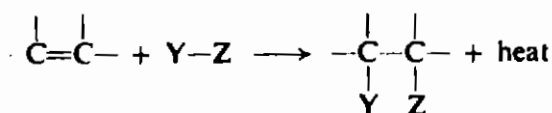
یک کاتالیزور با مجاز ساختن انجام واکنش از یک طریق مختلف، یعنی از طریق مکانیسمی مختلف، E_{act} را پائین می‌آورد. در این حالت واکنش‌دهنده‌ها در سطح بسیار وسیع به‌طور نرم فلز جامد چسبیده یا موقتاً به‌یون فلزی محلول متصل می‌شود. واکنش تحت این شرایط با واکنشهایی که از طریق دیگر اتفاق می‌افتد، بسیار اختلاف دارد. به‌عنوان مثال باور بر این است که سطح کاتالیزور جامد باعث شکسته شدن پیوند π یک آلکن، قبل از واکنش با هیدروژن می‌شود. یون فلزی پیوند هیدروژن - هیدروژن را شکسته و در همان زمان هیدروژنها را به پیوند دوگانه متصل می‌کند.



شکل ۸-۲ تغییرات انرژی پتانسیل در اثناء پیشرفت، اثر کاتالیزر

پائین آوردن قله انرژی همان طوری که می‌بینیم باعث می‌شود تا انرژی فعالسازی واکنش برگشت نیز کاهش یابد و از این رو سرعت واکنش دهیدروژناسیون افزایش یابد، از این رو ما ممکن است انتظار داشته باشیم که کاتالیزرهای جامد از قبیل پلاتین، پالادیم و نیکل، در شرایط مناسب به عنوان کاتالیزرهای دهیدروژناسیون نیز عمل کنند، در واقع چنین است (بخش ۷-۳۴). ما با این حقیقت آشنایی داریم که گرچه یک کاتالیزر یک واکنش را تسریع می‌کند ولیکن جهت تعادل را تغییر نمی‌دهد زیرا باعث تسریع واکنشهای رفت و برگشت می‌گردد.

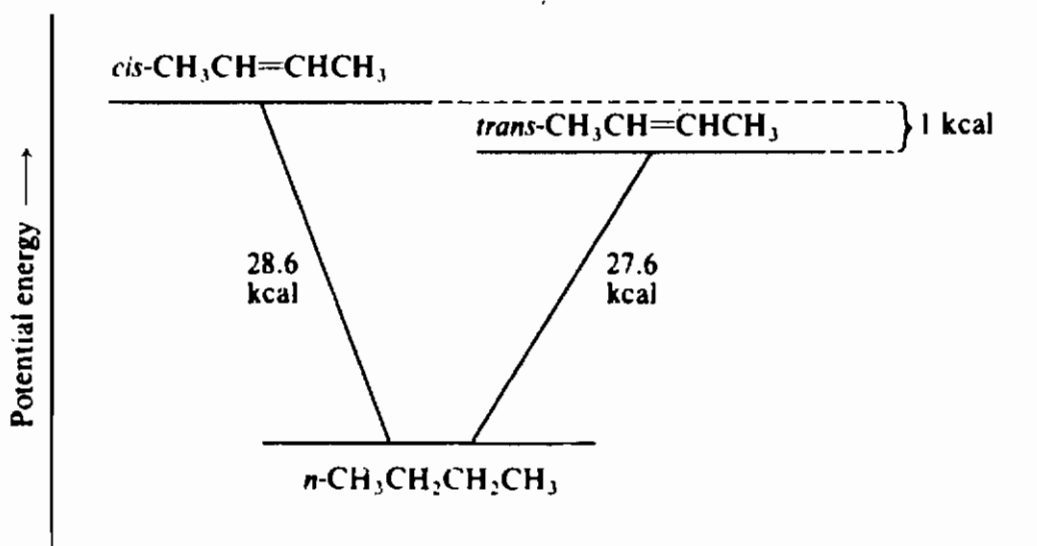
مانند دهیدروژناسیون، افزایش سایر واکنشگرها به پیوند دوگانه عموماً "گرم‌زا" است. انرژی مصرف شده حاصل از شکسته شدن $Y-Z$ و پیوندهای π تقریباً کمتر از انرژی آزاد شده مربوط به تشکیل پیوندهای $C-Y$ و $C-Z$ است.



۴ - ۸ گرمای هیدروژناسیون و پایداری آلکنها

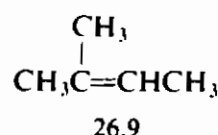
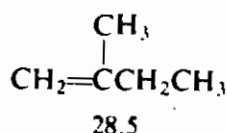
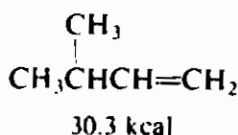
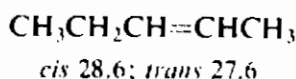
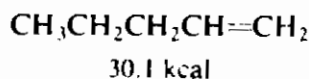
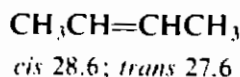
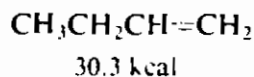
Heat of hydrogenation and stability of alkenes

گرمای هیدروژناسیون می‌تواند اغلب اطلاعات با ارزشی را در باره پایداری نسبی ترکیبات غیراشباعی در اختیار ما قرار دهد. به عنوان مثال از دو ایزومر ۲-بوتن، ایزومر سیس دارای گرمای هیدروژناسیون $28.6/6$ کیلو کالری و ایزومر ترانس دارای گرمای هیدروژناسیون $27.6/6$ کیلو کالری است. هر دو واکنش یک مول هیدروژن مصرف نموده و ایجاد محصول مشابه n -بوتان را می‌نمایند. از این رو اگر ایزومر ترانس 1 کیلو کالری کمتر از ایزومر سیس انرژی آزاد می‌کند فقط بدین معنی است که 1 کیلو کالری کمتر انرژی دارد، به عبارت دیگر ایزومر ترانس به اندازه 1 کیلو کالری از ایزومر سیس پایدارتر است. (شکل ۳-۸ را ببینید) به همین ترتیب ترانس ۲-پنتن (با گرمای هیدروژناسیون $27.6/6$ کیلو کالری) باید به اندازه یک کیلو کالری پایدارتر از سیس ۲-پنتن (با گرمای هیدروژناسیون $28.6/6$ کیلو کالری) باشد.



شکل ۳ - ۸ گرمای هیدروژناسیون و پایداری سیس و ترانس ۲-بوتن

از دی‌آلکیل اتیلنهای ساده، معمولاً "ایزومر ترانس پایدارتر است". در این حالت نسبت به حالت سیس دو استخلاف بزرگتر در فاصله بیشتری نسبت بهم قرار دارند، از این رو ازدحام کمتر بوده و فشار و اندروالسی کمتر است (بخش ۵-۳).
گرمای هیدروژناسیون نشان می‌دهد که پایداری یک آلکن همچنین به وضعیت پیوند دوگانه بستگی دارد. مثالهای زیر به عنوان نمونه انتخاب شده‌اند:



هر مجموعه از آلکنهای ایزومری یک آلکن را ایجاد می‌نماید، بنابراین اختلاف در گرمای هیدروژناسیون باید به اختلاف بین پایداری آنها مربوط باشد. در هر حالت هرچه تعداد گروه‌های آلکیل متصل به پیوند دوگانه بیشتر باشد آلکن پایدارتر است.

پایداری آلکن‌ها



ما قبلاً نقش مهم پایداری آلکنها را در جهت‌گیری و فعالیت در واکنش‌های حذفی مشاهده نموده‌ایم.

مساله ۸-۱ (a) معادله احتراق ۱-بوتن را نوشته و موازنه کنید. (b) چگونه این معادله با معادله مربوط به سیس-۲-بوتن مقایسه می‌شود؟ چگونه با معادله مربوط به ترانس-۲-بوتن مقایسه می‌شود؟ (c) گرمای احتراق زیر برای سه ایزومر بوتن اندازه‌گیری شده است: ۶۴۹/۸، ۶۴۷/۱، ۶۴۸/۱ کیلوکالری. تصور می‌کنید کدام گرمای احتراق مربوط به هرایزومر بوتن باشد؟ (d) گرماهای احتراق زیر را به ۱-پنتن و سیس و ترانس-۲-بوتن نسبت دهید: ۸۰۵/۳، ۸۰۶/۹، ۸۰۴/۳.

۵-۸ هیدروژناسیون همگن، کمپلکسهای فلزات واسطه

Homogeneous hydrogenation. Transition metal complexes

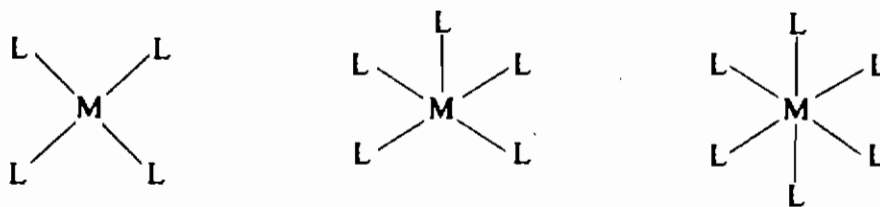
در سال ۱۹۵۱ ترکیب آلی آهن یعنی فروسن (فصل ۱۴) تهیه شد و در سال ۱۹۵۲ ساختمان آن مشخص گردید. پایداری غیرقابل انتظار این ترکیب و سپس نوع پیوند غیر معمولی که آهن را به کربن متصل می‌نماید باعث جلب توجه شیمی‌دانها گردید و تحولی در زمینه

کمپلکسهای آلی با فلزات واسطه ایجاد نمود. تئوری مکانیسم واکنشهای این ترکیبات "معدنی" پیشرفت نمود و در حین شکل گرفتن و پیشرفت سریع بهتئوری از واکنشهای آلی که از بیست سال پیش شناخته شده بود مربوط گردید. از نظر تکنیکی این ترکیبات بدین علت که دارای کربن هستند، ترکیبات آلی محسوب می شوند. تفاوت را باید در این که مرکز واکنش فلز واسطه است یا کربن جستجو نمود.

این کمپلکسهای فلزات واسطه چه معدنی باشند و چه نباشند، به علت قدرت فراوان و انتخابی عمل نمودن، امروزه از اهمیت خاصی نزد شیمیدانهای آلی برخوردارند. ما به علت مفید بودن آنها و نیز طرز عمل آنها به عنوان یک الگوی اساسی فعالیت شیمیایی که توجیه کننده عمل آنزیمها در ارگانیسم زنده است، نظر خود را به آنها معطوف می کنیم. یعنی از شیمی "معدنی" به شیمی "آلی" محض و به معنای قدیمی شیمی این ترکیبات توجه می کنیم.

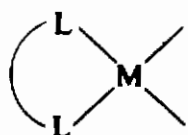
چگونه این کمپلکسهای فلزی عمل می نمایند؟ مانند همیشه با بررسی ساختمان آنها شروع می کنیم.

بنا به تعریف قسمتی از لایه خارجی (d و گاهی f) فلزات واسطه پر شده است و به علت مواضع پیوندی خالی آن غیراشباعی بوده و قادرند به عنوان کاتالیزر عمل کنند. یک کمپلکس فلزی از فلز و یونها و مولکولهای خاصی که لیگاند (در لاتین، *ligare*، به معنای پیوند دادن است) نام دارند ساخته شده است، یعنی به وسیله آنها نگاه داشته شده است. هر لیگاند (L) به وسیله همپوشانی یک اربیتال خالی فلز با اربیتال بر روی لیگاند به فلز متصل است. (گاهی، علاوه بر پیوند σ پیوند π هم وجود دارد که شامل همپوشانی یک اربیتال بر روی فلز با اربیتال خالی روی لیگاند است؛ به این پیوند، پیوند از پشت گفته می شود) از این رو این پیوند یک پیوند کووالانسی با درجه ای از خصوصیات یونی است و بستگی به این دارد که بارهای مثبت و منفی روی فلز و لیگاند به چه میزان یکدیگر را نگاه می دارند.



M = transition metal L = ligand

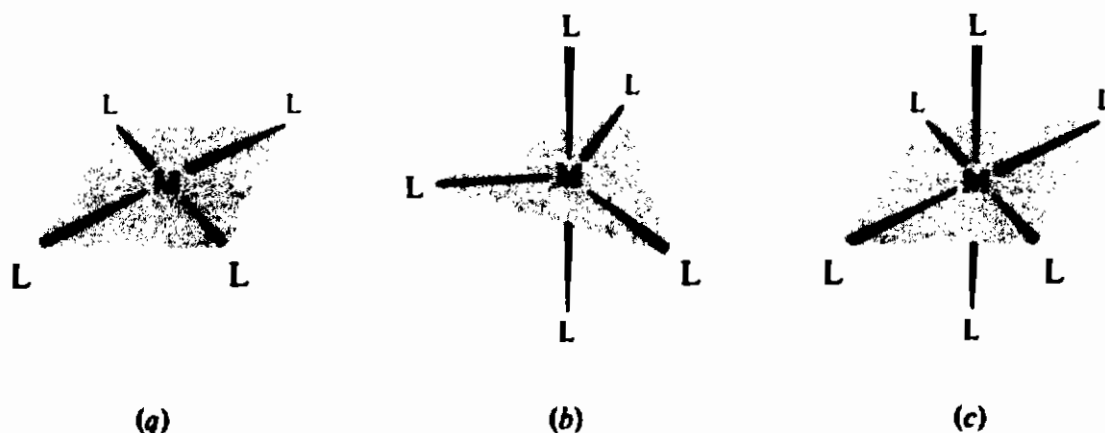
در بعضی از مولکولهای لیگاند ، بیش از یک اتم دارای جفت الکترون برای اشتراک با فلزاست ، اگر لیگاند دارای بیش از یک موضع برای اتصال باشد گفته می‌شود که دودندانهای ، سددندانهای و غیره است . چنین لیگاندی می‌تواند با ایجاد یک حلقه ، فلز را به وسیله دوتا (یا بیشتر) از مواضع پیوندی‌اش ، یعنی بین دندانه‌هایش نگاه دارد .



کی‌لیت شدن ؛
پیوند کمپلکس را مخصوصاً
پایدار می‌سازد

پیوند دادن از این نوع به کی‌لیت شدن (در یونانی ، *chele* یعنی پنجه) موسوم است . بطور عمومی کی‌لیت شدن ، ایجاد کمپلکسی پایدارتر از کمپلکس شکل گرفته مشابه به وسیله لیگاندهای مجزا را می‌نماید . (به عنوان مثال کی‌لیت شدن فلزات در کلروفیل (فصل ۳۵) و هم (فصل ۳۰) .

آرایش فضایی یک کمپلکس فلزی بستگی به اربیتالهای استفاده شده برای نگهداری لیگاند دارد ، که به نوبه خود به فلز خاص به کار رفته و تعداد لیگاندهای متصل به آن بستگی دارد . بعضی از طریقه‌هایی که لیگاندها (L) معمولاً آرایش می‌یابند و راه‌هایی که این کنفیگوراسیون‌ها غالباً نمایش داده می‌شوند در شکل ۴-۸ نشان داده می‌شود .



شکل ۴-۸ بعضی از کنفیگوراسیون‌های مشاهده شده معمول برای کمپلکسهای فلزات واسطه
(a) مربعی مسطح ؛ چهار لیگاند (L) . (b) دو هرمی مثلثی ؛ پنج لیگاند . (c) هشت وجهی (دو هرم مربعی قاعده به قاعده) ؛ شش لیگاند .

این لیگاندها سهم مستقیمی در واکنشی که کاتالیز می‌نمایند ندارند ولیکن وجود آنها در فلز کاملاً لازم است ، مانند استخلافات در یک مولکول آلی ، لیگاندها از طریق اثرات

الکترونی یا فضایی شان و یا از طریق قدرت لیپوفیلی و کایرالیتشان کمک به تعیین مسیر واکنش می‌نمایند. آنها کمپلکس را پایدار نموده و فعالیت آن را اصلاح کرده، باعث حلالیت آن در حلالهای آلی شده و حتی می‌توانند باعث استرئو انتخابی بودن، محصول ایجاد شده شوند. نهایتاً و خارج از فضای گئوردیناسیون یونهای مخالفی می‌باشند که قادرند هرباری، مثبت یا منفی موجود روی فلز کمپلکس را متعادل سازند.

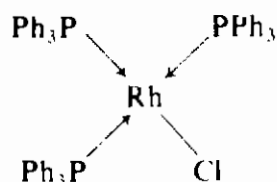
فلز اثر کاتالیزری خود را ابتدا با نزدیک نمودن سبستریت و واکنشگر بیکدیگر اعمال می‌کند، این عمل به وسیله ایجاد پیوند بین آنها صورت می‌گیرد. از این رو واکنش دهنده هادر یک کمپلکس فلزی جدید نقش لیگاندر را ایفا می‌نمایند. این عمل اغلب با گرفتن جای لیگاندهای قدیمی صورت می‌گیرد. برای ایجاد چنین پیوندهایی فلز ممکن است یک یا هردو واکنش دهنده را به نحو زیادی تغییر دهد. به عنوان مثال ممکن است پیوند هیدروژن مولکولی H_2 را شکسته و با یونهای هیدرید تشکیل لیگاندهای مجزایی را بنماید.

حال با قراردادن واکنش دهنده‌ها در محلهای فضایی صحیح نسبت به یکدیگر، فلز اجازه برخورد متقابل به آنها را اغلب در چند مرحله می‌دهد و محصول ایجاد می‌گردد. سپس محصول جدا شده و کمپلکس فلزی موجود چرخه کاتالیزری خود را دوباره شروع می‌نماید. برای نمایش آنچه گفته شد اجازه دهید یکی از کاتالیزرها بدقت نظر افکنده و ببینیم چگونه اثر خود را اعمال می‌کند. این کاتالیزر که ویلکینسن نام دارد بطور وسیعی به عنوان کاتالیزر هیدروژناسیون همگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. یا بررسی یک مثال می‌توان در باره چگونگی عمل این کاتالیزرها نه تنها هیدروژناسیون بلکه بسیاری از واکنشهای دیگر، مطالبی را بیاموزیم.

بخصوص مفید است که با کاتالیزر خاصی که به وسیله شیمیدان معدنی، عالیجناب جفری ویلکینسن^۱ (امپریال کالج لندن) کشف شده است شروع کنیم. ویلکینسن بخاطر کارش شناسایی ساختمان فروسن موفق به کسب جایزه نوبل شده است؛ کاری که قبلاً "شرح دادیم" باب تازه‌ای را در شیمی کمپلکسهای فلزات گشوده است. در مجموعه این شخصیت گیت، سرگرمی ویلکینسن؛ شیمی آلی ذکر شده است.

کاتالیزر ویلکینسن یک کمپلکس از فلز واسطه رودیم بنام تریس(تری فنیل فسفین) کلرودیم (I) است. فرمول آن $RhCl(PPh_3)_3$ است. Ph نشان دهنده فنیل (C_6H_5) است. لیگاند Ph_3P تری فنیل فسفین می‌باشد. فسفر در همان خانواده نیتروژن در جدول

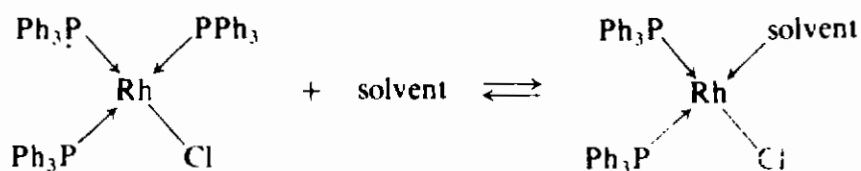
۱— Sir Geoffrey Wilkinson



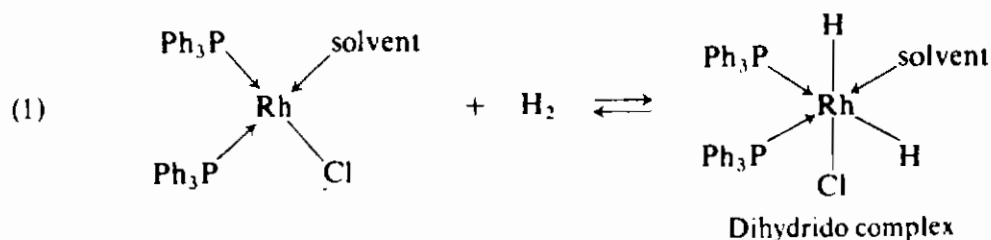
Tris(triphenylphosphine)chlororhodium(I)
Wilkinson's catalyst

تناوبی قرار دارد از این رو فسفینها R_3P از نظر ساختمانی شبیه آمینها R_3N می‌باشند که به‌نوبه خود مشتقی از آمونیاک هستند. مانند نیتروژن آمونیاک و آمینها، فسفر فسفین‌ها دارای یک جفت الکترون غیرپیوندی است که باعث قدرت بازی گرچه قدرت بازی آن کمتر از ترکیب مشابه نیتروژنی است در این مولکول می‌شود. از طریق این زوج الکترونها، تری‌فنیل فسفین به‌رودیم متصل می‌گردد.

اعتقاد بر این است که $RhCl(PPh_3)_3$ در محلول بطور برگشت پذیر یک Ph_3P را با ملکول حلال که پیوندی سست با ملکول دارد تعویض نماید و در نتیجه کمپلکس $RhCl(PPh_3)_2$ (حلال) ایجاد می‌گردد.

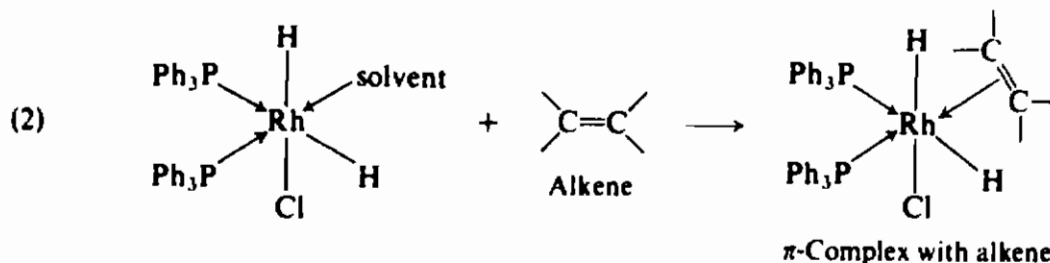


حال کاتالیزر با واکنش دهنده‌ها یعنی آلکن و هیدروژن مولکولی H_2 تماس حاصل می‌کند. کاتالیزر (مرحله ۱) با هیدروژن واکنش داده و تسواید. کمپلکس دی‌هیدریدو $RhH_2Cl(PPh_3)_2$ را می‌نماید. پیوند $H-H$ شکسته شده و هر هیدروژن به‌طور جداگانه با رودیم ایجاد پیوند می‌نماید. (برای انجام این عمل فلز یکی از زوج الکترونهاش را به‌کار گرفته و به‌رودیم (III) اکسیده می‌شود).



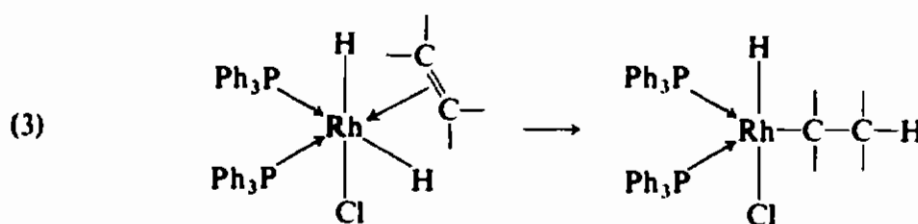
سه‌س آلکن (مرحله ۲) با کمپلکس وارد واکنش شده و احتمالاً یک مولکول حلال را جایجا کرده و خود را به‌رودیم متصل می‌کند. پیوند آلکن - فلز شامل همپوشانی یک ارنیتال خالی

فلز با ابر π آلکن است، رودیم نه تنها به یک کربن آلکن بلکه به هر دو آلکن متصل می‌شود.



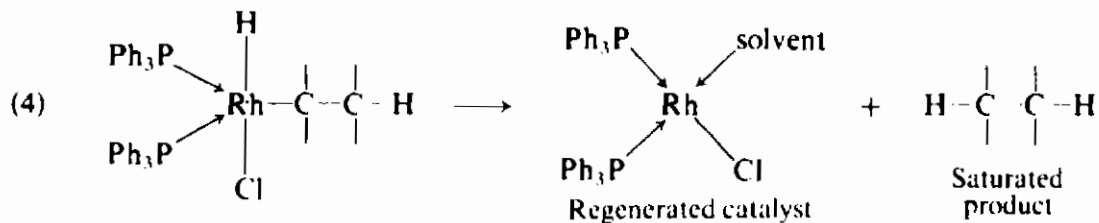
نشان داده شده است که این نوع پیوند بین دو ترکیب با الکترونیهای π مانند آلکنها ترکیبات آروماتیک و انواع مختلف ملگولهای اسیدی مثلاً، یون نقره یا هالوژنها وجود دارد. چنین کمپلکسهای π به طریق طیف‌سنجی بررسی شده و در بعضی موارد جداسازی شده‌اند. فروسن که در بالا در باره آن بحث شد یک کمپلکس π است و توجهی که به آن مبذول شده است بیشتر در باره این حقیقت است که پیوندی قوی بین آهن و ابر الکترونی π یک گروه آلی ایجاد می‌گردد. (فصل ۱۴). پیشنهاد شده است که تشکیل برگشت‌پذیر کمپلکسهای π یک مرحله قبل از واکنش الکتروفیلی با آلکنها با ترکیبات آروماتیک صورت می‌گیرد.

در این مقطع هر دو واکنش‌دهنده به‌رودیم متصل می‌شود و شرایط برای انجام هیدروژناسیون فراهم می‌گردد. دو هیدروژن به‌دو کربن با پیوند دوگانه متصل می‌شود، البته نه به‌صورت همزمان بلکه در هر دفعه یکی و آنهم در طی دو واکنش مجزا. در مرحله (۳) یک هیدروژن از فلز به‌پیوند دوگانه مهاجرت می‌نماید. کربن دیگر پیوند دوگانه خود مستقیماً با ایجاد پیوند سیگما به‌فلز چسبیده و آلکیل فلز ایجاد می‌گردد.



این مرحله را می‌توان به‌انحاف مختلف توجیه‌کرد. به‌عنوان مثال انتقال ۱-۲، هیدروژن از فلز به‌کربن، یا افزایش هیدروژن و فلز به‌پیوند دوگانه کربن-کربن، اغلب واردشدن آلکن به‌پیوند هیدروژن فلز در نظر گرفته می‌شود. واردشدن یک آلکن به‌پیوند فلز-لیگاند یک مرحله کلیدی مهم در فرآیندهای کاتالیز نمودن مهمی غیر از هیدروژناسیون است. (بخش ۳۶-۹ و ۱۰-۴ را ببینید).

حال در مرحله (۴) دومین هیدروژن از فلز به کربن مهاجرت می‌کند: این بار به کربنی که هنوز به فلز متصل است، یعنی دومین کربن آلکن. افزایش هیدروژن کامل شده و محصول اشباع شده محدوده کئوردیناسیون را ترک کرده و کاتالیزر دوباره ایجاد می‌گردد. (فلز دوباره الکترون‌ها را به دست آورده و H_2 را می‌شکند و به حالت رودیم (I) احیا می‌گردد.)



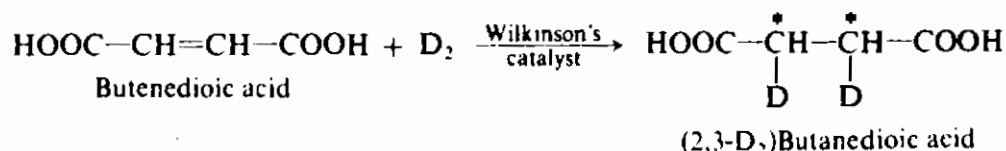
مکانیسمی را که پیشنهاد نمودیم به وسیله شواهد بسیاری از قبیل مطالعات سینتیکی حمایت می‌شود. واسطه‌های پیشنهاد شده در محلول مورد شناسایی قرار گرفته و حتی در بعضی موارد جداسازی شده‌اند و ساختمان آنها به وسیله روش‌های طیف‌سنجی (عمدتاً "بوسیله NMR، فصل ۱۷) و آنالیز اشعه x تأیید شده‌اند. یکی از مزیت‌های فوق‌العاده کاتالیزر همگن نسبت به کاتالیزر ناهمگن آن است که مکانیسم واکنش بسادگی قابل مطالعه بوده، به وسیله استفاده از قدرت این واکنش می‌توان کاتالیزرها را اصلاح نمود، تا به موردی که قبلاً "هرگز ممکن نبوده است، دسترسی پیدا کنیم.

اجازه دهید نظری به یکی از این موفقیت‌ها در زمینه استرئوشیمی بیندازیم. ما این عمل را در دو مرحله انجام می‌دهیم و از استرئوشیمی اساسی واکنش‌های افزایشی شروع می‌کنیم.

۶-۸ استرئوشیمی هیدروژناسیون همگن: دی‌استرئو انتخابی - افزایش سین و آنتی

Stereochemistry of homogeneous hydrogenation: diastereoselectivity. *syn*- and *anti*-Addition

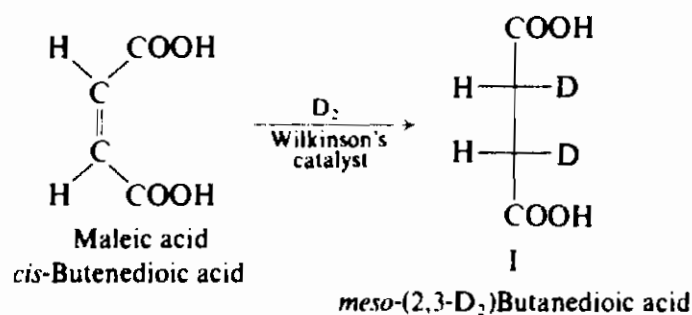
هیدروژناسیون همگن کربوکسیلیک اسید غیراشباعی بوتن دی‌اویک اسید را مورد توجه قرار دهید. هیدروژن به کار گرفته شده، هیدروژن معمولی نبوده بلکه دوتریم D_2 است. ترکیب اشباعی بوتان دی‌اویک اسید اشباعی حاوی دو اتم دوتریم می‌باشد.



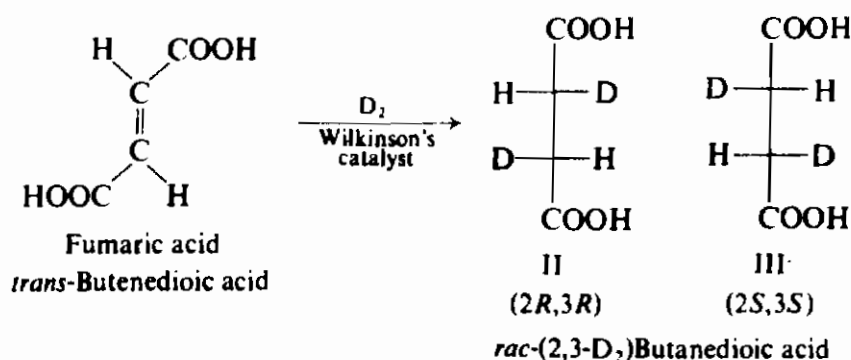
در واکنش دو مرکز کایرال ایجاد می‌گردد و بسادگی می‌توان نشان داد (مانند بخش ۱۸-۴) که محصول شامل یک ترکیب مزو و یک جفت انانتیومر است.

واکنش‌دهنده‌ها نیز به صورت استرئو ایزومرها یعنی: یک جفت ایزومر هندسی هستند، به آنها تقریباً همیشه نامهای معمول مالئیک اسید (ایزومر سیس) و فوماریک اسید (ایزومر ترانس) داده می‌شود.

چنانچه از مالئیک اسید شروع کنیم چه محصول دی‌استرئو ایزومری به دست می‌آید؟ مخلوطی از همه آنها؟ خیر، از مالئیک اسید صرفاً "ترکیب مزو بوتان دی‌اویک اسید حاصل می‌شود و هیچ ترکیب راسمیکی حاصل نمی‌گردد.

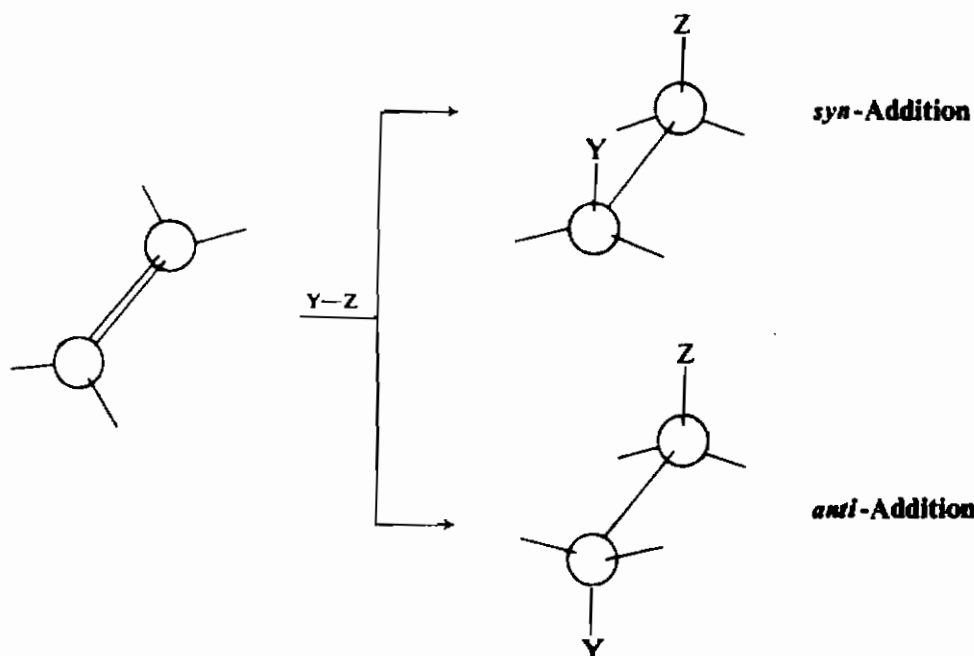


واکنش کاملاً "استرئو انتخابی" است (بخش ۱۷-۶). از آن‌جا که انتخاب بین دو محصول دی‌استرئومری است به این نوع واکنش دی‌استرئو انتخابی اطلاق می‌گردد. از طرف دیگر چنانچه از فوماریک اسید شروع کنیم، فقط بوتان دی‌اویک اسید راسمیک به دست می‌آوریم.



از این رو مواد اولیه از نظر استرئوشیمیایی به نحو متفاوتی وارد واکنش می‌شوند. آنها ایجاد ترکیباتی را می‌نمایند که از نظر استرئوشیمیایی باهم تفاوت دارند. از این رو واکنش نه تنها استرئو انتخابی بلکه استرئو ویژه نیز می‌باشد.

برای تشریح استرئو ویژگی در واکنش‌های افزایشی از مفهوم افزایش سین و آنتی استفاده می‌شود. این اصطلاحات نام مکانیسم‌های ویژه‌ای نیستند بلکه بسادگی حقایق استرئوشیمیایی را نشان می‌دهند: یعنی گروه‌های اضافه شونده به یک طرف (سین) و یا دو طرف مخالف (آنتی) پیوند دوگانه متصل می‌شوند.

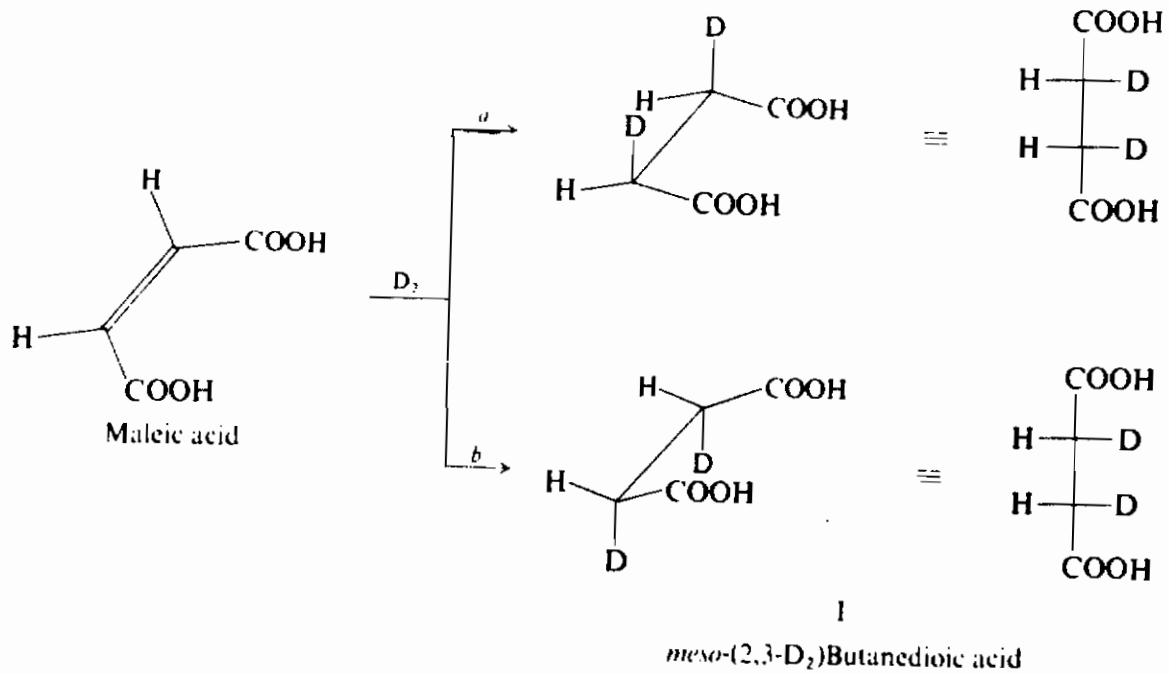


هیدروژناسیون به وسیله کاتالیزر ویلکینسن شامل افزایش سین است، اجازه دهید ببینیم که چنین است. چنانچه ما از (بخش ۵-۸) مالئیک اسید شروع کنیم، می‌توانیم دو هیدروژن را در یک طرف صفحه از دو راه مختلف متصل نمائیم: یا از طرف بالا مانند (a) و یا از طرف پایین مانند (b). هر راهی را که انتخاب نمائیم ترکیب I را به دست می‌آوریم که آن را به عنوان محصول مزو می‌شناسیم.

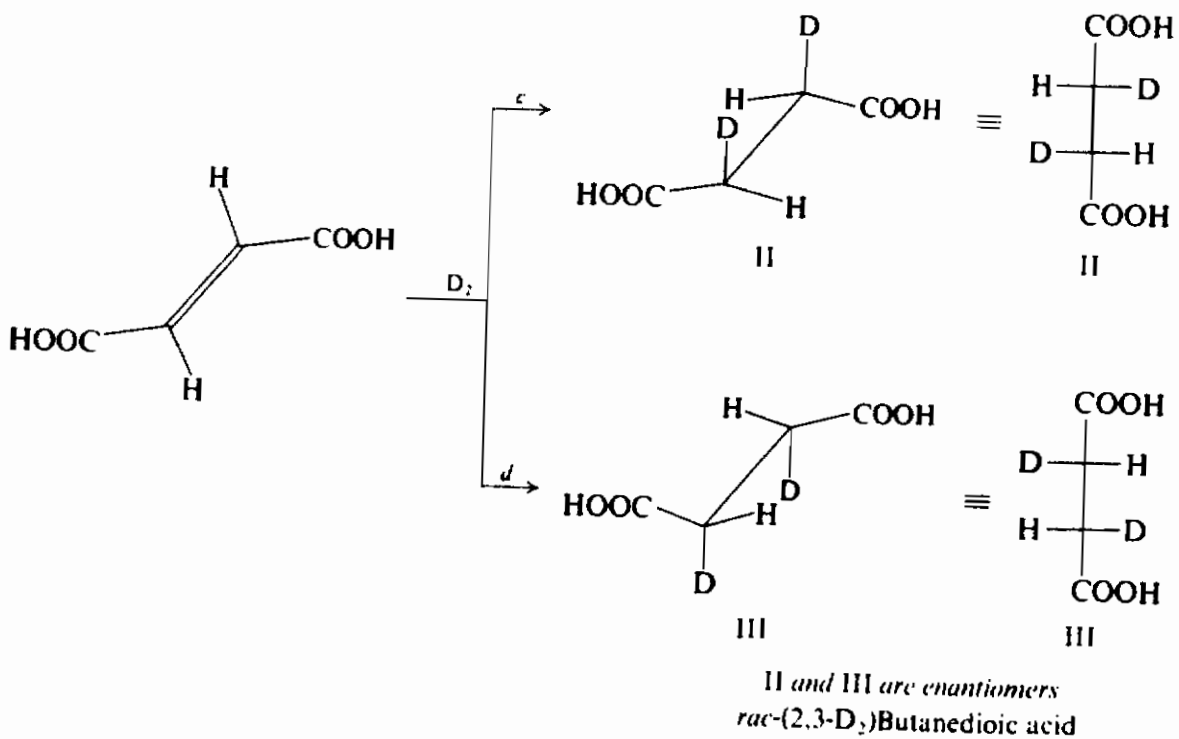
چنانچه از فوماریک اسید شروع کنیم (بخش ۶-۸) می‌توانیم دوباره هیدروژنها را به یک طرف سطح پیوند دوگانه از دو راه متصل کنیم. اتصال از بالا، (c) باعث ایجاد انانتیومر II می‌شود، و متصل نمودن از پایین مسیر (d) باعث ایجاد انانتیومر III می‌گردد. از آنجا که مکانیسم هرچه باشد (c) و (d) به یک اندازه تولید می‌شود، مخلوط حاصل راسمیک خواهد بود.

این افزایش سین کلی مشاهده شده را می‌توان بطریق زیر توجیه نمود. در مرحله (۳) فلز و هیدروژن در یک زمان خود را به پیوند دوگانه کربن - کربن متصل می‌نمایند. به علت اینکه فلز و هیدروژن در کنار هم قرار دارند دو عمل‌کننده به یکدیگر متصل می‌شوند. این

افزایش دو اتم از نظر هندسی باید در یک طرف مسطح پیوند دوگانه انجام گیرد .

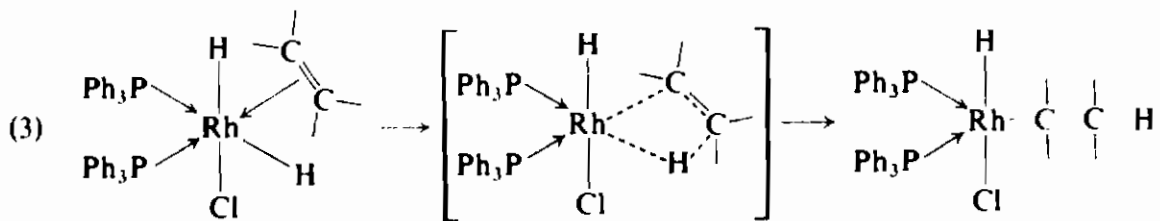


شکل ۵ - ۸ افزایش سین به مالتیک اسید، اتصال از طرف (a) و (b) محصول مزو را ایجاد می‌کند.

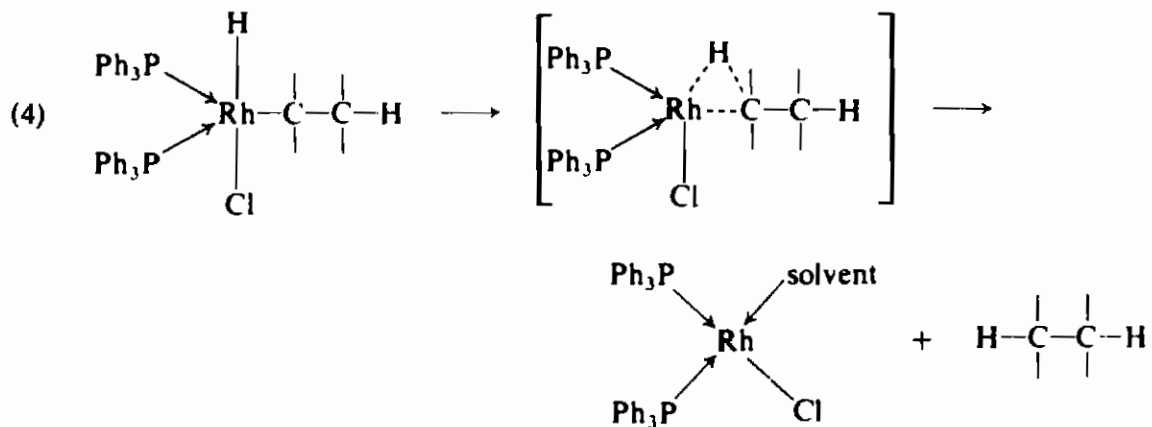


شکل ۶ - ۸ افزایش سین به فوماریک اسید، اتصال چون (c) یا (d) احتمال یکسان داشته و مخلوط راسمیک حاصل می‌گردد .

از این رو این مرحله شامل افزایش سین است .



در مرحله (۴) هیدروژن از فلز به کربن مهاجرت نمودم و با این عمل خود را در همان طرف کربن که به فلز چسبیده بوده ، متصل می‌کند . یعنی حمله از جلومی‌باشد که منجر به ابقاء کنفیگوراسیون در اطراف کربن می‌شود .



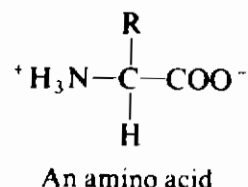
حمله از عقب از نظر هندسی غیرممکن است ، هیدروژن در نزدیکی طرف جلویی کربن که در حالت گذرا هم به هیدروژن و هم کربن متصل بوده است به وسیله فلز نگاه داشته می‌شود . نتیجه افزایش سین در مرحله (۳) و ابقا کنفیگوراسیون در مرحله (۴) باعث افزایش سین بطور اعم در هیدروژناسیون می‌گردد . یک طرف با طرف دیگر آلکن در کمپلکس اولیه فلز - آلکن بطرف فلز نگهداشته می‌شود و به همان طرف هردو هیدروژن متصل می‌گردند .

۷ - ۸ استرئوشیمی هیدروژناسیون همگن ؛ انانتیو انتخابی بودن

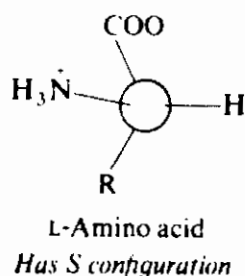
Stereochemistry of homogeneous hydrogenation: enantioselectivity

حال اجازه دهید به سیمای دیگر از استرئوشیمی هیدروژناسیون همگن برگردیم . اجازه دهید به عنوان مثال از یک واکنش که از اهمیت عملی ویژه‌ای برخوردار است یعنی سنتز آمینو اسیدها استفاده کنیم . آمینو اسیدها واحدهای ساختمانی هستند که مولکولهای بزرگ

حیاتی یعنی پروتئینها (فصل ۳۵) از آنها ساخته می‌شوند. آنها دارای فرمول عمومی زیر هستند:



بجز در ساده‌ترین حالت یعنی جایی که R بصورت H است، آمینواسید دارای یک مرکز کایرال - کربن آلفا، است و به صورت یک زوج انانتیومر وجود دارد. چنانچه آنها بطور معمول از یک سابستریت غیرفعال نوری و واکنشگرهای غیرفعال نوری ایجاد شوند، به صورت دو انانتیومر با مقادیر مساوی و در نتیجه بصورت یک مخلوط راسمیک به دست می‌آیند. ولیکن آمینواسیدهایی که به طور طبیعی وجود دارند و باعث ایجاد پروتئینها می‌شوند، راسمیک نبوده و از نظر نوری فعال هستند. آنها فقط به صورت یک فرم انانتیومری ایجاد شده و ندرتا دارای کنفیگوراسیون مطلق هستند.

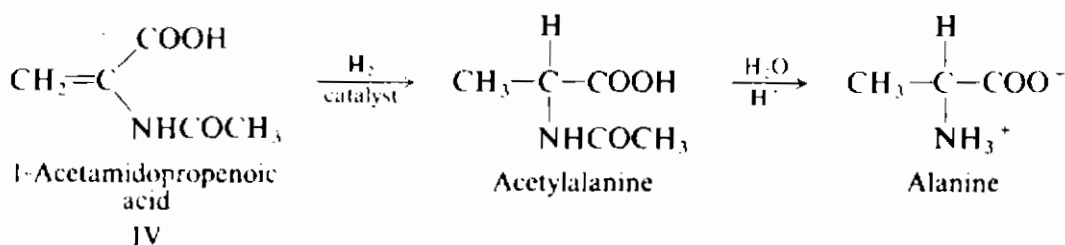


بعداً خواهیم دید که چرا این آمینواسید به صورت L نامگذاری شده است. از آن جا که گروههای R در این ترکیبات همیشه دارای ارجحیت کمتری نسبت به COOH است، آمینو اسیدهای L طبق قرارداد کاهن - اینگولد - پرلوگ دارای کنفیگوراسیون S هستند (بخش ۱۵-۴).

بنابراین برای تهیه یک پروتئین سنتزی باید از آمینو اسیدی که فعال نوری بوده و دارای کنفیگوراسیون صحیحی است استفاده نمود. چنانچه آمینو اسیدی سنتزی از طرق معمول تهیه شوند، باید قبل از استفاده تفکیک گردند (بخش ۲۸-۴) یا در مرحله‌ای وارد شوند که شامل حذف نیمی از ماده گردند.

واضحاً چیزی که مورد لزوم است سنتز آمینو اسیدها به طریقی است که فقط یک انانتیومر مستقیماً به دست آید. یعنی سنتز انانتیومر انتخابی باشد، در کارهایی که تقریباً از سال

۱۹۷۰ انجام شده است این روشها بر پایه هیدروژناسیون به وسیله کاتالیز همگن ، توسعه یافته است .



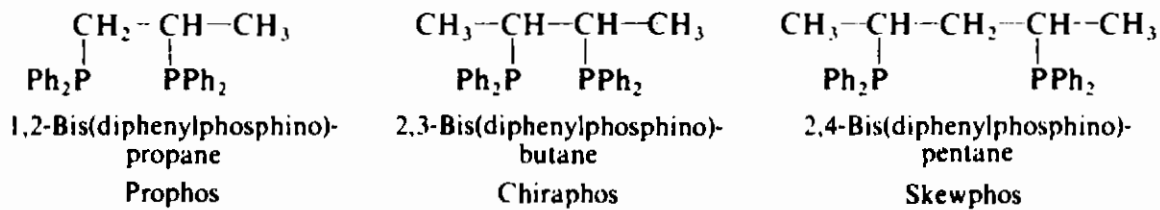
سنتز آمینو اسید ساده آلانین را از ماده اولیه غیراشباعی (و کایرال) IV مورد بررسی قرار می‌دهیم . (گروه استیل، $-\text{COCH}_3$ - اغلب برای محافظت گروه آمینو به کار رفته و بسادگی در مرحله انتهایی به وسیله هیدرولیز جدا می‌شود .) در مرحله هیدروژناسیون یک مرکز کایرال ایجاد می‌گردد ، انانتیومری که ایجاد می‌شود بستگی به این دارد که به کدام طرف IV هیدروژن اضافه شود . از این رو ترکیب IV دارای طرف‌های انانتیومری (بخش ۱۱-۱۱) است .

همان طوری که شکل ۷-۸ (صفحه ۴۷۶) نشان داده شده است اتصال از بالا از مسیر (e) باعث ایجاد انانتیومر V می‌شود ؛ اتصال از پائین از مسیر (f) انانتیومر VI را ایجاد می‌کند . آزمایش نشان می‌دهد که انانتیومر V دارای کنفیگوراسیون S بوده و ایزومری است که بطور طبیعی ایجاد می‌شود .

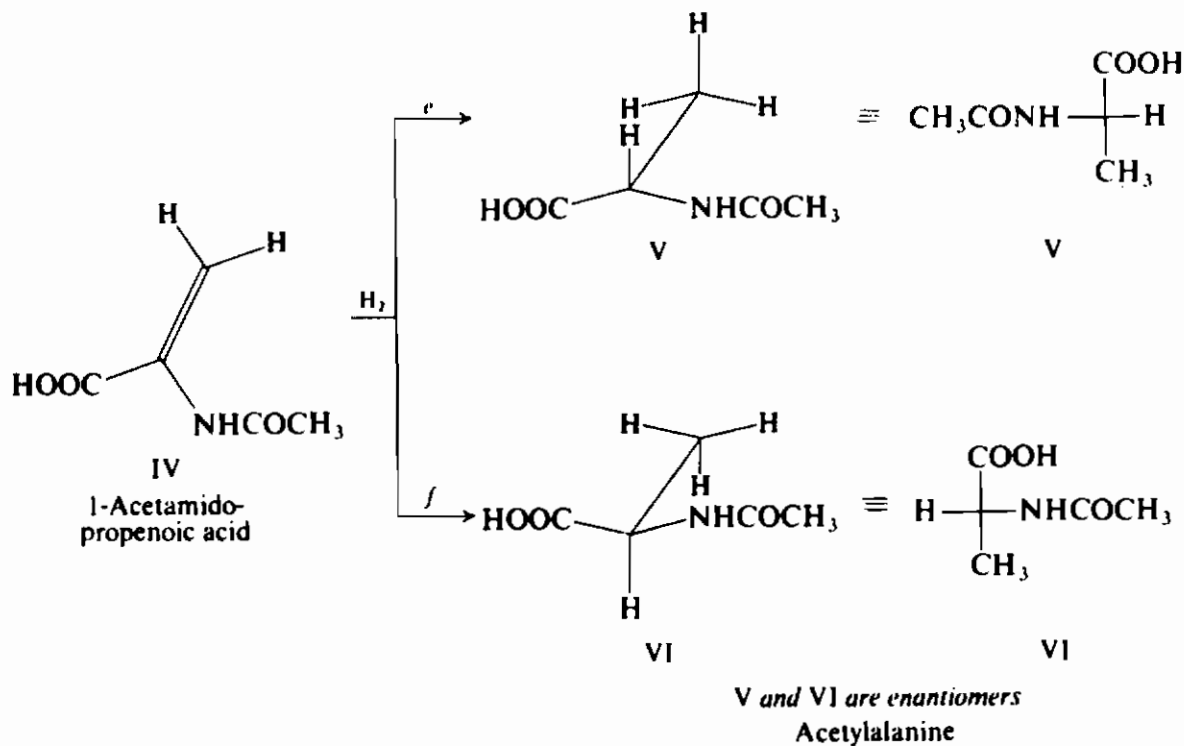
حال اگر ما از کاتالیزر ویلکینسن غیرفعال نوری که قبلاً تشریح شد استفاده کنیم می‌توانیم انتظار داشته باشیم که اتصال از دو طرف به یک میزان ایجاد شده و یک مخلوط راسمیک حاصل گردد و این در واقع عملی است که اتفاق می‌افتد .

بهر حال فرض کنید که کاتالیزر را اصلاح نموده و آن را از نظر نوری فعال نماییم . واکنشگرهای متصل شده به فلز اکنون در یک محیط کایرال یعنی در حیطه کئوردیناسیون کایرال فلز عمل می‌نمایند . تحت این شرایط ممکن است در هر مورد تا اندازه‌ای ایجاد غالب یکی از دو انانتیومر ، یعنی انانتیو انتخابی بودن را انتظار داشته باشیم .

ولیکن چگونه می‌توان یک کمپلکس را از نظر نوری فعال نمود ؟ البته پاسخ این است که باید کاتالیزری شامل یک لیگاند فعال نوری تهیه شود . تعدادی از این لیگاندها تهیه شده که بسیاری از آنها به وسیله بریس بوسنیش^۱ (دانشگاه تورنتو) تهیه و توسعه یافته‌اند . به عنوان مثال :



این ترکیبات لیگاندهای دودندانه‌ای و شلات با رودیم بوده و کاتالیزرهای فعال نوری هستند. نتایج حاصل از استفاده از این کاتالیزرها فوق‌العاده بوده‌اند. آمینو اسیدها و سایر ترکیبات از مواد غیرکایرال غیراشباعی با درجه‌ای از انانتیو انتخابی بودن به دست آمده‌اند که می‌توانند با آنزیمها رقابت نمایند. خلوص نوری در بعضی از حالتها تقریباً ۱۰۰٪ بوده است.

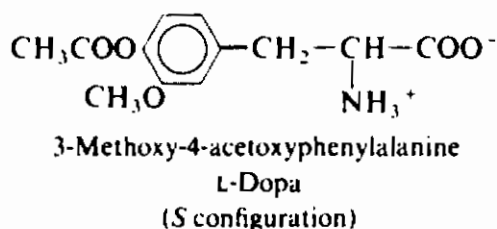


شکل ۷-۸ ایجاد مرکز کایرال به وسیله افزایش به طرف‌های انانتیوپی یک پیوند دوگانه کربن-کربن.

ممکن است با اصطلاحات متفاوتی در مورد سنتزهای انانتیو انتخابی مواجه شویم؛ خلوص نوری، بهره نوری و انانتیومری اضافی. تمام اینها یک معنی را می‌دهد؛ درصد کل، انانتیومر ارجح را می‌سازد و سایر ترکیبات بصورت مخلوط راسمیک در نظر گرفته می‌شوند. برای محاسبه این مقادیر ما بسادگی چرخش نوری مشاهده شده را به چرخش ماده نوری خالص تقسیم کرده و حاصل را در ۱۰۰ ضرب می‌کنیم.

می‌توانیم دو راه مختلف را که انانتیو انتخابی بودن از آنها حاصل می‌شود در نظر داشته باشیم. ابتدا ارجحیت متصل شدن فلز به یک طرف آلکن را تا به طرف دیگر. آلکن به نحو بهتری در حیطه کئوردیناسیون نسبت به دیگری قرار گرفته و یک کمپلکس π دی-استرنومری ایجاد می‌گردد. متناوباً "هر دو کمپلکس π ایجاد شده، ولیکن یکی از دیگری فعال‌تر است. انتقال هیدروژن احتمالاً "به علت ارتباط فضایی بهتر هیدروژن و آلکن متصله ساده‌تر صورت می‌گیرد. شواهد اخیر پیشنهاد می‌کند لا اقل در یک مورد تشریح آخری صحیح است.

حصول انانتیومر مطلوب را می‌توان با انتخاب کنفیگوراسیون لیگاند کایرال، کنترل نمود. به عنوان مثال (R) - پروفوس ایجاد آمینو اسیدهای طبیعی با کنفیگوراسیون S را می‌نماید، (S, S) - کایرافوس آمینو اسیدهایی با کنفیگوراسیون مخالف را ایجاد می‌نماید. این روش حتی در سطح صنعتی، مثلاً در تهیه L-دوپا، آمینو اسیدی که برای معالجه بیماری پارکینسون به‌کار می‌رود - نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.



کمپلکسهای فلزی برای کاتالیز بسیاری از واکنشها غیراز هیدروژناسیون و در بسیاری از موارد برای بهره‌گیری از مزیت استرنو انتخابی بودن، توسعه یافته‌اند. تازه هنوز این شروع کار است، این زمینه با سرعت فراوان رشد می‌نماید. بعداً به مثالهایی از این واکنش‌های نظری خواهیم داشت.

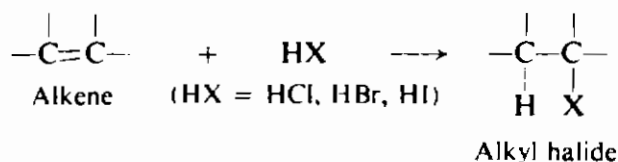
آنزیمها، کاتالیزرهای واکنشهای انجام شده در فرآیندهای حیاتی هستند. آنها با درجه بالایی از انتخابی بودن باعث تسریع فوق‌العاده این واکنشها می‌شوند. آنزیم این عمل را ابتدا با متصل شدن به ساهستریت انجام می‌دهد. مولکول ساهستریت در یک حفره در مولکول عظیم آنزیم پیچیده شده قرار می‌گیرد. در این جا مولکول ساهستریت به وسیله ترکیبی را نیروهای واندروالس، اثر متقابل دو قطبی-دوقطبی به‌ویژه پیوند هیدروژنی و پیوند یونی نگهداشته می‌شود. حال که در محل مناسبی نگهداشته شده، ساهستریت به وسیله واکنشگر مورد حمله قرار می‌گیرد. ساهستریت در این حالت یک گروه عاملی است که یا جز داعمی از مولکول آنزیم یا مولکولی که بطور موقت به آنزیم متصل است در نظر گرفته می‌شود. (برای مثال بخش ۲-۳۱ را ببینید).

تشابه عمل کمپلکسهای فلزی جالب توجه است. یک کمپلکس فلزی دارای ساختمان ساده تری از یک آنزیم است و به وسیله نیروهای مختلف با سابستریه ارتباط برقرار می نمایند. ولیکن اساساً نحوه عمل یکسان است یعنی به وسیله رابطه صحیحی سابستریه و واکنشگر را به یکدیگر نزدیک می کند. هم عمل آنزیم و هم کاتالیزر به وسیله کمپلکسهای فلزی را اثر گروه (مجاور می نامیم) (بخش ۵-۱۱)، این نوع عمل که به وسیله قرارداد اتمهای عمل کننده در کنار یکدیگر انجام می پذیرد یکی از عوامل اساسی در تعیین قدرت واکنش دهندگی می باشد. ما خواهیم دید که این عامل بطور قابل ملاحظه ای قویتر از عوامل قطبی و فضایی است که قبلاً مورد بحث قرار گرفته اند.

۸-۸ افزایش هیدروژن هالیدها. قاعده مارکوونیکوف؛ واکنشهای ناحیه انتخابی

Addition of hydrogen halides. Markovnikov's rule. Regioselective reactions

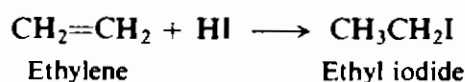
یک آلکن به وسیله هیدروژن کلرید، هیدروژن برومید یا هیدروژن یدید به آلکیل هالید مربوطه تبدیل می شود.



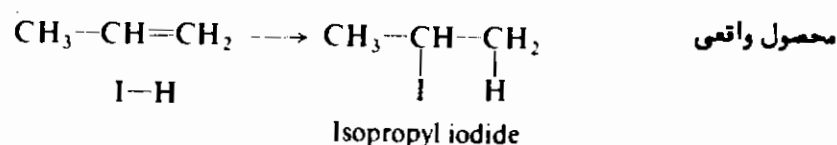
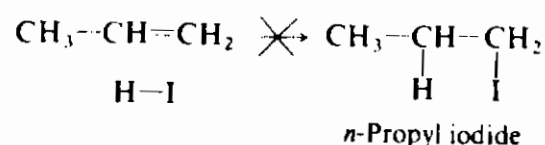
معمولاً با عبور مستقیم گاز خشک هیدروژن هالید به آلکن این واکنش انجام می گیرد. گاهی اوقات از استیک اسید که قادر به حل نمودن هیدروژن هالید قطبی و آلکن غیرقطبی است به عنوان حلال استفاده می شود. از محلول مایع هیدروژن هالیدهای آشنا عموماً استفاده نمی شود، به این دلیل که از افزایش به آلکن اجتناب شود. (بخش ۱۱-۸).

مسأله ۲-۸ (a) اسید در محلول مایع HBr چیست؟ در HBr خشک چیست؟
(b) کدام اسید قویتر است؟ (c) کدام یک بهتر می تواند یک یون هیدروژن را به یک آلکن منتقل نمایند؟

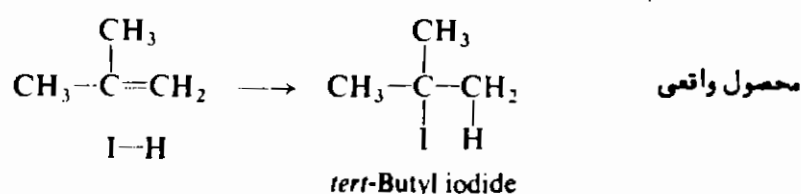
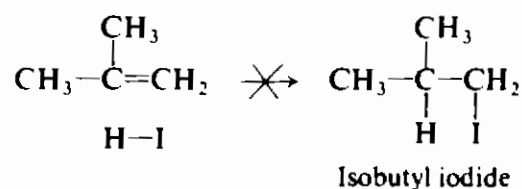
از این طریق اتیلن به اتیل هالید تبدیل می شود و هیدروژن به یکی از کربنهای پیوند دوگانه و هالوژن به دیگری متصل می شود.



پروپیلن می‌تواند هریک از دو محصول n - پروپیل هالید یا ایزوپروپیل هالید را بسته به جهت‌گیری افزایش که خود بستگی به این دارد که کدام کربن به هیدروژن یا هالوژن متصل شود، ایجاد نماید. در واقع فقط ایزوپروپیل هالید تشکیل می‌شود.



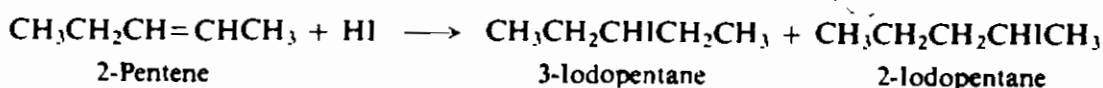
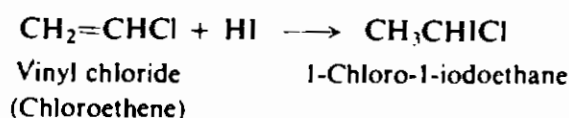
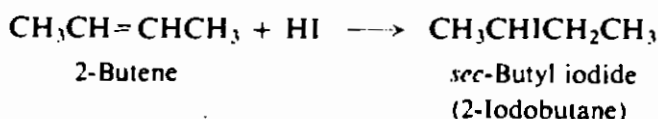
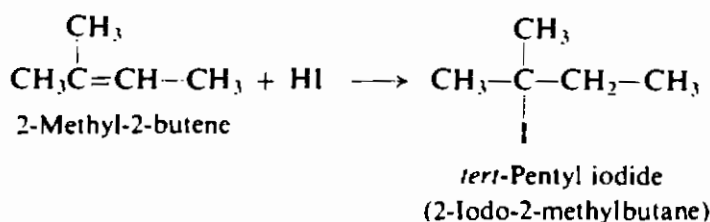
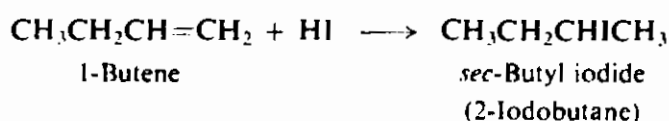
به همین طریق ایزوبوتیلن می‌تواند هریک از دو محصول ایزوبوتیل هالید یا بوتیل هالید نوع سوم را ایجاد نماید. در این‌جا جهت‌گیری افزایش بطریقی است که فقط بوتیل هالید نوع سوم ایجاد می‌شود.



از این رو در افزایش واکنشگر YZ به یک آلکن، جهت‌گیری بستگی به این دارد که کدام کربن پیوند دوگانه Y و کدام Z را قبول نماید.

با بررسی تعداد زیادی از این افزایشها، شیمیدان روسی ولادیمیر مارکونیکوف^۱ (دانشگاه کازان) مشاهده نمود که هنگامی که ایجاد دو محصول ایزومری ممکن است، یکی از آنها معمولاً غالب می‌باشد. او در سال ۱۸۶۹ متذکر شد که جهت‌گیری افزایش از الگوی خاصی پیروی می‌نماید که می‌توان آن را بدین صورت خلاصه نمود: در افزایش یک اسید به پیوند دوگانه کربن - کربن یک آلکن، هیدروژن اسید خود را به کربنی متصل می‌کند که قبلاً دارای هیدروژن بیشتری بوده است. این عبارت عموماً "به عنوان قاعده مارکونیکوف شناخته می‌شود."

از این رو در افزایش به پروپیلن می بینیم که هیدروژن به کربنی که دارای دو اتم هیدروژن است و نه به کربنی که دارای یک هیدروژن است، می رود. در افزایش به ایزوبوتیلن، هیدروژن به اتم کربنی که دارای دو هیدروژن می باشد و نه کربنی که حامل هیدروژن نیست، با استفاده از قاعده مارکوفنیکوف ما می توانیم محصولات اصلی بسیاری از واکنشها را بطور صحیحی پیش بینی نمائیم. به عنوان مثال:



در ۲-پنتن هر کدام از کربنهای متصل به پیوند دوگانه حاوی یک هیدروژن هستند، از این رو بر طبق این قاعده ما انتظار داریم که هیچکدام از محصولات غالب نباشند. دوباره پیش بینی ما لزوماً صحیح است و تقریباً مقادیر مساوی از دو ایزومر بطور واقعی به دست می آیند. این مثالها شامل افزایش هیدروژن پدید می باشد، نتایج دقیقاً مشابهی در افزایش هیدروژن کلرید بدست می آید و بجز در شرایط خاصی که در بخش بعدی ذکر خواهد شد، همین نتایج در مورد هیدروژن برومید حاصل می گردد.

واکنشهایی که از نظر جهت گیری یک یا تقریباً یک محصول از چند محصول ایزومری ممکن را ایجاد می نمایند واکنشهای جهت انتخابی نامیده می شوند. (از نام لاتین *regio* به معنی جهت) جهت انتخابی بودن مانند استرئو انتخابی بودن، از اختصاصات یک واکنش

بوده و باید با یک مکانیسم رضایت بخش قابل توجه باشد. ناحیه انتخابی بودن مانند استرئو انتخابی بودن خصوصیتی است که باید در یک واکنش سنتزی ایده آل مورد نظر باشد.

مسأله ۳ - ۸ سایتزف در واقع قاعده خود را برای جهت گیری حذف (بخش ۲۱-۷) نه در مورد گروه‌های آلکیلی که بر روی آلکن تشکیل شده بلکه مانند مارکونیکوف برای تعداد هیدروژن‌ها بر روی اتم‌های سابتزیت عنوان نمود. برای این قاعده واقعی سایتزف عبارتی پیشنهاد نماند.

۹ - ۸ افزایش هیدروژن برمید - اثر پراکسید

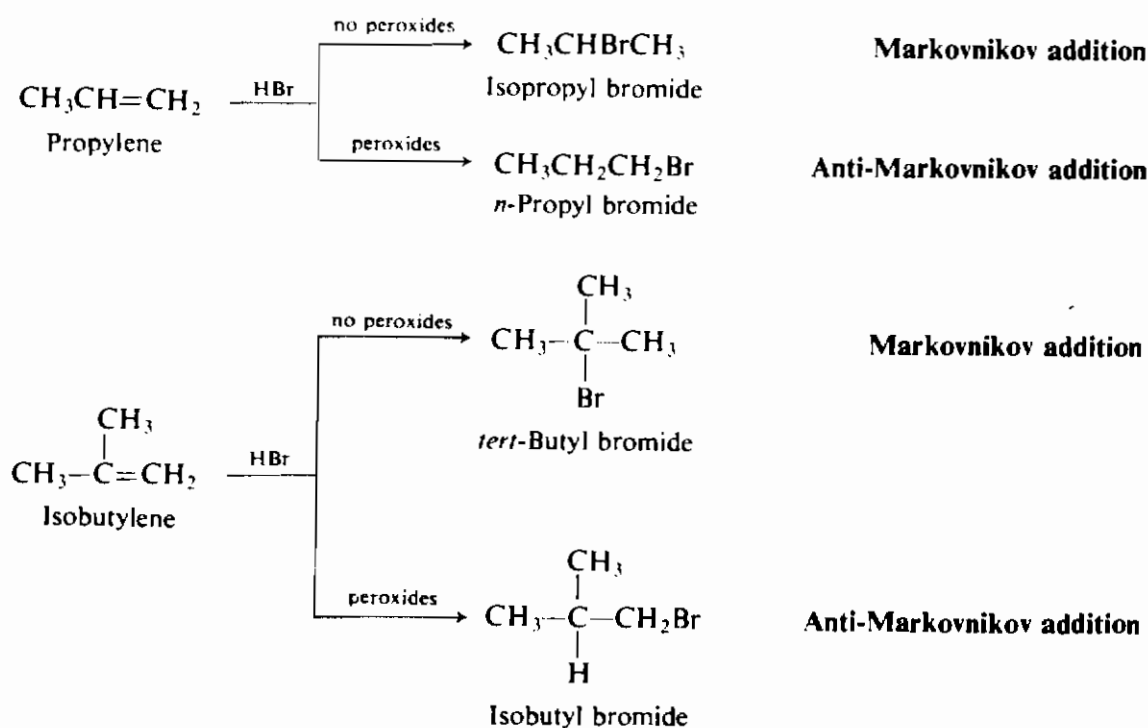
Addition of hydrogen bromide. Peroxide effect

در افزایش هیدروژن کلرید و هیدروژن یدید به آلکنها از قاعده مارکونیکوف تبعیت می‌شود. تا سال ۱۹۳۳ شرایط برای هیدروژن برومید گنج کننده بود. به وسیله بعضی از محققین گزارش شده بود که افزایش هیدروژن برومید به بعضی از آلکنها، محصولی موافق با قاعده مارکونیکوف ایجاد می‌نماید؛ و به وسیله بعضی دیگر محصولی می‌دهد که بر خلاف قاعده مارکونیکوف است. عده‌ای دیگر مخلوطی از دو محصول را به دست آورده بودند. قبلاً گزارش شده بود که محصول به دست آمده بستگی به حضور یا عدم حضور آب، یا نور، یا بعضی از هالیدهای فلزی دارد. همچنین گزارش شده بود که محصول به دست آمده بستگی به حلال به کار برده شده و یا طبیعت سطح ظرف واکنش دارد.

در سال ۱۹۳۳ ام. اس. کاراش و اف. آر. مایو، از دانشگاه شیکاگو به این ناهنجاری با کشف این که جهت گیری افزایش هیدروژن برومید به پیوند دوگانه کربن - کربن صرفاً مربوط به حضور یا عدم حضور پراکسیدها است، خاتمه دادند.

پراکسیدهای آلی ترکیباتی شامل اتصال $\text{O}-\text{O}$ هستند. آنها عموماً "به مقدار بسیار کمی به صورت ناخالصی در بسیاری از ترکیبات آلی دیده می‌شوند و در اثر واکنش با اکسیژن به گندی ایجاد می‌شوند. پراکسیدهای خاصی مانند بوتیل پراکسید نوع سوم (صفحه ۱۶۵) یا بنزوئیل پراکسید $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ سنتز شده و بعنوان واکنشگر به کار رفته‌اند.

کاراش و مایو دریافتند که چنانچه بدقت پراکسیدها از سیستم واکنش دور نگاه داشته شوند، یا اگر به واکنش ممانعت کنند ه‌هایی مانند هیدروکینون (فصل ۳۲) با دی‌فنیل آمین (فصل ۲۲) اضافه شود، افزایش HBr به‌الکنها از قاعده مارکونیکوف پیروی می‌نماید. از طرف دیگر چنانچه پراکسیدها در ظرف واکنش موجود باشند یا آنها را عمداً به سیستم واکنش اضافه کنیم HBr دقیقاً در جهت عکس اضافه می‌شود.

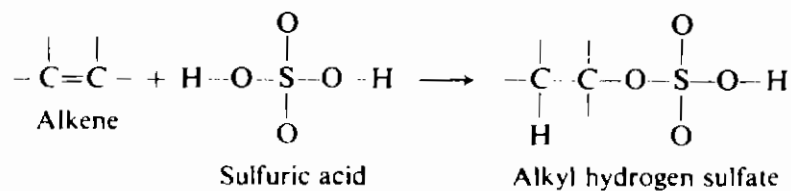


این عکس جهت‌گیری افزایش که به علت حضور پراکسید می‌باشد، به عنوان اثر پراکسید شناخته می‌شود. از واکنشهایی که ما مورد مطالعه قرار می‌دهیم، فقط افزایش هیدروژن برومید، اثر پراکسید نشان می‌دهد. حضور یا عدم حضور پراکسیدها اثری در جهت‌گیری افزایش هیدروژن کلرید، هیدروژن یدید، سولفوریک اسید، آب و غیره ندارد. همچنان که خواهیم دید (بخشهای ۸-۱۵ و ۸-۲۲) هم قاعده مارکونیکوف و هم اثر پراکسید را می‌توان بطریقی که منطبق بر آموخته‌های ما از شیمی تا کنون است، به سادگی توجیه نمود.

Addition of sulfuric acid

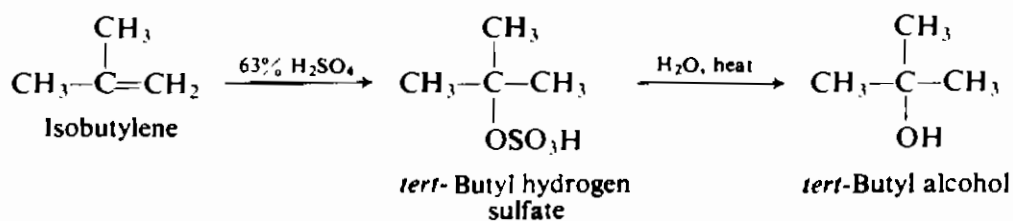
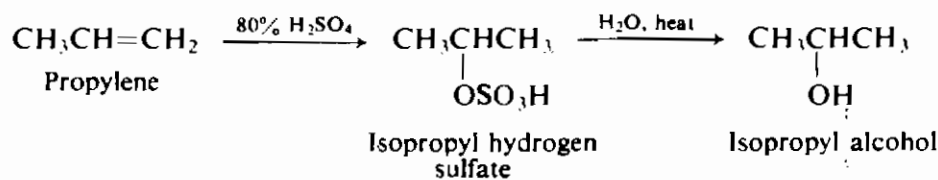
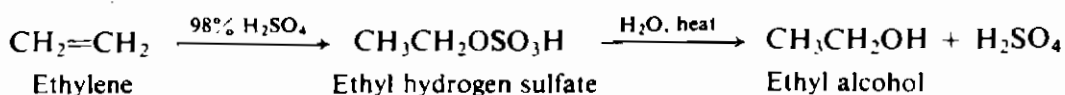
۱۰ - ۸ افزایش سولفوریک اسید

آلکنها با سولفوریک اسید سرد و غلیظ ترکیب شده و موادی با فرمول کلی ROSO_3H که به آلکیل هیدروژن سولفات موسومند ایجاد می‌کنند. این محصولات از افزایش هیدروژن به یک کربن پیوند دوگانه و یون بی‌سولفات به کربن دیگر حاصل می‌شوند.



مانند آلکیل سولفوناتها (بخش ۱۱-۶) این ترکیبات از دسته استرها هستند؛ همان‌طور که آلکیل سولفوناتها استرهای سولفونیک اسیدها می‌باشند، این ترکیبات استرهای سولفوریک اسیدند.

واکنش بسادگی با تماس یافتن واکنش‌دهنده‌ها انجام می‌گیرد؛ آلکن گازی بداخل اسید وارد می‌شود و یک آلکن مایع با اسید بهم زده یا تکان داده می‌شود. از آن‌جا که آلکیل هیدروژن سولفات‌ها جامداتی جاذب آب هستند به‌سختی ایجاد می‌شوند. همان‌طور که مثال‌های زیر نشان می‌دهند غلظت سولفوریک اسید لازم برای واکنش بستگی به نوع خاص آلکن دارد. ما این مورد را بعداً" توجیه می‌کنیم.



چنانچه محلول سولفوریک اسید آلکیل هیدروژن سولفات با آب رقیق شده و حرارت داده شود الکی که شامل همان گروه آلکیل، آلکیل هیدروژن سولفات اولیه است، حاصل می‌گردد. استر بوسیله آب شکسته شده و به‌الکل و سولفوریک اسید تبدیل می‌شود و گفته می‌شود که هیدرولیز شده است. این ترتیب واکنش راهی برای تهیه الکها است و برای چنین مقصودی عموماً "افزایش اسید سولفوریک به آلکنها صورت می‌گیرد. از آن‌جا که آلکنها بسادگی از کراکینگ نفت بدست می‌آیند این روش عالی برای تهیه الکها در مقیاس وسیع است.

همان طور که مثالها نشان می‌دهند افزایش اسید سولفوریک از قاعده مارکونیکوف تبعیت می‌کند. در نتیجه بعضی از الکلها را نمی‌توان از این طریق سنتز نمود. به‌عنوان مثال ایزوپروپیل الکل را می‌توان از این روش تهیه کرد ولی n -پروپیل الکل و بوتیل الکل را از این روش نمی‌توان ساخت.

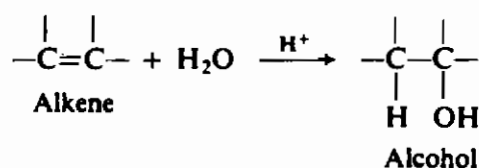
این حقیقت که آلکنها در اسید سولفوریک سرد و غلیظ به‌الکیل هیدروژن سولفات مبدل می‌شوند، می‌توان برای خالص‌سازی برخی از ترکیبات دیگر استفاده نمود. به‌عنوان مثال، آلکنها و الکیل هالیدها در اسید سولفوریک نامحلولند و می‌توان آنها را با شستن به‌وسیله اسید سولفوریک از ناخالصی آلکن جدا نمود. آلکن گازی از میان چندین ظرف محتوی اسید سولفوریک عبور داده می‌شود و آلکن مایع با اسید سولفوریک در قیف جداکننده تکان داده می‌شود.

مسأله ۴-۸ (a) واکنشهای هیدرولیز الکیل هیدروژن سولفاتها به‌کدام طبقه از واکنشها تعلق دارند؟ تشریح نمایید. (b) مکانیسم یا مکانیسمهایی برای هیدرولیز الکیل هیدروژن سولفاتها پیشنهاد نمایید. (c) مکانیسمی برای هیدرولیز بوتیل هیدروژن سولفات نوع سوم پیشنهاد کنید.

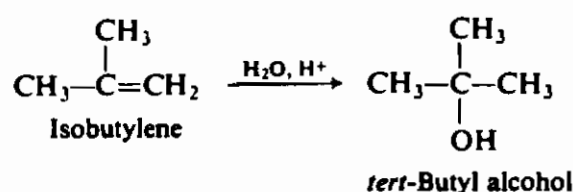
Addition of water. Hydration

۱۱-۸ افزایش آب، هیدراسیون

آب در حضور اسیدها به‌الکنهای فعالتر اضافه شده و الکل ایجاد می‌شود. از آن‌جا که این افزایش نیز از قاعده مارکونیکوف تبعیت می‌کند الکل‌های بوجود آمده همان الکل‌هایی هستند



که از سنتز دو مرحله‌ای که تشریح شد، به‌دست می‌آیند. هیدراسیون آلکنها، مستقیماً "یا از طریق هیدروژن سولفات منبع اصلی تهیه صنعتی الکل‌های کوچکی است که تشکیل آنها موافق با قاعده مارکونیکوف است.

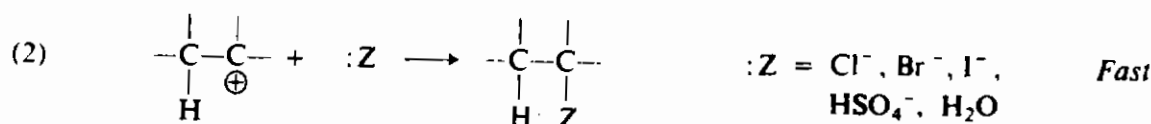
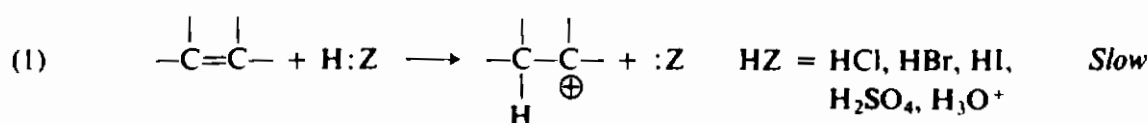


Electrophilic addition: mechanism

۱۲ - افزایش الکتروفیلی؛ مکانیسم

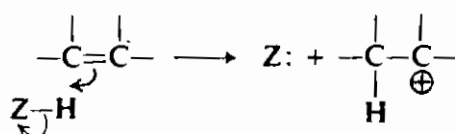
قبل از آن که به سایر واکنش‌های آلکنها بپردازیم اجازه دهید مکانیسم واکنش‌هایی را که تا کنون در باره آنها بحث شده است مورد بررسی قرار دهیم. بعد از آن که چنین عملی را انجام دادیم، بهتر آماده هستیم تا با استفاده از دانشمان در مورد این واکنشها به بررسی سیستماتیک واکنش‌های آلکنها بپردازیم.

افزایش واکنشگر اسیدی، HZ، شامل دو مرحله است؛



مرحله (۱) شامل انتقال یون هیدروژن از Z به آلکن برای ایجاد کربوکاتیون است. این مرحله شامل انتقال یک پروتون از یک باز به باز دیگر است.

افزایش الکتروفیلی



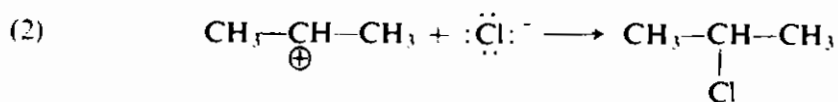
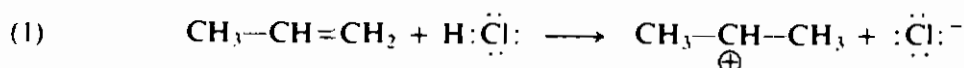
مرحله (۲)، مرحله ترکیب کربوکاتیون با باز Z است.

اجازه دهید ببینیم که در مرحله (۱) چه اتفاقی می‌افتد و نظیرمان را بر روی HZ و دو کربن متصل به پیوند دوگانه آلکن معطوف می‌کنیم. هیدروژن به صورت یک پروتون یعنی بدون الکترونهایش که در باز Z باقی می‌ماند با هیدروژن ایجاد پیوند نموده و کربن از الکترونهای π که قبلاً با کربن دیگر به اشتراک داشته استفاده می‌کند. این عمل باعث می‌شود تا کربن دیگر فقط شش الکترون داشته باشد، از این رو این کربن تبدیل به کربنی با کمبود الکترونی، یا کربوکاتیون می‌شود.

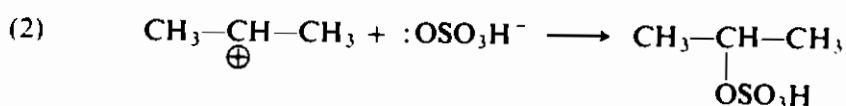
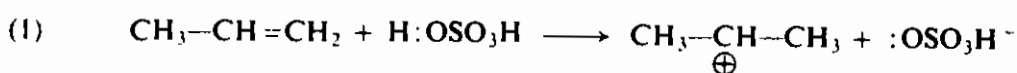
مرحله (۱) یک مرحله کند و مشکل بوده و سرعت آن سرعت کلی افزایش را به میزان زیاد یا کاملاً کنترل می‌نماید. این مرحله شامل حمله یک واکنشگر اسیدی در جستجوی الکترون

یعنی یک واکنشگر الکتروفیلی است، از این رو این واکنش یک مثال برای واکنشهای افزایشی الکتروفیلی است. یک الکتروفیل لزوماً یک اسید لوری - برونستد و منتقل کننده پروتون، همان طوری که در این جا نشان داده شده است، نیست، بلکه همان طوری که خواهیم دید الکتروفیل ممکن است تقریباً هر نوعی از مولکول با کمبود الکترونی (اسید لوئیس) باشد. مکانیسم عمومی را می توان به وسیله مثالهای خاصی مثلاً افزایش هیدروژن کلرید،

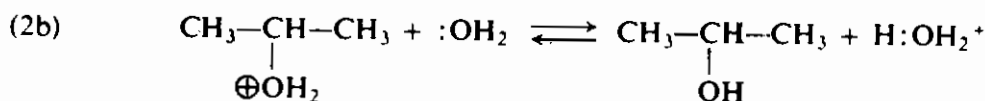
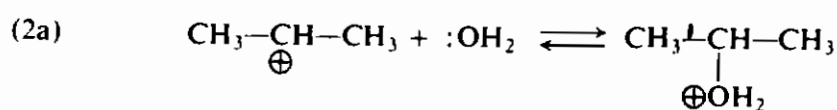
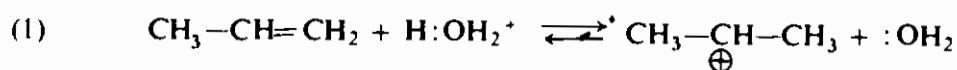
نشان داد



یا افزایش سولفوریک اسید:



یا افزایش آب:



توجه داریم که کربوکاتیون با آب ترکیب شده و ابتدا الکل ایجاد نگردیده، بلکه حاصل الکل پروتونه شده می باشد، در واکنش بعدی این الکل پروتونه شده یک یون هیدروژن به باز دیگری منتقل نموده و خود به الکل تبدیل می شود. می توان ملاحظه کرد که این ترتیب واکنشها دقیقاً عکس مکانیسم پیشنهاد شده برای دهیدراسیون الکلها است. (بخش ۲۸ - ۷). در دهیدراسیون تعادلات عمدتاً به وسیله خارج نمودن الکن از مخلوط واکنش به وسیله تقطیر

به سمت ایجاد آلکن میل می‌نمایند. در هیدراسیون به علت غلظت بالای آب، تعادلات به نفع ایجاد الکل هستند.

حال چه شواهدی برای این مکانیسم وجود دارد؟ شواهد زیر را برای این مکانیسم می‌توان ذکر نمود.

(a) سرعت واکنش بستگی به غلظت آلکن و واکنشگر HZ دارد

(b) واکنش به یک واکنشگر اسیدی نیازمند است.

(c) جایی که ساختمان اجازه دهد، واکنش با نوآرانی همراه است.

(d) یک آلکن متحمل تعویض هیدروژنی قابل ملاحظه‌ای نمی‌شود.

به علاوه مکانیسم با موارد زیر مطابقت دارد.

(e) جهت‌گیری افزایش

(f) فعالیت نسبی آلکنها

اجازه دهید این شواهد را مورد بررسی قرار دهیم:

ابتدا، (a) سرعت واکنش بستگی به غلظت هر دو آلکن و واکنشگر HZ دارد. البته

این حقیقت با مکانیسمی که از واکنش بین این دو واکنشگر شروع می‌شود منطبق است.

سپس، (b) واکنش به یک واکنشگر اسیدی نیازمند است. بر طبق مکانیسم مرحله اول

در تمام این واکنشها انتقال یک پروتون به آلکن است. این مورد با این حقیقت که هم‌اکنون

واکنشگرها جز آب در مفهوم لوری - برونستد اسیدهای قوی هستند منطبق است. این

واکنشگرها به سادگی می‌توانند پروتون را منتقل نمایند. استثنا، یعنی آب، نیاز به حضور

یک اسید قوی برای انجام واکنش دارد. یک آلکن یک باز ضعیف است و از این رو به میزان

زیاد از اسیدهای قوی پروتون قبول می‌نماید.

حتی اسید آشنا یعنی استیک اسید (CH_3COOH) به اندازه کافی قوی نیست و به تنهایی

با آلکنها وارد واکنش نمی‌شود. ولیکن هنگامی که استیک اسید به عنوان حلال در افزایش

HCl مورد استفاده قرار گیرد. همراه با الکیل کلرید مقدار کمی از الکیل استات

(CH_3COOR) نیز حاصل می‌گردد. این ترکیب به وسیله واکنش جایگزینی بهین استیک

اسید و الکیل کلرید که قبلاً به وسیله افزایش تشکیل شده است، حاصل نمی‌گردد. تحت

شرایط واکنش، الکیل کلرید در مقابل استیک اسید بی‌اثر است. ساده‌ترین تفسیر این است

که اسید قوی آلکن را مبدل به چیزی می‌نماید که می‌تواند با آب یا استیک اسید وارد واکنش

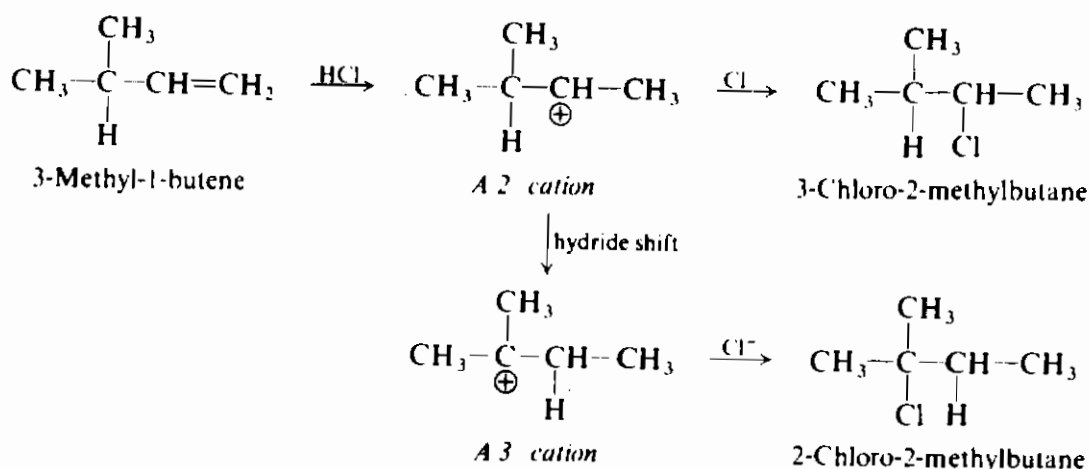
شود. بر طبق مکانیسم آن "چیز" کربوکاتیون می‌باشد.

۱۳ - افزایش نوکلئوفیلی ، نوآرایی Electrophilic addition: rearrangements

جایی که ساختمان اجازه دهد ، (c) واکنش همراه با نوآرایی است . محصول گاهی شامل گروه Z متصل به کربنی است که قبلاً در سبستریت دارای پیوند دوگانه نبوده است ، گاهی اوقات محصول دارای اسکلت کربنی متفاوت از سبستریت است .

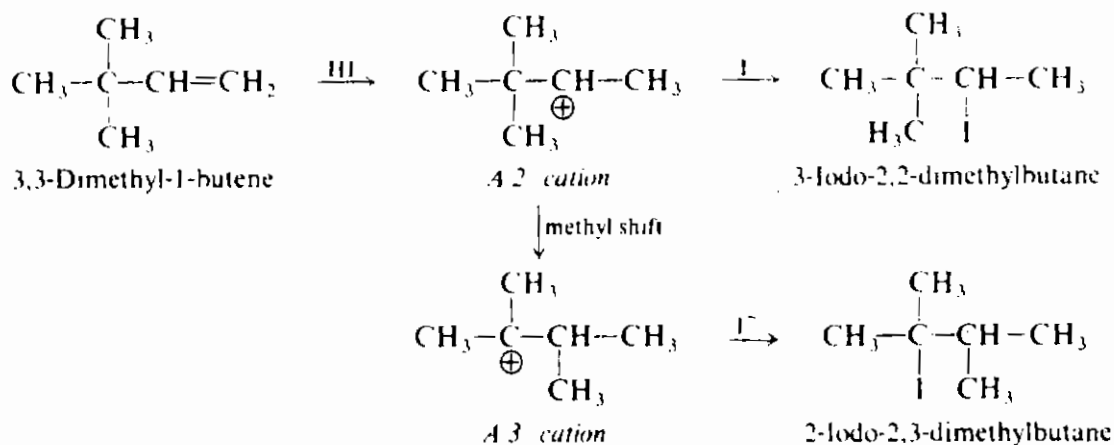
ایجاد این محصولات غیرقابل انتظار بسادگی به وسیله نوآرایی کربوکاتیونها که به عنوان واسطه پیشنهاد شده اند ، توجیه می شوند . این نوآراییها دقیقاً از همان الگویی که در مطالعه خود در مورد کربوکاتیونها در جایگزینی S_N1 (بخش ۲۶-۶) و حذف E1 (بخشهای ۲۴-۷ و ۲۸-۷) انتظار داشتیم پیروی می نماید .

افزایش هیدروژن کلرید به ۳-متیل-۱-بوتن به عنوان مثال نه تنها ۲-کلرو-۲-متیل بوتان قابل انتظار بلکه همچنین ۲-کلرو-۳-متیل بوتان را نیز ایجاد می کند .



از آنجا که انتقال ۱-۲ هیدروژن می تواند کاتیون نوع دوم تشکیل شده را به کاتیون پایدارتر نوع سوم تبدیل نماید ، چنین نوآرایی اتفاق می افتد و بیشتر محصول از ایسن کاتیون جدید مشتق می شود .

افزایش هیدروژن یدید به ۳، ۳-دی متیل-۱-بوتن نه فقط ۳-ید و ۲، ۲-دی متیل بوتان قابل انتظار بلکه همچنین ۲-ید و ۳، ۳-دی متیل بوتان را ایجاد می نماید . در این جا دوباره تبدیل یک کاتیون نوع دوم را به نوع سوم ملاحظه می نمایم . این بار به وسیله انتقال ۱-۲ گروه متیل صورت می گیرد .

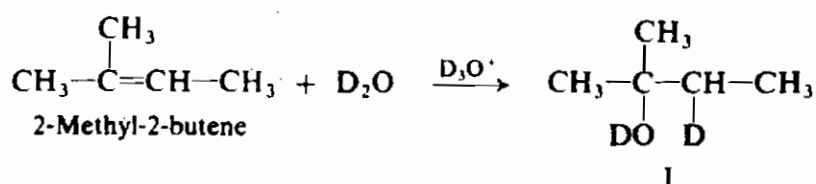


تغییر در اسکت کربنی در نمونه افزایش اخیر مشابه تغییر همراه با دو واکنش ۳،۳-دی‌متیل ۲-بوتانول است یعنی واکنش‌های دهیدراسیون (صفحه ۴۴۴) که یک واکنش حذفی است و تبدیل به کلرید (صفحه ۲۵۷) که یک واکنش جایگزینی است. این یک مثال مهم از نوع شاهی است که منجر به این ایده می‌شود که واکنش‌های غیروابسته‌ای مانند این واکنش نیز از طریق ایجاد همان واسطه یعنی کربوکاتیون پیش می‌روند. از تمام شواهدی که مکانیسم داده شده را برای افزایش الکتروفیلی حمایت می‌نمایند، قویترین آنها ایجاد نوآرایی است زیرا این ایده مستقیماً این مکانیسم را تأیید می‌نماید و آن ایجاد یک کربوکاتیون است.

۱۴ - ۸ افزایش الکتروفیلی؛ غیاب تعویض هیدروژنی

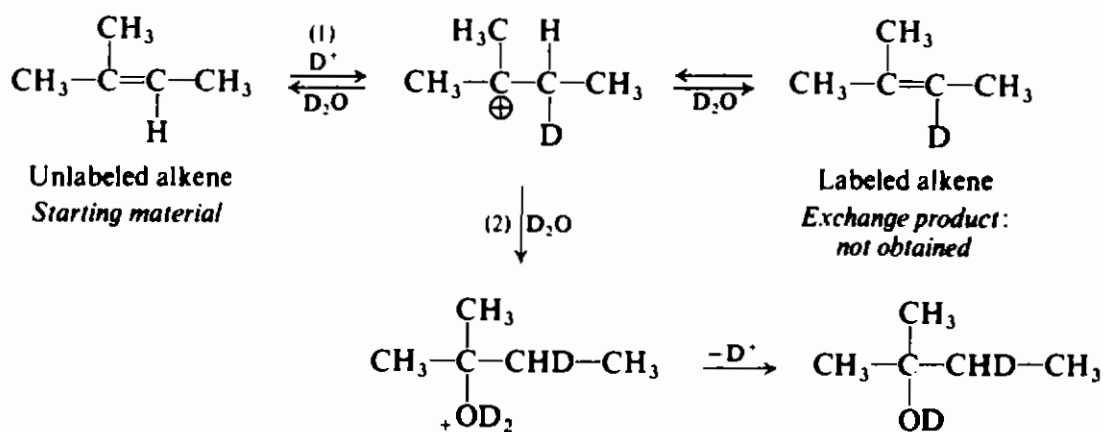
Electrophilic addition: absence of hydrogen exchange

در افزایش الکتروفیلی، (d) آلکن به میزان قابل ملاحظه‌ای متحمل تعویض هیدروژنی نمی‌شود. افزایش D_2O به ۲-متیل ۲-بوتن در حضور D_3O^+ همان طور که قابل انتظار است الکل دوتریه شده I را ایجاد می‌کند.



هنگامی که تقریباً نیمی از واکنش کامل شده است واکنش متوقف شده و آلکن مصرف نشده جداسازی می‌گردد. تجزیه طیف‌سنجی جرمی نشان داده که تقریباً هیچ دوتریومی در ترکیب

وجود ندارد یعنی آلکن متحمل تعویض هیدروژن یا دوتریم قابل ملاحظه‌ای نشده است . حال ، اهمیت این یافته در چیست ؟ (ما قبلاً با این تکنیک مواجه شده ایم (بخش ۱۹-۷) و باید زمینه‌ای داشته باشیم که این بحث ما را به کجا هدایت می‌کند . در نظر بگیرید که چه اتفاقی می‌افتاد اگر کربوکاتیونها سریعاً و بطور برگشت پذیر در مرحله (۱) ایجاد می‌شدند و سپس هرچند بار آنها با باز به آهستگی جفت شده تا یک واکنش افزایشی کامل گردد . در چنان حالتی اکثر کربوکاتیونها قبل از آن که به محصول تبدیل شوند بارها هیدروژن از دست داده و قبل از این که در نهایت به محصول تبدیل شوند دوباره به آلکن تبدیل می‌گردند . ولیکن در این کربوکاتیون دوهیدروژن بر روی C-3 وجود دارد؛ پروتیم (H) همراه با دوتریم (D) که جدیداً کسب شده است، در تبدیل به آلکن، کربوکاتیون احتمالاً به احتمال زیاد و یا در واقع (چرا؟) - پروتیم از دست داده و دوتریم را در آلکن باقی می‌گذارد . در اثناء انجام واکنش در محلول تا نیمی از زمان واکنش، آلکن مصرف نشده باید بیشتر پروتیم خود را با دوتریم تعویض نموده و در زمان نمونه‌گیری باید به میزان زیادی دوتریم شده باشد که با حقیقت تضاد دارد .



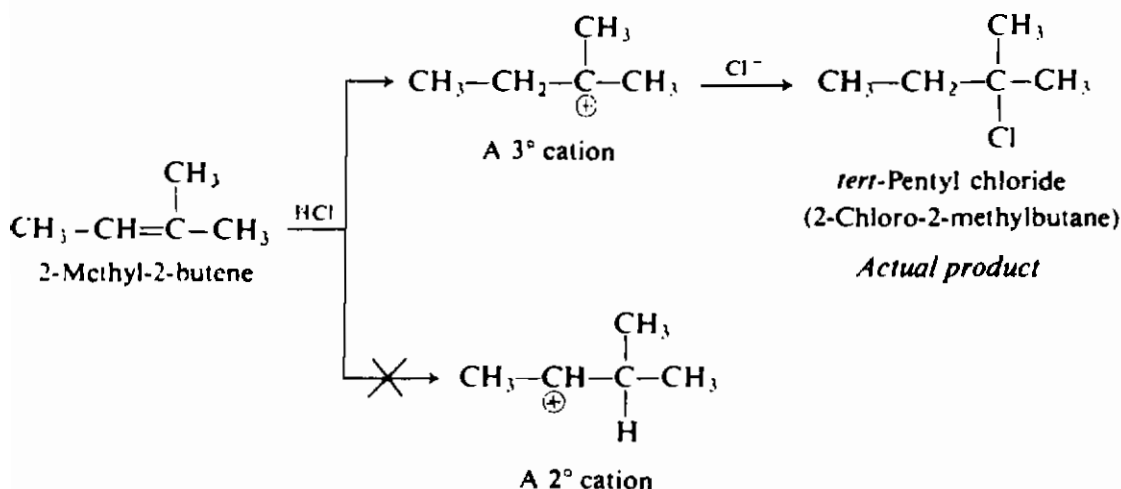
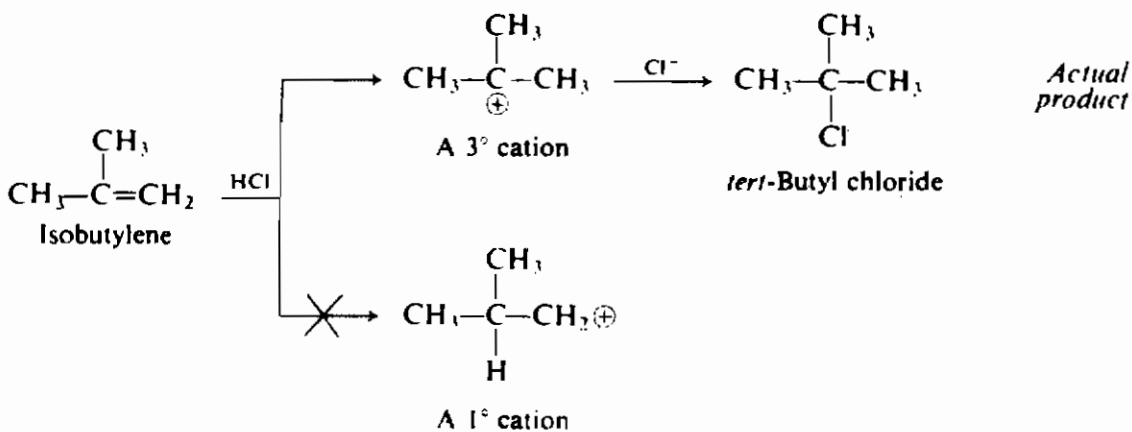
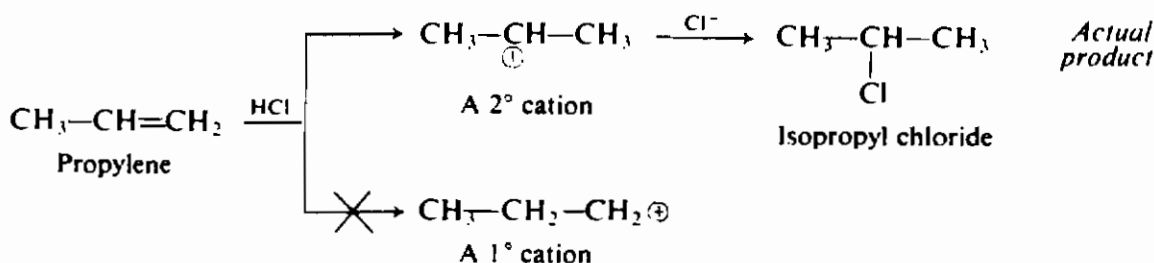
چیزی که این شاهد و سایر شواهد نشان می‌دهند این است که چنانچه کربوکاتیون‌ها ایجاد شوند، با باز بسیار سریعتر از واکنش برگشت و تبدیل به آلکن، ترکیب می‌شوند . یعنی همان طوری که مکانیسم در صفحه ۴۸۵) نشان می‌دهد مرحله (۱) مرحله آهسته و مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد . به چه میزان افزایش صورت می‌گیرد عمدتاً بستگی به این دارد که چقدر سریع کربوکاتیون تشکیل می‌گردد .

۱۵ - افزایش الکتروفیلی؛ جهت‌گیری و فعالیت

Electrophilic addition: orientation and reactivity

مکانیسم با (e) جهت‌گیری افزایش واکنشگرهای اسیدی و (f) با اثر ساختمان بر روی فعالیت‌های نسبی آلکن‌ها منطبق است .

افزایش هیدروژن کلرید به سه آلکن نمونه در زیر تشریح شده و دو مرحله از مکانیسم نشان داده شده است . بر طبق قاعده مارکونیکوف، پروپیلن، ایزوپروپیل کلرید، ایزوبوتیلن، بوتیل کلرید نوع سوم و ۲-متیل-۲-بوتن تولید پنتیل کلرید نوع سوم را می‌دهند .



بر طبق مکانیسم ، هیدروژن واکنشگر به یکی از کربنهای پیوند دوگانه متصل شده و احتمال ایجاد دو کربوکاتیون را فراهم می‌سازد . به عنوان مثال اگر هیدروژن به C-2 پروپیلن متصل شود ، n - پروپیل کاتیون و چنانچه به C-1 متصل شود ایزوپروپیل کاتیون حاصل می‌گردد . هنگامی که کربوکاتیون تشکیل شود به سرعت وارد واکنش شده ، محصول ایجاد می‌گردد . این که چه هالیدی حاصل شود بستگی به این دارد که چه کربوکاتیونی در اولین مرحله ایجاد شده است . این حقیقت که پروپیلن به جای این که به n - پروپیل کلرید تبدیل شود به ایزوپروپیل کلرید تبدیل می‌شود نشان می‌دهد که کاتیون ایزوپروپیل سریعتر از کاتیون n - پروپیل تشکیل می‌گردد و از این رو جهت گیری افزایش الکتروفیلی به وسیله سرعتهای نسبی دو واکنش رقیب تعیین می‌گردد . یعنی تشکیل یک کربوکاتیون یا دیگری .

در هر کدام از مثالهای داده شده در بالا ، محصولات ایجاد شده نشان می‌دهند که در مرحله ابتدایی کاتیون نوع دوم سریعتر از نوع اول و نوع سوم سریعتر از نوع اول و یا نوع سوم سریعتر از نوع دوم تشکیل می‌گردد . بررسی جهت گیری در بسیاری از حالات نشان می‌دهند که این یک قاعده کلی است ؛ در افزایش الکتروفیلی سرعت تشکیل کربوکاتیونها از ترتیب زیر پیروی می‌کند :



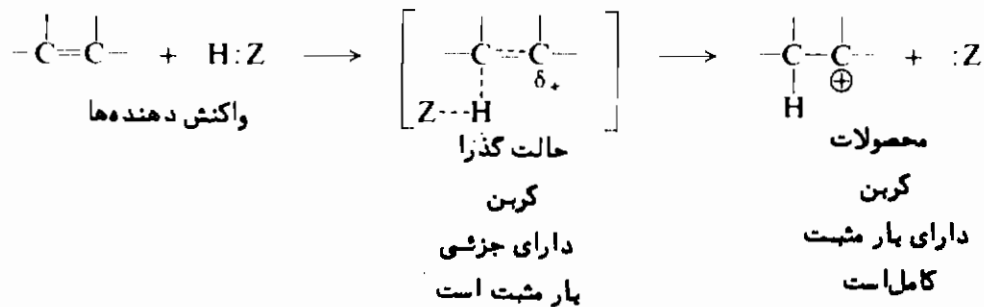
در ردیف نمودن کربوکاتیونها بر حسب سرعت تشکیل از آلکنها ، یکبار دیگر در می‌یابیم (بخش ۲۵-۶ را مقایسه نمایید) که آنها را بر اساس پایداریشان مرتب نموده ایم (بخش ۲۳-۶) .



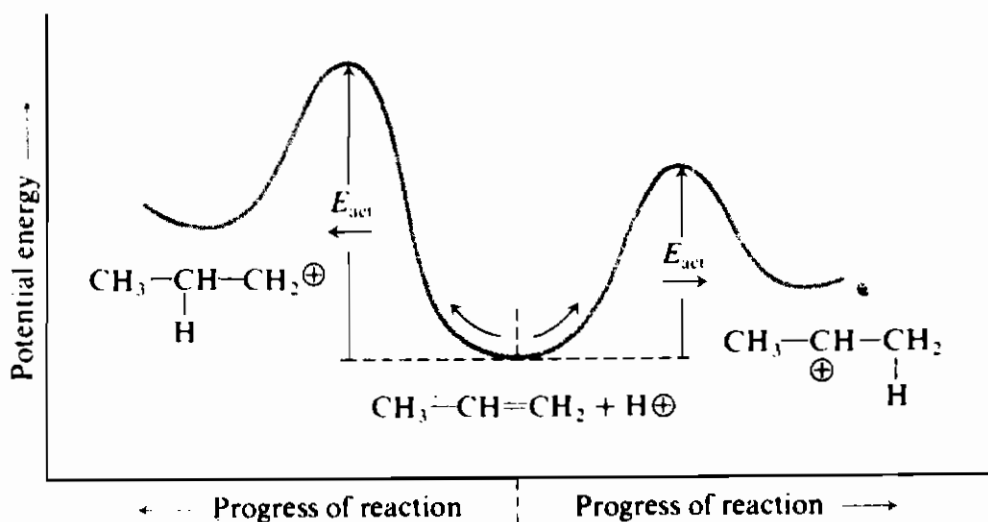
ما اکنون می‌توانیم قاعده مارکونیکوف را اصلاح نماییم ، به این صورت که ؛ افزایش الکتروفیلی به یک پیوند دوگانه کربن - کربن شامل ایجاد کربوکاتیون پایدارتر به عنوان واسطه است . مانند قاعده سایتزف (بخش ۲۰-۷) این اصلاح نه تنها قاعده‌ای عمومی تر ارائه می‌نماید بلکه ما را به سوی عاملی که در واقع در کار است ، هدایت می‌نماید .

چگونه می‌توانیم این حقیقت را که سرعت تشکیل یک کربوکاتیون در افزایش الکتروفیلی بستگی به پایداری آن دارد توجیه نمائیم ؟ یکبار دیگر ما باید ساختمان واکنش دهنده‌ها را با ساختمان حالت گذرا مقایسه کنیم . در واکنش دهنده‌ها هیدروژن به Z متصل است و کربنهای پیوند دوگانه نه تنها با یک پیوند σ بلکه همچنین به وسیله پیوند π به یکدیگر متصلند . در محصولات هیدروژن به یکی از کربنها متصل است ، پیوند π شکسته شده و کربن دیگر فقط

دارای شش الکترون بوده و در نتیجه دارای بار مثبت است. در حالت گذرا پیوند بین هیدروژن و Z بطور جزئی شکسته شده و پیوند بین هیدروژن و کربن بطور جزئی ایجاد می‌شود. پیوند π بطور جزئی شکسته می‌شود و کربن بطور جزئی بار مثبتی را که در کربوکاتیون وجود دارد به دست می‌آورد.



گروه‌های الکترون دهنده تمایل به پخش بار جزئی در حال توسعه بر روی کربن دارند و بدین طریق حالت گذرا را پایدار می‌کنند. پایداری حالت گذرا E_{act} را پائین آورده و اجازه انجام واکنش را می‌دهد (شکل ۸-۸ را ببینید). به‌میزانی که پیوند π شکسته می‌شود گروه آلی دارای خصوصیات کربوکاتیونی می‌شود که بعداً تشکیل می‌گردد. مانند قبل، همان عامل یعنی الکترون دهنده‌گی که باعث پایداری کربوکاتیون می‌شود، کربوکاتیون اولیه را در حالت گذرا پایدار می‌نماید. یکبار دیگر در می‌یابیم که هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌شود.

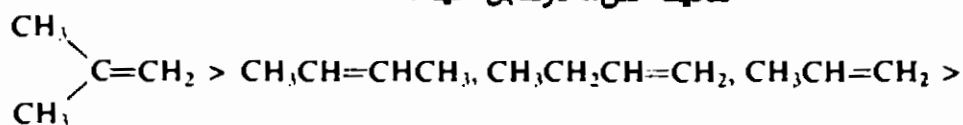


شکل ۸-۸ ساختمان مولکولی و جهت‌گیری واکنش پایداری حالت گذرا مطابق با پایداری کربوکاتیون است. کربوکاتیون پایدارتر سریعتر تشکیل می‌شود.

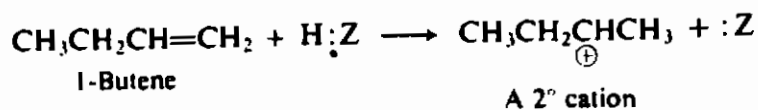
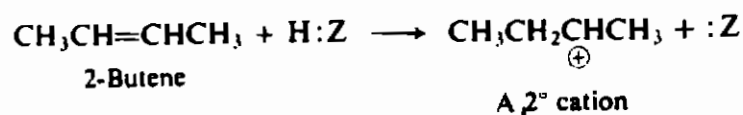
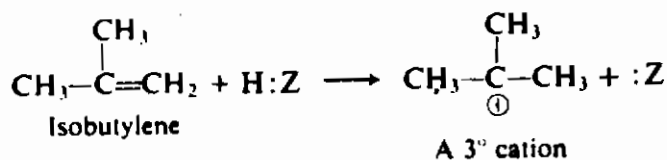
از این روست سرعت افزایش یون هیدروژن به یک پیوند دوگانه بستگی به پایداری کربوکاتیون ایجاد شده دارد، همان طور که ممکن است انتظار داشته باشیم این عامل نه تنها تعیین کننده جهت گیری افزایش به یک آلکن منفرد بلکه تعیین کننده فعالیت های نسبی، آلکن های مختلف است.

آلکنها عموماً "ترتیب فعالیت زیر را در مقابل افزایش اسیدها نشان می دهند:

فعالیت آلکنها در مقابل اسیدها

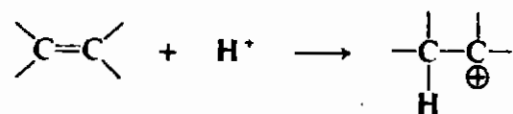


ایزوبوتیلن که ایجاد یک کربوکاتیون نوع سوم را می نماید سریعتر از ۲-بوتن که ایجاد یک کربوکاتیون نوع اول را می کند وارد واکنش می شود. ۱-بوتن، ۲-بوتن و پروپیلن که ایجاد کاتیونهای نوع دوم را می نمایند سریعتر از اتیلن که یک کاتیون نوع اول را ایجاد می کند وارد واکنش می شوند.



می‌شود، الکترون‌کشدگی به وسیله هالوژنها بار مثبت را تشدید نموده و کربوکاتیون رانایا پدیدار می‌نماید. ما دیدیم که این الکترون‌کشدگی باعث کند شدن تشکیل کربوکاتیونها در هترولیز می‌شود (بخش ۳۱-۶)، به همان نحو تشکیل کربوکاتیونها در افزایش الکتروفیلی را نیز کند می‌کند. به عنوان مثال وینیل کلرید $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ کمتر از اتیلن فعال است. وقتی که ما گفتیم که کربوکاتیون قلب مکانیسم افزایش الکتروفیلی است، منظورمان فقط این نبود که فقط یک واسطه است، منظور این بود که مانند سایر واکنشهای کربوکاتیونها که قبلاً مطالعه شد مرحله سرعت تشکیل کربوکاتیون تعیین کننده مسیر واکنش است. ملاحظه می‌کنیم که چه سلاح قوی برای حمله به مسائلی که در ارتباط با بخش وسیعی از واکنشهایی که شامل کربوکاتیونها است در دست داریم. ما می‌دانیم که هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌گردد، یعنی پایداری مربوط به پخش بار است و پخش بار به وسیله ابر الکترونی گروههای متصله تعیین می‌گردد. ما قبلاً در یافته‌ایم که نزدیک شدن به مسأله از این طریق ما را قادر می‌سازد تا با چنین موارد به ظاهر مختلف از قبیل (a) فعالیت‌های نسبی سابستریتها در جایگزینی $\text{S}_{\text{N}}1$ (b)، سهولت نسبی دهیدراسیون الکلها، (c) فعالیت‌های نسبی الکنها در مقابل افزایش اسیدها، (d) جهت گیری افزایش اسیدها به آلکنها، و (e) الگوی نوآرایی را که در تمام این واکنشها می‌تواند اتفاق بیفتد حل و فصل نمائیم.

مسأله ۵-۸ چیزی که ما واقعا" به عنوان استاندارد برای پایداری کربوکاتیونها لازم داریم ترکیباتی هستند که از آنها ایجاد شده‌اند؛ در این مورد آلکنها و نه آلکیل هالیدها که بحث‌های بخش ۲۳-۶ بر مبنای آنها بود. برای افزایش پروتونها به آلکنها در فاز گازی،



ΔH های زیر اندازه گیری شده‌اند: اتیلن ۱۶۰/۶ - کیلوکالری، پروپیلن ۱۸۰/۴ - کیلوکالری و ایزوبوتیلن ۱۹۳/۵ - کیلوکالری.

(a) با استفاده از دیاگرام مشابه شکل ۸-۶ (صفحه ۳۱۹) ترتیب پایداری کاتیونهای اتیل، ایزوپروپیل و بوتیل نوع سوم را نسبت به الکنی که هر یک از آن به دست آمده‌اند، به دست آورید. (احتیاط: مطمئن شوید که علامت ΔH را مورد توجه قرار داده‌اید.)
(b) براین اساس، اختلاف در پایداری نسبی کاتیونهای اتیل و ایزوپروپیل چیست؟ بین کاتیونهای اتیل و بوتیل نوع سوم چه گونه باشد؟

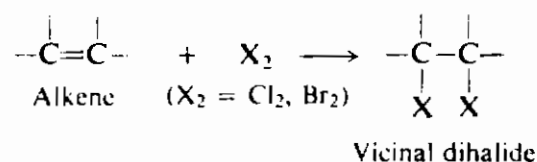
(c) چگونه هرکدام از این اختلافات با اختلافات مربوط به آلکیل برومیدها به عنوان استاندارد قابل مقایسه هستند؟ با آلکیل کلریدها چطور؟ با آلکیل یدیدها چطور؟

مسأله ۶ - ۸ دیدیم (بخش ۲۸-۷) که دهیدراسیون الکلها برگشت پذیر است ، البته برگشت آن منتهی به دهیدراسیون آلکنها می شود . بر مبنای آنچه که ذکر شد ، نشان دهید که چگونه دهیدراسیون ۱- بوتانول بدون این که متحمل نوآرایی و یا حتی تشکیل یک کاتیون n- بوتیل شود ، به ۲- بوتن منتهی می شود .

Addition of halogens

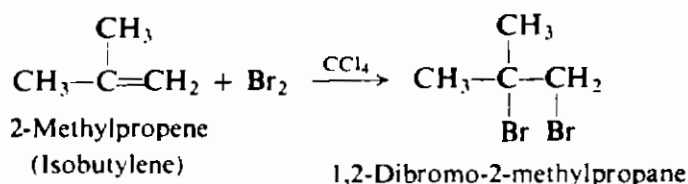
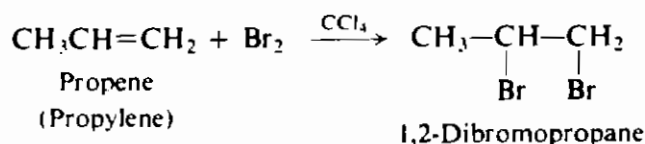
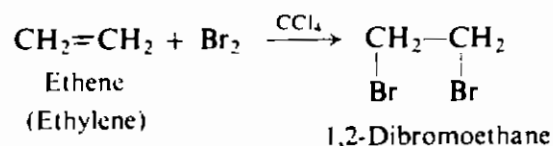
۱۶ - ۸ افزایش هالوژنها

آلکنها به سادگی به وسیله کلروبرم به ترکیبات اشباعی حاوی دو اتم هالوژن متصل به دو کربن مجاور تبدیل می شوند ، عموماً " ید چنین واکنشی را انجام نمی دهد .



واکنش بسادگی با مخلوط نمودن دو واکنش دهنده و معمولاً " در یک حلال خنثی، مانند کربن تتراکلرید صورت می پذیرد . افزایش به سرعت در دمای اتاق یا کمتر از آن پیش رفته و احتیاجی به نور ماوراء بنفش نیست . درحقیقت ما عمداً از درجه حرارت های بالا و در معرض نور قرار گرفتن و همچنین مقدار اضافی هالوژن درحین واکنش اجتناب می نمائیم ، زیرا تحت چنین شرایطی ، جایگزینی ممکن است یک واکنش جانبی عمده باشد .

این واکنش بهترین روش برای تهیه دی هالیدهای مجاور است ، به عنوان مثال :

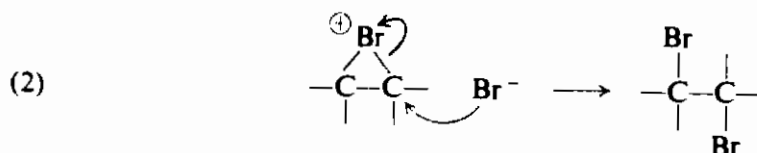
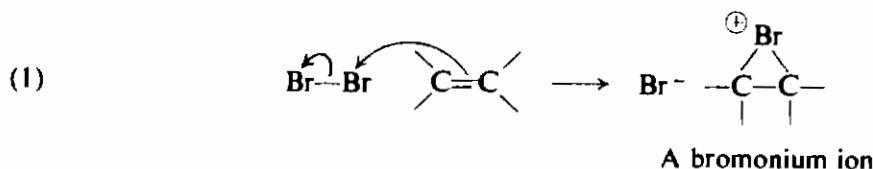


افزایش برم یک روش فوق‌العاده مفید برای تشخیص پیوند دوگانه کربن - کربن است. محلول برم در کربن تتراکلرید یک محلول قرمز است، دی هالید مانند آلکن بیرنگ است. بیرنگ‌نمودن سریع محلول برم از خصوصیات ترکیبات حاوی پیوند دوگانه کربن - کربن است (بهرحال بخش ۲۹-۸ را ببینید).

Mechanism of addition of halogens

۱۷ - مکانیسم افزایش هالوژنها

اعتقاد براین است که افزایش هالوژنها به آلکنها، مانند افزایش اسیدهای پروتون‌دار افزایش الکتروفیلی بوده شامل دو مرحله می‌باشد. مرحله اول شامل تشکیل یک کاتیون است. ولیکن این کاتیون در بسیاری از موارد یک کربوکاتیون نیست بلکه چیزی جدید یعنی یون هالونیم می‌باشد، اجازه دهید ببینیم یون هالونیم چیست و چه شواهدی برای تشکیل آن وجود دارد. اجازه دهید از افزایش برم به عنوان مثال استفاده کنیم. در مرحله (۱) برم از مولکول برم به یک آلکن منتقل می‌شود، البته نه فقط به یکی از آنها بلکه به هر دو و در نتیجه یک یون برمونیوم حلقوی تشکیل می‌شود.



مرحله (۱) در واقع نشان دهنده افزایش الکتروفیلی است، برم به صورت برم مثبت یعنی بدون زوج الکترونهاش منتقل شده و این جفت الکترونها در روی یون برومید جدیداً تشکیل شده بجای گذارده می‌شود. در مرحله (۲) این یون برومید و یا به احتمال زیاد یون برومید دیگری مثل آن با یون برمونیوم وارد واکنش شده و یک محصول دی‌برومید نتیجه می‌شود.

چیزی که در این جا پیشنهاد شده است یک کمپلکس π نیست (بخش ۵-۸). برم به وسیله دو پیوند σ (با هر کربن یکی) ایجاد پیوند نموده و یک حلقه تشکیل می‌دهد. به هر جهت یک کمپلکس π از Br_2 مولکولی و آلکن ممکن است قبل از ایجاد برمونیوم شکل گیرد.

انتقال یک پروتون از یک اسید قوی به یک آلکن گرچه ممکن است برای ما جدید باشد ولیکن در چهارچوب واکنشهای اسید و باز قرار می‌گیرد. اما چگونه می‌توانیم انتقال برم مثبت را از مولکول برم درک نمائیم؟ برای شروع باید گفت که این واکنش، اگرچه نه در مفهوم

لوری - برونستد ، یک واکنش اسید و باز است . همانطور که آلکنها باز هستند ، هالوژنهای اسیدهایی از نوع اسیدهای لوپس می‌باشند .

ما می‌توانیم این واکنش را با تغییر نقطه نظرمان بهتر درک نمائیم . یک اسید فقط در حضور یک باز یک اسید است و بالعکس . به همین طریق یک الکتروفیل فقط در حضور یک نوکلئوفیل یک الکتروفیل است . طبق تعریف هر چیزی با الکتروفیل وارد واکنش شود باید یک نوکلئوفیل باشد و برعکس . به عنوان یک شیمیدان آلی ما تمایل به صحبت درباره واکنشها از نقطه نظر مولکول آلی یعنی سابستریت داریم . ما می‌گوئیم سابستریت متحمل جایگزینی نوکلئوفیلی یا افزایش الکتروفیلی می‌شود . ولیکن در جایگزینی نوکلئوفیلی سابستریت بصورت یک الکتروفیل و در افزایش الکتروفیلی به صورت یک نوکلئوفیل عمل می‌کند . از نقطه نظر یک مولکول هالوژن ، واکنش با یک آلکن ، جایگزینی نوکلئوفیلی است . به عنوان یک نوکلئوفیل آلکن خود را به یکی از برم ها متصل نموده و برم دیگر را به صورت یون برومید خارج می‌سازد و همانطور که دیده‌ایم یون برومید یک گروه ترک‌کننده بسیار خوب است .

بر پایه چه حقایقی این مکانیسم استوار است؟ آنها عبارتند از:

(a) اثر ساختمان آلکن بر روی فعالیت

(b) اثر نوکلئوفیلهای اضافه شده بر روی محصولات به دست آمده

(c) این حقیقت که هالوژن‌ها با استرنوویژگی کامل و به صورت آنتی افزوده می‌شوند .

(d) مشاهده مستقیم یونهای هالونیم تحت شرایط سوپر اسیدها ، و

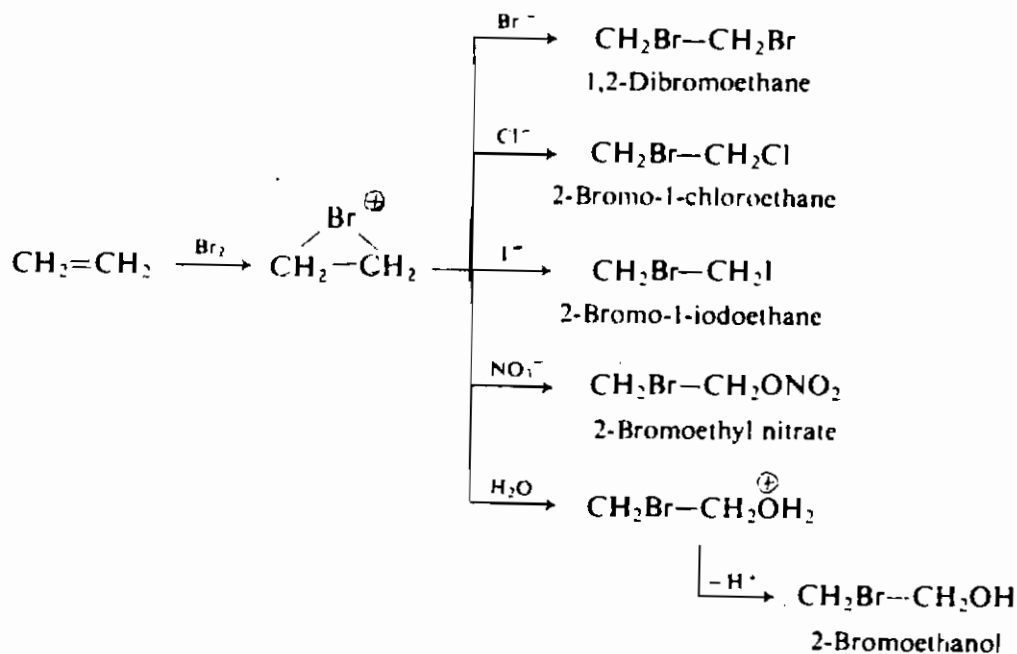
(e) نقش بازی شده به وسیله یونهای هالونیم در اثرات گروه مجاور

ما شواهد (a) تا (d) را در این فصل و (e) را بعداً (بخشهای ۴-۱۱ تا ۶-۱۱) مورد بررسی قرار می‌دهیم .

ابتدا (d) اثر ساختمان بر روی فعالیت آلکن را بررسی می‌کنیم . آلکنها همان ترتیب فعالیت را که در مقابل اسیدها داشتند و قبلاً مورد مطالعه قرار گرفت در مقابل هالوژنهای نیز دارند . استخلافهای الکترون دهنده یک آلکن را فعال نموده و استخلافهای الکترون کشنده آن را غیرفعال می‌نمایند . این حقیقت این ایده را که افزایش در واقع الکتروفیلی است ، یعنی آلکن به عنوان یک منبع الکترون و هالوژن به صورت یک اسید عمل می‌نمایند تقویت می‌کند .

بعد (b) اثر نوکلئوفیلهای اضافه شده بر روی محصولات حاصل ، چنانچه یون هالونیم یک واسطه بوده و قادر به واکنش با یون هالید باشد ، ممکن است انتظار داشته باشیم تا با تقریباً هر یون منفی یا مولکول بازی که می‌توانیم ایجاد کنیم وارد واکنش شود . به عنوان مثال یون برمونیم تشکیل شده از واکنش بین اتیلن و برم باید قادر به واکنش نه تنها با یون برومید بلکه همچنین در صورت حضور با یونها فلورید ، یدید و نیترات یا آب باشد .

حقایق با این انتظار توافق کامل دارد. هنگامی که اتیلن بداخل محلول آبی برم و سدیم کلرید وارد گردد، نه تنها ترکیب دی برم بلکه ترکیب برم کلرو و برموالکل نیز ایجاد می‌گردد. محلول سدیم کلرید به تنهایی کاملاً در مقابل اتیلن بی‌اثر است، یون کلرید یا آب می‌توانند فقط بعد از آن که یون هالونیم به وسیله عمل برم ایجاد گردید وارد واکنش شوند. به همین طریق برم و محلول سدیم یدید و سدیم نیترات، اتیلن را به ترکیبات برومید و یا برومو نیترات علاوه بر ترکیبات دی برم و برموالکل تبدیل می‌کنند، برم در آب بدون افزایش هیچ یونی ترکیبات دی برم و برموالکل ایجاد می‌کند.

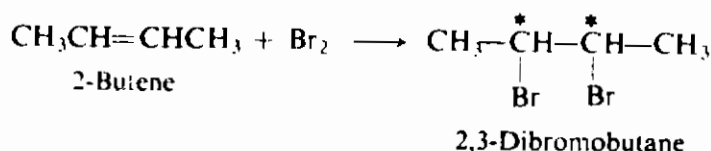


حال این کار جالب مطمئناً نشان می‌دهد که اتیلن با برم تشکیل چیزی را می‌دهد که می‌تواند با سایر نوکلئوفیلها وارد واکنش شود و نوکلئوفیل نباید لزوماً یون برمونیم باشد. با این شاهد تنها کاتیون واسطه می‌تواند یک کربوکاتیون باز $\text{BrCH}_2\text{CH}_2^+$ باشد.

اجازه دهید به شاهد استرئوشیمی افزایش هالوژن مراجعه کنیم.

۱۸ - استرئوشیمی افزایش هالوژنها Stereochemistry of addition of halogens

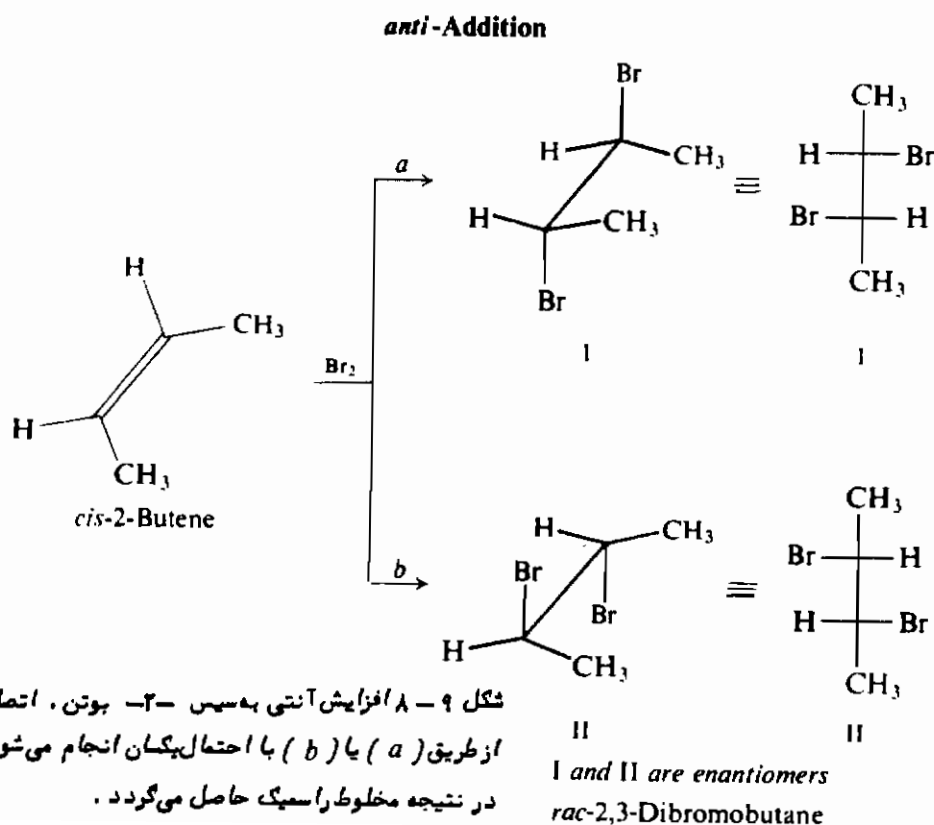
افزایش برم به ۲- بوتن منجر به تشکیل ۲، ۳- دی برومو بوتان می‌شود. بر اثر انجام این واکنش دو مرکز کایرال ایجاد می‌شود و می‌دانیم محصول می‌تواند به صورت یک ترکیب مزو و یک زوج انانتیومر وجود داشته باشد.



واکنش دهنده‌ها نیز به صورت استرئو ایزومرها یعنی یک جفت ایزومر هندسی وجود دارند . چنانچه ما از سیس-۲-بوتن شروع کنیم فقط ۲، ۳-دی برموبوتان راسمیک حاصل می‌شود . چنانچه با ترانس-۲-بوتن شروع کنیم ، فقط محصول مزو حاصل می‌شود . از این رو واکنش کاملاً "استرئو انتخابی و کاملاً" استرئو ویژه است .

دیدیم (بخش ۶-۸) که افزایش‌های استرئو ویژه دو نوع سین و آنتی هستند و بستگی به این دارد که گروه‌های اضافه شونده از یک طرف یا دو طرف مخالف پیوند دوگانه اضافه شوند ، در هیدروژناسیون همگن مثالی را از افزایش سین ملاحظه کردیم . افزایش برم از چه نوع است ؟

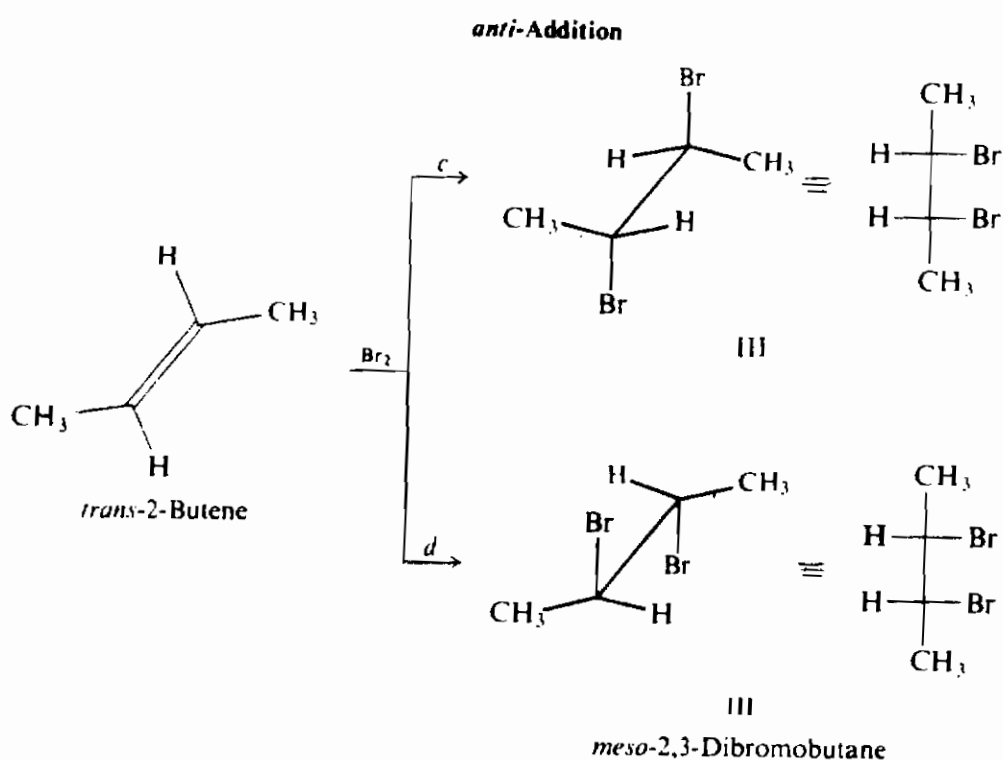
بررسی ساختمانهای عمل‌کننده‌ها و محصولات به ما نشان می‌دهد که افزایش برم به ۲-بوتن شامل افزایش آنتی است . چنانچه از (شکل ۹-۸) سین ۲-بوتن شروع نمائیم می‌توانیم انتهای برم را به دو طرف مخالف صفحه آلکن از طریق (a) و (b) وارد نمائیم و در نتیجه انانثیومرهای I و II را به دست آوریم . از آنجا که مکانیسم هرچه باشد احتمال (a) و (b) یکسان است ، مخلوط راسمیک حاصل می‌گردد .



شکل ۹-۸ افزایش آنتی به سیس-۲-بوتن . اتصال از طریق (a) یا (b) با احتمال یکسان انجام می‌شود . در نتیجه مخلوط راسمیک حاصل می‌گردد .

شکل
انجام

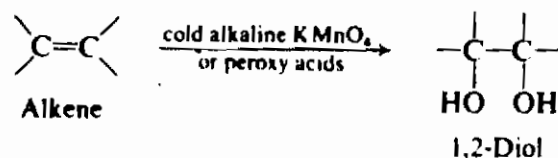
با شروع از ترانس-۲-بوتن (شکل ۱۰-۸) ما می‌توانیم دوباره اتمهای برم را به دو طرف مخالف آلکن از دو طریق وارد نمائیم، لکن هرکدام از دو طریق را که انتخاب کنیم ترکیب مزودی برومید III حاصل می‌شود.



شکل ۱۰-۸ افزایش آنتی به ترانس-۲-بوتن، اتصال از طریق (c) و (d) منجر به تشکیل محصول مزومی شود.

افزایش آنتی یک قاعده کلی برای واکنش برم یا کلر با آلکنهای ساده است.

مسأله ۷-۸ در اثر اکسیداسیون با واکنشگرهای خاص اکسیدکننده، آلکنها هیدروکسیله می‌شوند.



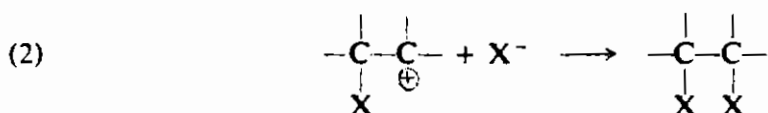
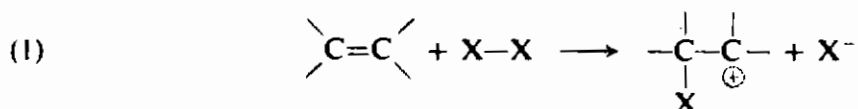
پرمنگنات، سیس-۲-بوتن را به ۲،۳-بوتان دی‌ال $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$ با نقطه ذوب 34° و ترانس-۲-بوتن را به ۲،۳-بوتان دی‌ال با نقطه ذوب 19° تبدیل می‌کند. با استفاده از روش تشریح شده در بخش ۲۸-۴، دی‌ال با نقطه ذوب 19° (ونه دی‌ال با

نقطه ذوب ۳۴) به دو جزء فعال نوری با مقدار چرخش یکسان اما مختلف قابل تفکیک است .
(a) کنفیگوراسیون دیال ، با نقطه ذوب ۱۹° و کنفیگوراسیون دیال با نقطه ذوب ۳۴° چیست ؟

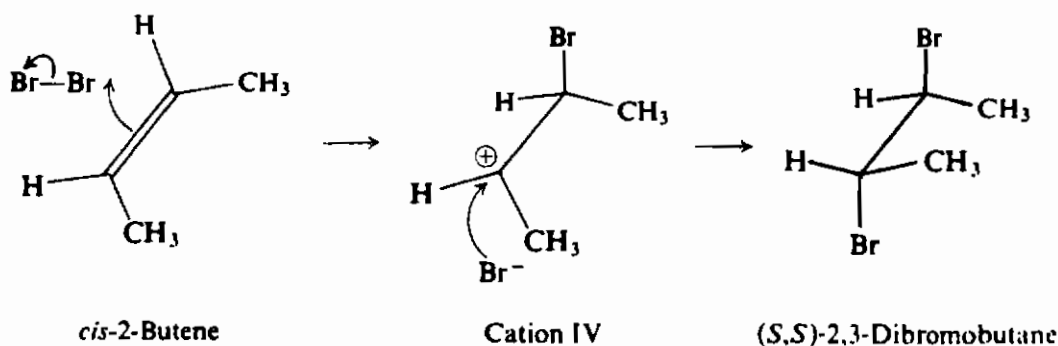
(b) با فرض این که این نتایج نمونه هستند (در واقع هستند) استرئوشیمی هیدرو-کسیلاسیون با پرمنگنات چیست ؟

(c) واکنش همین آلکنها با پراکسی اسیدها نتایج متضادی می دهد ، دیال با نقطه ذوب ۱۹° از سیس-۲-بوتن و دی ال با نقطه ذوب ۳۴° از ترانس-۲-بوتن تهیه می شود . استرئوشیمی هیدروکسیلاسیون با پراکسی اسید چیست ؟

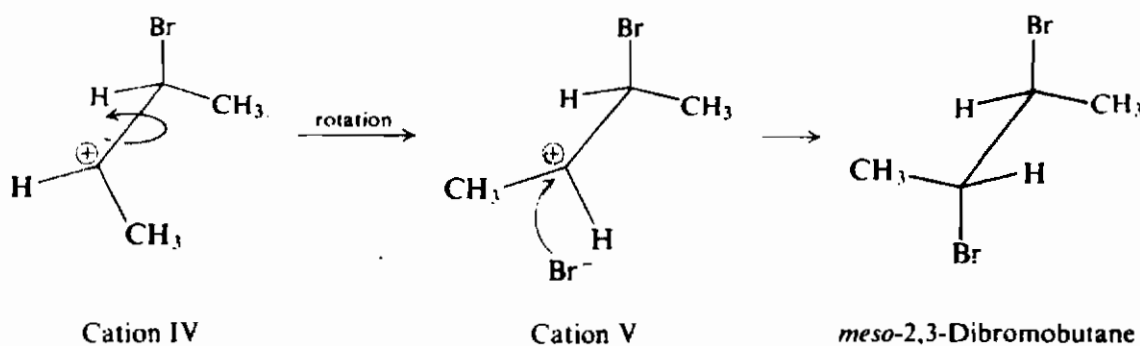
حال باید دید استرئوشیمی افزایش هالوزن در باره مکانیسم چه می گوید ؟
ابتدا فرض کنید که واکنش از طریق یک کربوکاتیون باز ، پیش می رود



آیا استرئوشیمی مشاهده شده با مکانیسم شامل این واسطه منطبق است ؟ اجازه دهید از افزایش برم به سیس-۲-بوتن به عنوان مثال استفاده کنیم ، یون برم مثبت از بالای سطح آلکن افزوده شده و کربوکاتیون IV ایجاد می شود ، سپس یون برومید از پایین سطح کربن با بار مثبت افزوده شده و یک افزایش آنتی کامل می شود ، حمله از این سطح ارجحیت دارد زیرا اجازه می دهد تا دو برم در حالت گذرا حداکثر فاصله را از یکدیگر داشته باشند (ما محصول راسمیک را به دست می آوریم : S, S - دی برومید همان طوری که نشان داده می شود R, R - دی برومید از طریق متصل شدن برم مثبت در انتهای مولکول آلکن)

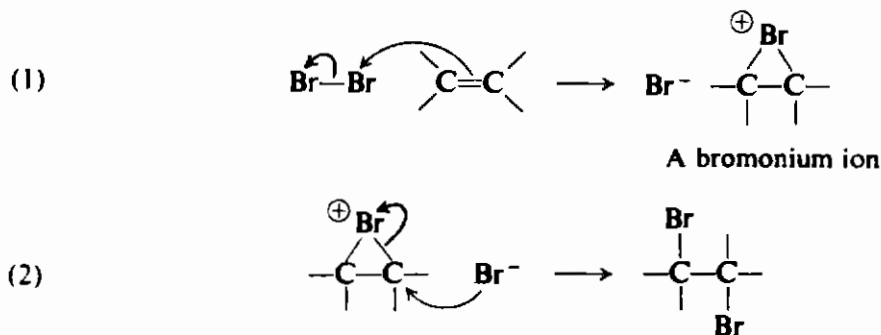


ولیکن این تصویر از واکنش به‌دلیل رضایت‌بخش نیست، اولاً برای توجیه استرئوویژگی کامل افزایش، ما باید تصور کنیم که حمله از انتهای سطح کاتیون نه‌تنها ارجحیت داشته بلکه تنها طریق حمله است که منطقی به‌نظر می‌رسد. ولیکن بخصوص از نظر سایر واکنش‌های کربوکاتیونها (بخش ۲۲-۶) احتمال کمی دارد، سپس حتی اگر این حمله انحصاری از پائین را قبول نمائیم ما با مساله دومی مواجه هستیم چرخش حول پیوند ساده کربن-کربن باعث تبدیل کاتیون IV به کاتیون V می‌شود، حمله از پائین به کاتیون V نه‌تنها دی‌برومید راسمیک بلکه دی‌برومید مزو را نیز ایجاد می‌کند. یعنی ما افزایش سین باید داشته باشیم که متضاد با واقعیت است.

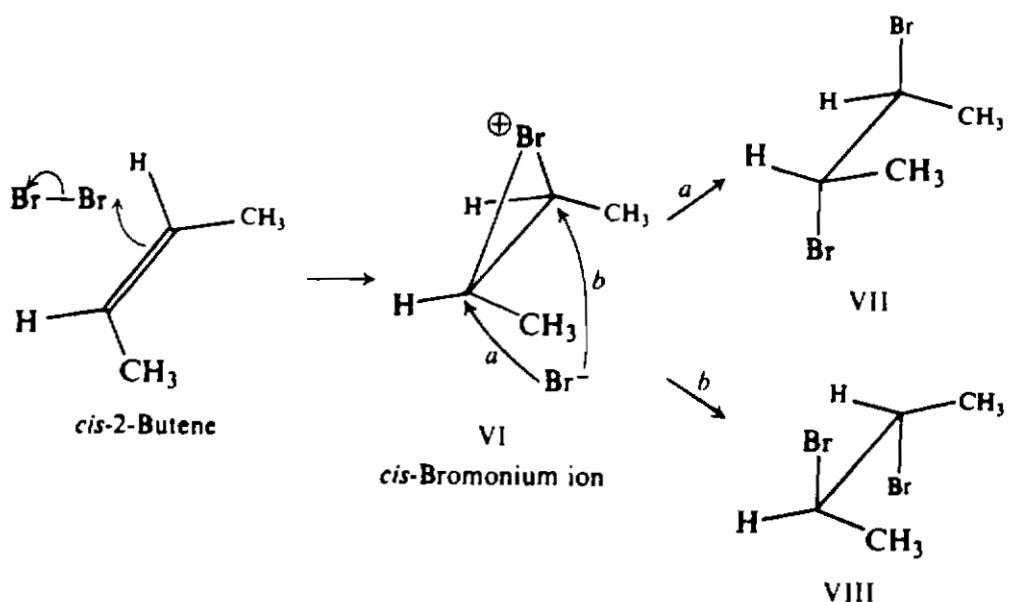


برای توجیه حقایق استرئوشیمیایی ما باید دو تصور در باره افزایش هالوژن داشته باشیم. بعد از آن که کربوکاتیون تشکیل شد به‌وسیله یون برومید مورد حمله قرار می‌گیرد (a) قبل از چرخش حول پیوند ساده ممکن است اتفاق بیفتد و (b) کاملاً "دورا از سطح هالوژن موجود در کاتیون حمله صورت گیرد. هیچ‌کدام از این تصورات محتمل نیست؛ بر روی هم ایده کربوکاتیون باز به‌عنوان واسطه به‌سختی مورد قبول قرار می‌گیرد.

استرئوشیمی مشاهده شده به‌وسیله مکانیسم پیشنهادی از طریق یون برمونیوم که در سال ۱۹۳۷ به‌وسیله آی. رابرت^۱ و ج. ای. کیم بال^۲ از دانشگاه کلمبیا پیشنهاد شد قابل توجیه است.



چگونه مکانیسم یون برمونیوم توجیه کننده افزایش آنتی است؟ یا استفاده از مدل اجازه دهید ابتدا افزایش برم را به سیس-۲-بوتن (شکل ۱۱-۸) مورد بررسی قرار دهیم.



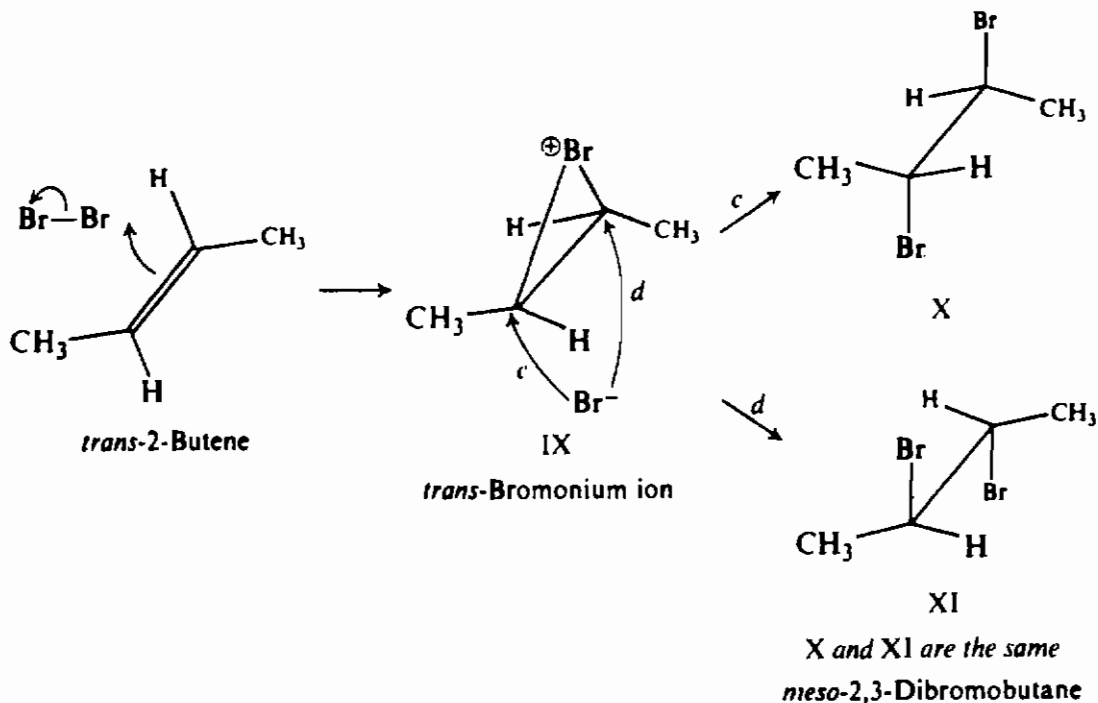
شکل ۱۱-۸ افزایش برم به سیس-۲-بوتن از طریق یون برمونیوم حلقوی. حمله از طرف مخالف (a) و (b) با احتمال یکسان انجام گرفته و انانتیومرها به مقدار مساوی به دست می‌آیند.

در مرحله اول برم مثبت به بالا یا پایین آلکن متصل می‌شود. اجازه دهید ببینیم چنانچه برم به سطح بالا متصل شود چه به دست می‌آید. هنگامی که این عمل انجام گیرد اتمهای کربن پیوند دوگانه تمایل به چهار وجهی شدن دارند و هیدروژن‌ها و متیل‌ها بطرف پایین قرار می‌گیرند. گروههای متیل بهر حال هنوز در یک سمت همانطور که در آلکن قرار گرفته بودند قرار دارند. بدین طریق یون برمونیوم VI تشکیل می‌شود.

حال یون برمونیوم VI به وسیله یون برومید مورد حمله قرار می‌گیرد. یک پیوند کربن-برم جدید شکل می‌گیرد و پیوند کربن و برم قبلی شکسته می‌شود، این واکنش آشنا جایگزینی نوکلئوفیلی است؛ یون برم، نوکلئوفیل بوده و برم مثبت گروه ترک‌کننده است. همان‌طور که ما ممکن است انتظار داشته باشیم حمله به وسیله یون برومید از عقب صورت می‌گیرد یعنی از پایین سطح VI، به طوری که پیوند تشکیل شده در طرف مخالف پیوند شکسته شده ایجاد می‌گردد، در نتیجه تغییر کنفیگوراسیونی در اطراف کربنی که مورد حمله قرار گرفته ایجاد می‌گردد.

حمله به VI ممکن است از طریق (a) انجام شده و منجر به تشکیل ساختار VII گردد و یا از طریق (b) انجام شوند که ساختار VIII به دست می‌آید. ما VII و VIII را به عنوان انانتیومر شناسایی می‌نمائیم. از آنجا که حمله به وسیله (a) یا (b) احتمال یکسان دارد، انانتیومرها به میزان یکسان تشکیل شده و ما مخلوط راسمیک به دست می‌آوریم. اگر برم مثبت ابتدا به پایین سطح سین-۲-بوتن متصل شود همین نتیجه به دست می‌آید (به وسیله مدل نشان دهید که چنین است).

حال اجازه دهید همین عمل را بر روی ترانس-۲-بوتن (شکل ۱۲-۸) انجام دهیم. این بار یون برمونیوم IX ایجاد می‌شود. حمله به آن از طریق (c) تولید X و از طریق (d) تولید XI را می‌نماید. چنانچه ما X و XI را حول پیوند ساده کربن-کربن به چرخانیم، به سادگی تقارن ترکیب را تشخیص می‌دهیم. X و XI یکسان بوده و ۲،۳-دی برم بوتان مزر می‌باشد. اگر برم مثبت ابتدا به پایین سطح ترانس-۲-بوتن متصل شده بود همین نتیجه به دست می‌آمد (به وسیله مدل نشان دهید که چنین است)



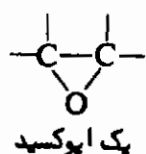
شکل ۱۲-۸ افزایش برم به ترانس-۲-بوتن از طریق یون برمونیوم حلقوی. حمله‌های از طرف مخالف (c) و (d) ایجاد محصولاتی یکسان می‌نمایند.

مسئله ۸-۸ (a) چه رابطه‌ای بین یونهای برمونیوم تشکیل شده به وسیله متصل شدن برم مثبت به بالا یا پایین سطح ترانس-۲-بوتن وجود دارد؟ به چه نسبتی آنها تشکیل می‌شوند؟

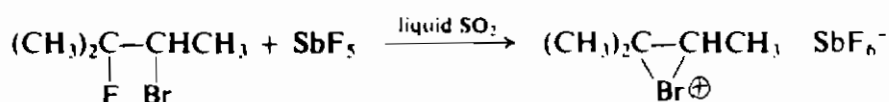
(b) به همین سوال در مورد سیس-۲-بوتن پاسخ دهید . (c) برای ترانس-۲-پنتن
(d) برای سیس-۲-پنتن .

مسأله ۹-۸ (a) محصولات افزایش برم به ترانس-۲-پنتن را پیش‌بینی نمایید .
آیا حمله بوسیله یون برومید از دو طرف با احتمال مساوی انجام می‌شود . این حقیقت که
در واقع ماده غیرفعال به دست می‌آید را توجیه نمایید . (b) همین سوالات را در مورد
سیس-۲-پنتن پاسخ دهید .

ایده یون هالونیوم هردو مسأله مربوط به یک کربوکاتیون باز را حل می‌نماید ؛ یک پل
هالوژنی از چرخش حول پیوند ساده کربن-کربن مانعت نموده و در همان زمان حمله یون
برومید را منحصر " به سطح مخالف واسطه محدود می‌نماید . از این رو استرئوشیمی افزایش
هالوژن نه تنها تأیید قوی برای یک مکانیسم دو مرحله‌ای است بلکه به طریقی که با در نظر گرفتن
سایر شواهد غیرممکن است نشان می‌دهد که در واقع دو مرحله چه هستند .
امکان وجود چنین واسطه‌های حلقوی می‌تواند افزایش آنتی را در هیدروکسیلاسیون
به وسیله پراکسی اسیدها توجیه نماید ، (مسأله ۷-۸ صفحه ۵۰۱) ، واسطه‌های مشابهی -
کاملاً شناخته شده هستند و اپوکسید نامیده می‌شوند (فصل ۱۲) - که در واقع می‌توانند جدا
سازی شده و مطالعه گردند .



یونهای هالونیوم حلقوی پیشنهاد شده منطقی‌ترین توضیح را برای استرئوشیمی مشاهده
شده ارائه داد . از آن زمان بهر حال شواهد مثبت دیگری نیز کشف گردیدند . در سال ۱۹۶۷
اوله^۱ (صفحه ۳۱۰) کاتیونهایی تهیه نمود که طیف NMR آنها نشان داد که در واقع یونهای
هالونیوم حلقوی هستند . به عنوان مثال :



ایده یون برمونیوم یا کلرونیوم ممکن است برخلاف یونهای اکسونیوم و آمونیوم که با آنها
آشنا هستیم برای ما عجیب باشد . ممکن است بگوئیم که تمایل هالوژن برای به اشتراک

گذاردن دو زوج الکترون و کسب بار مثبت به علت الکترونگاتیویته بالای هالوژن‌ها کم باشد. ولیکن شواهد در این جا و شواهدی که با آنها بعداً مواجه می‌شویم نشان می‌دهند که این تمایل زیاد است. در افزایش هالوژن سؤال اینست که آیا یک کربوکاتیون باز که در آن کربن فقط دارای شش الکترون است پایدارتر است یا یون هالونیم که در آن هر اتم (البته جز هیدروژن) دارای هشتایی کامل می‌باشد؟ در اینجا مساله این نیست که کدام اتم، هالوژن یا کربن، بهتر می‌تواند بار مثبت را اسکان دهد، بلکه مساله کامل بودن یا غیرکامل بودن اکت می‌باشد.

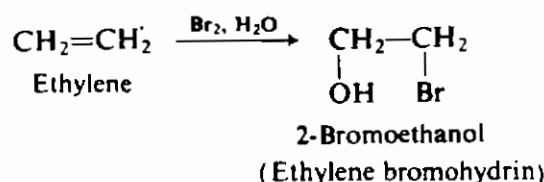
در تشکیل یون هالونیمو مامثال دیگری از رفتار کربوکاتیونها را مشاهده می‌نماییم و آن احتیاج بدست آوردن یک زوج الکترون برای کامل نمودن هشتایی کربن با بار مثبت است. استثناهایی در قاعده افزایش آنتی هالوژنها وجود دارد ولیکن این استثناها کاملاً قابل درک هستند. چنانچه آلکن شامل استخلافاتی باشد که کربوکاتیون باز را به شدت پایدار نمایند - به عنوان مثال کاتیون بنزیل (بخش ۱۹-۱۲) - آنگاه افزایش با مقدار کمی استرئو-ویژگی و یا بدون استرئوویژگی به پیش می‌رود. کربن الکترونها را از طریق مختلف به دست می‌آورد.

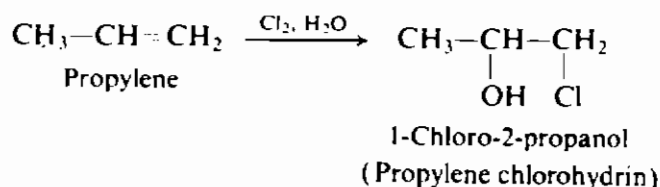
مسأله ۱۰ - ۸ اوله ترکیباتی با فرمول $(CH_3)_2CXCF(CH_3)_2$ را با SbF_5 مخلوط نمود. او هنگامی که $X = Cl, Br, I$ بود یونهای هالونیم و هنگامی که $X = F$ بود یک کربوکاتیون باز را مشاهده کرد. چگونه این اختلاف در رفتار ترکیب دی فلورورو را توجیه می‌نمائید (راهنمایی: بخش ۱۵-۱ را ببینید).

۱۹ - ۸ ایجاد هالو هیدرین: افزایش عناصر هیپوهالواسیدها

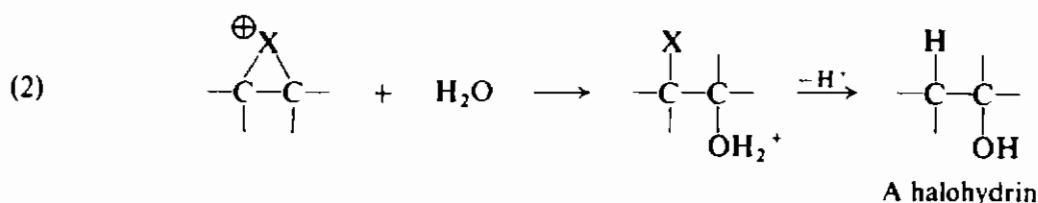
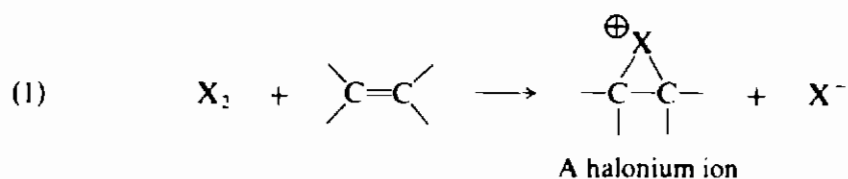
Halohydrin formation: addition of the elements of hypohalous acids

همان طور که دیده‌ایم (بخش ۱۷-۸) افزایش کلر یا برم در حضور آب می‌تواند منجر به تشکیل ترکیباتی با هالوژن و هیدروکسی در روی اتمهای کربن مجاور شود. از این رو این ترکیبات کلر و یا برمواکلها هستند. این ترکیبات بطور معمولی به عنوان هالوهیدرین شناخته می‌شوند: کلرو هیدرینها یا برموهیدرینها. در شرایط مناسبی می‌توانند به عنوان محصولات اصلی ایجاد گردند. به عنوان مثال:



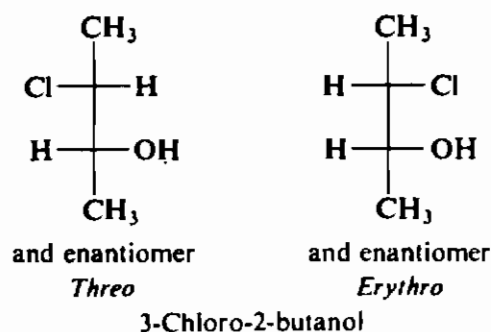


شواهدی که ما در این مقطع آماده نیستیم تا به‌موشکافی آنها بپردازیم نشان می‌دهند که این ترکیبات از افزایش هیپوهالواسید، HOX، ایجاد نشده بلکه از واکنش هالوژن و آب به‌یک آلکن همان‌طوری که در بخش ۱۷-۸ نشان داده شده حاصل می‌گردند.



هالوژن اضافه شده (مرحله ۱) تا یون هالونیم ایجاد شود، سپس قسمتی از این هالونیم با آب و نه یون برومید (مرحله ۲) وارد واکنش شده و الکل پرتونه شده ایجاد می‌شود. هرچه مکانیسم باشد، حاصل افزایش عناصر هیپوهالواسید است (HO-X) و واکنش اغلب به این صورت در نظر گرفته می‌شود.

همان‌طور که ممکن است انتظار داشته باشیم، در مورد آلکنهای ساده این واکنش استرئوویژه است و منجر به افزایش آنتی می‌گردد. به‌عنوان مثال آب کلر یا سیس-۲-بوتن ترکیب شده و فقط کلرو هیدرین ترانو (راسمیک) ایجاد شده و با ترانس-۲-بوتن فقط کلرو هیدرین اریتر (راسمیک) می‌دهد.



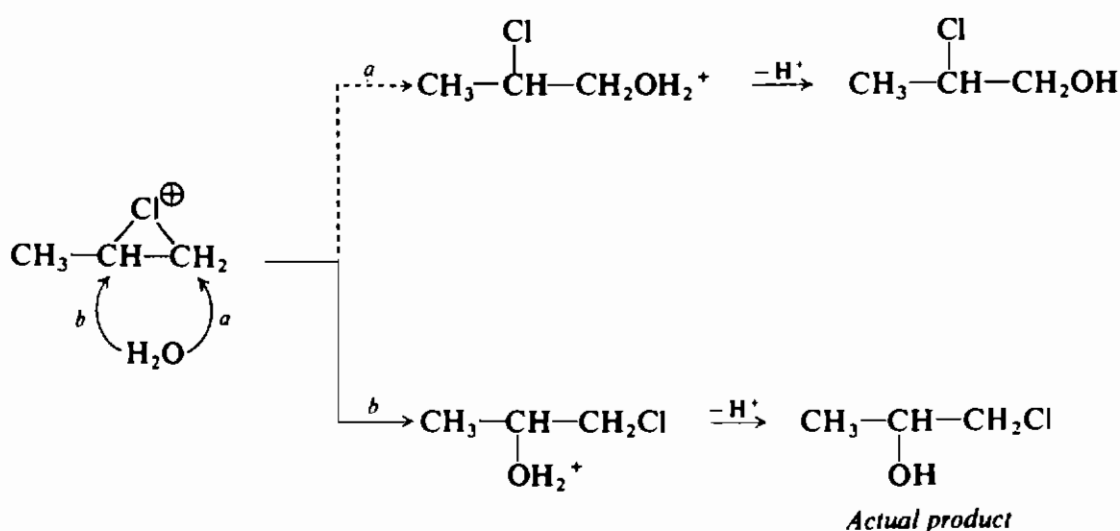
مسأله ۱۱ - ۸ (a) با پیروی از الگوی شکل ۱۱-۸ (صفحه ۵۰۴) و شکل ۱۲ - ۸ (صفحه ۵۰۵) مراحل تشکیل کلروهیدرین را از سیس - ۲- بوتن نشان دهید (مطمئن شوید که متصل شدن هالوژن را به هرکدام از سطحهای آلکن و حمله نوکلئوفیلی بعدی را به هرکدام از کربنها در نظر داشته‌اید)

(b) همین عمل را با شروع از ترانس - ۲- بوتن انجام دهید .

(c) برای هرکدام از واکنشهای (a) و (b) مرحله‌ای که واقعا " منجر به تشکیل محصول راسمیک می‌شود ، شناسایی نمایید .

در بالا می‌بینیم پروپیلن کلروهیدرینی ایجاد می‌نماید که کلر در آن متصل به کربن انتهایی است . این نمونه رفتار یک آلکن غیرممتقارن است ، جهت‌گیری از قاعده مارکونیکوف تبعیت می‌نماید و هالوژن مثبت به همان کربنی متصل می‌شود که هیدروژن واکنشگر با پروتون اتصال می‌یابد .

حال گر واسطه یک کربوکاتیون باز باشد این جهت‌گیری کاملاً قابل درک است ؛ افزایش ابتدایی هالوژن منجر به تشکیل کربوکاتیون پایدارتری می‌گردد که در مورد پروپیلن ، کربوکاتیون نوع دوم است . ولیکن استرئوشیمی نشان می‌دهد که در تشکیل هالوهیدرین نیز واسطه یک یون هالونیوم حلقوی است . جهت‌گیری بستگی به این دارد که کدام کربن ، کاتیون در معرض حمله نوکلئوفیلی به وسیله آب قرار می‌گیرد ؛ کربن انتهایی (طریق a) با کربن میانی (طریق b) . محصولات به دست آمده نشان می‌دهد که طریق (b) فوق‌العاده مطلوبتر است .

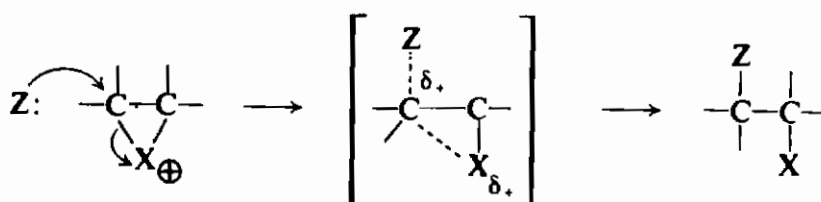


استرئو ویژگی کامل قویا" نشان می‌دهد که حمله نوکلئوفیلی از نوع S_N2 است ؛ شکسته شدن پیوند کربن - برم و تشکیل پیوند کربن - اکسیژن در یک مرحله اتفاق می‌افتد . دیدیم

(بخش ۱۸-۶) فعالیت در S_N2 بستگی به ممانعت فضائی دارد، پس چگونه می‌توان حمله غالب را بیشتر به یون هالونیومی که دارای کربن با ممانعت بیشتر است نسبت داد؟ قبلاً گفتیم که در یک واکنش S_N2 کربن الکترونها را به گروه ترک‌کننده واگذار نموده و از نوکلئوفیل الکترون کسب می‌نماید و در نتیجه به میزان زیادی در حالت گذرا مثبت یا منفی نمی‌باشد. از این رو عوامل الکترونی اهمیت نداشته و عمدتاً "عوامل فضائی کنترل‌کننده فعالیت هستند."

ولیکن در این جا سبب ستریت یک یون هالونیم است، پیوند بین کربن و برم بسیار ضعیف است قسمتی از این ضعیف بودن مربوط به فشار زاویه‌ای حلقه سه عضوی بوده ولی عمدتاً به علت این است که هالوژن زوج الکترون دومی را به اشتراک گذارده و حامل بار مثبت است. از این رو این برم گروه ترک‌کننده بسیار خوبی است (یادآوری: گروه ترک‌کننده در اینجا یک یون هالید که خود گروه ترک‌کننده خوبی است، نیست بلکه یک برم خنثی است که قبلاً خود را به کربن دیگری متصل نموده است).

از طرف دیگر، نوکلئوفیل مثلاً $^-$ آب ضعیف است، اگرچه در این جا قسمتی از پیوندها در حالت گذرا شکسته و ایجاد می‌شوند ولیکن شکسته شدن پیوند برای جاد پیوند پیشی می‌گیرد، گروه ترک‌کننده به میزان بیشتری الکترونها را از آوردن الکترون به وسیله نوکلئوفیل، با خود می‌برد و در نتیجه کربن دارای میزان قابل ملاحظه‌ای بار مثبت می‌شود.



Transition state
Bond-breaking exceeds
bond-making:
positive charge on carbon

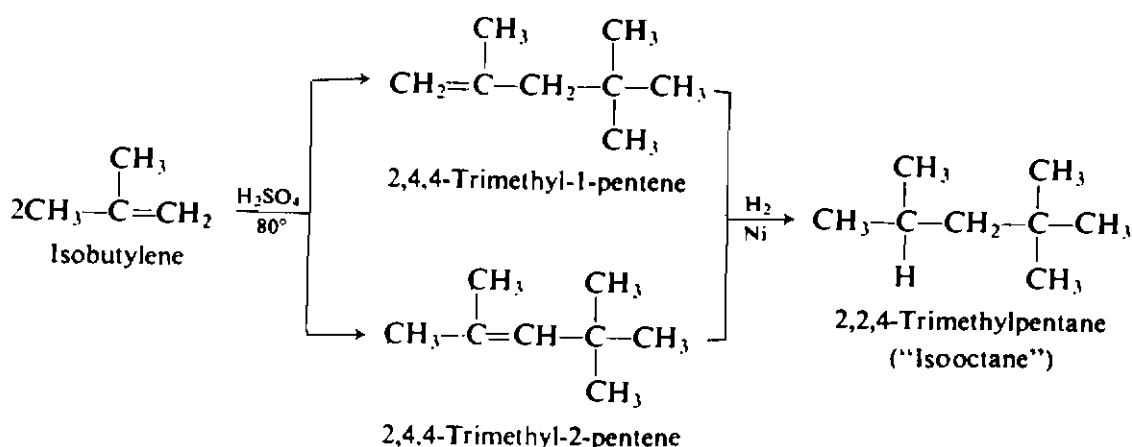
از طرف دیگر ازدحام نسبتاً بی‌اهمیت می‌شود زیرا گروه ترک‌کننده و نوکلئوفیل هر دو از هم دورند. بنابراین پایداری حالت گذرا عمدتاً در این حالت به وسیله عوامل الکترونی و نه عوامل فضائی تعیین می‌گردد. ما می‌گوئیم این واکنش دارای خصوصیت زیادی از S_N1 است. حمله نه بر روی کربن با ازدحام فضائی کمتر بلکه بر روی کربنی که می‌تواند بهتر بار مثبت را اسکان دهد صورت می‌پذیرد.

از این رو جهت‌گیری مشاهده شده همان چیزی است که چنانچه واسطه کربوکاتیون باز بود قابل انتظار است. خواهیم دید که این نوع جهت‌گیری معمولاً در چنین حالتها سی

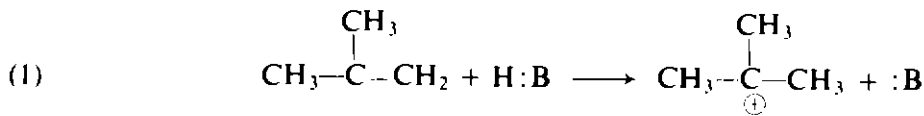
مشاهده می‌شود، یعنی جایی که واسطه یک حلقه سه‌عضوی با پیوندهای ضعیف به‌گروه ترک کننده باشد. به‌عنوان مثال یک یون مرکورینیوم (بخش ۷-۱) و یا اپوکسید پروتونه شده (بخش ۱۲-۱۲).

۲۵ - افزایش آلکنها، دیمریزاسیون Addition of alkenes. Dimerization

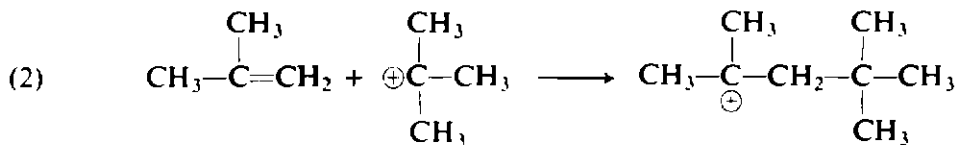
تحت شرایطی مناسب، به‌وسیله سولفوریک یا فسفریک اسید ایزوبوتیلین به‌مخلوطی از دو آلکن با فرمول مولکولی C_8H_{16} تبدیل می‌شود. هیدروژناسیون هرکدام از این آلکنها یک آلکن واحد یعنی ۲،۲،۴-تری‌متیل‌پنتان را ایجاد می‌نماید. این دو آلکن ایزومر بوده و تفاوت آنها در محل پیوند دوگانه است (مسأله: آیا آنها می‌توانند ایزومرهای هندسی باشند؟) هنگامی که با روشی که در انتهای این فصل مورد مطالعه قرار می‌گیرد (بخش ۲۸-۸) این آلکنها مورد بررسی قرار گرفتند معلوم شد که دارای ساختمان‌های زیرند:



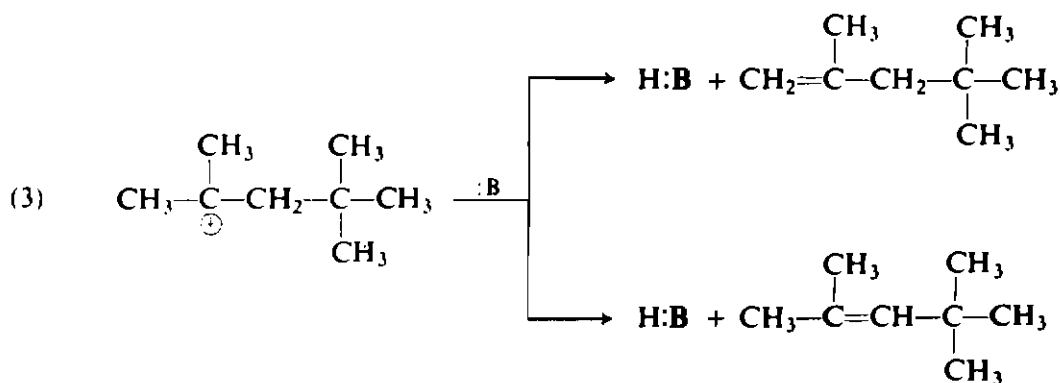
از آنجا که آلکنهای ایجاد شده شامل دقیقاً "دو برابر اتم کربن و هیدروژن نسبت به ایزو بوتیلین اولیه هستند، به‌عنوان دایمر (دی = دو، مر = قسمت) ایزوبوتیلین شناخته می‌شوند. واکنش دیمریزاسیون نام دارد. سایر آلکنها نیز متحمل چنین دیمریزاسیونی می‌شوند. اجازه دهید ببینیم آیا می‌توان مکانیسم قابل قبولی برای این دیمریزاسیون طراحی نمود. ایزومرهای زیادی برای اکتنها وجود دارند، چنانچه مکانیسم ما منجر به تشکیل دو ترکیب شود می‌تواند یک مکانیسم قابل قبول و تأیید شده وجود داشته باشد. از آنجا که واکنش به‌وسیله اسید کاتالیز می‌شود، اجازه دهید در مرحله (۱) افزایش یون هیدروژن به ایزوبوتیلین را برای ایجاد یک کربوکاتیون در نظر بگیریم، البته کربوکاتیون نوع سوم یون غالب است.



یک کربوکاتیون وارد واکنش‌هایی می‌شود که طی آن الکترون‌ها برای کامل نمودن هشتایی اتم کربن با بار مثبت فراهم گردد. پیوند دوگانه کربن-کربن یک منبع غنی الکترونی بوده و یک کربوکاتیون در جستجوی الکترون، ممکن است بطرف آن برود. اجازه دهید به‌عنوان مرحله (۲) افزایش کاتیون بوتیل نوع سوم را به ایزوبوتیل بنویسیم، دوباره جهت‌گیری افزایش به‌نحوی است که کربوکاتیون پایدارتر نوع سوم ایجاد گردد. مرحله (۲) شامل اتحاد دو واحد ایزوبوتیلن است که البته برای توجیه ایجاد محصولات لازم است.



این کربوکاتیون جدید چه عملی را انجام می‌دهد؟ ما ممکن است انتظار داشته باشیم که این کربوکاتیون به یک مولکول آلکن دیگر اضافه شده و مولکول بزرگتری ایجاد نماید، تحت شرایط خاص در واقع این عمل اتفاق می‌افتد. به‌رحال تحت شرایط موجود می‌دانیم که واکنش در ترکیبات هشت‌کرنی متوقف می‌شود و این ترکیبات آلکن هستند. ظاهراً "کربوکاتیون متحمل واکنش می‌شود که با آن آشنائی داریم و آن از دست رفتن یون هیدروژن است (مرحله ۳). از آنجا که یون هیدروژن می‌تواند از یک کربن از هر طرف کربن با بار مثبت حذف گردد، دو محصول ممکن است ایجاد گردد:



می‌بینیم که محصولات قابل انتظار بر پایه مکانیسم مان همان ترکیباتی هستند که در واقع ایجاد می‌شوند. این حقیقت که ما می‌توانیم با درک و براساس خواص کربوکاتیون چنین پیش‌بینی کنیم خود حمایتی از کل نظریه کربوکاتیون است.

با چیزی که ما در این جا ملاحظه نمودیم ، می‌توانیم یک واکنش دیگر به واکنشهایی که کربوکاتیونها می‌توانند انجام دهند اضافه نماییم . یک کربوکاتیون ممکن است :

(d) به یک آلکن اضافه شده و کربوکاتیون بزرگتری ایجاد نماید .

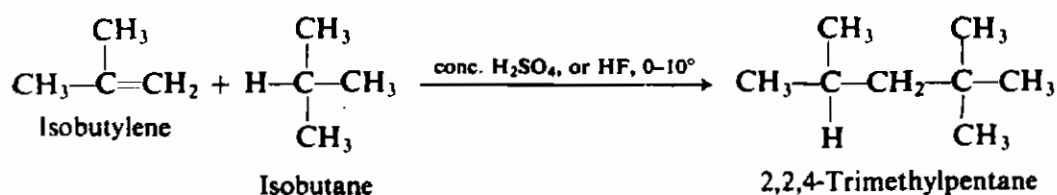
ما این دیمریزاسیون را نه برای اهمیت زیاد صنعتی اش - ایزواکتان که با یک فرآیند جدید و ارزانتری تهیه می‌شود - بلکه برای روشن نمودن عملی که کربوکاتیونها و آلکنها انجام می‌دهند مورد مطالعه قرار داده ایم . متصل شدن کربوکاتیونها (یا نمونه‌های کربوکاتیون مانند) به سیستمهای الکترونی π از انواع واکنشهای اساسی است که در شیمی آلی معمول (بخشهای ۹-۲۵ و ۸-۱۶) - و در فرم اصلاح شده - در بیوژنی و یا ترتیب واکنشهایی که در طی آن یک ترکیب در سیستم زنده مانند گیاهان یا جانوران (بخش ۳۳-۹ و مسأله ۲۶ صفحه ۶۳۵) ایجاد می‌شود ، با آن مواجه می‌شویم .

Addition of alkanes. Alkylation

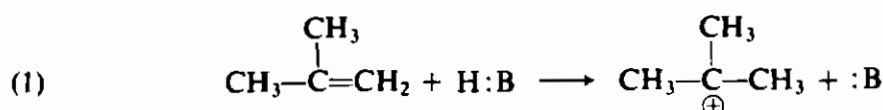
۲۱ - افزایش آلکانها ، آلکیلاسیون

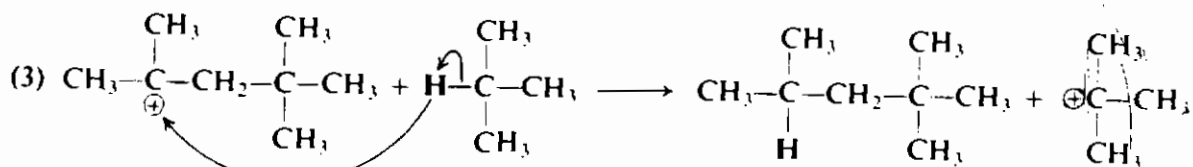
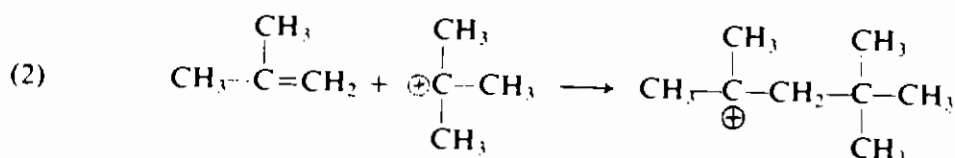
حال اجازه دهید به روش صنعتی که امروزه برای تهیه ۲،۲،۴ - تری متیل پنتان (ایزواکتان) به کار می‌رود نظری بیندازیم ، این ترکیب به عنوان بنزین با کیفیت بالا مصرف می‌شود (بخش ۳۰-۳) . با این عمل در باره خواص اساسی کربوکاتیونها و چیزی نسبتاً " تعجب آور در باره آلکانها مطالبی را فرا می‌گیریم .

هنگامی که ایزوبوتیلن و ایزوبوتان در حضور یک کاتالیزر اسیدی اجازه واکنش یابند ، مستقیماً " ۲،۲،۴ - تری متیل پنتان حاصل می‌شود . این واکنش در واقع افزایش یک آلکان به یک آلکن است .



مکانیسم قابل قبول معمول برای این آلکیلاسیون بر اساس مطالعه بسیاری از واکنشهای وابسته است و در مرحله (۳) شامل واکنش کربوکاتیون‌هایی است که قبلاً با آنها مواجه شده ایم





then (2), (3), (2), (3), etc.

دومرحله اول با دومرحله اول واکنش دیمریزاسیون یکسان است ، در مرحله (۳) یک کربوکاتیون یک اتم هیدروژن با زوج الکترونهايش را (اساساً یک یون هیدرید) از یک مولکول آلکان می‌گیرد. گرفتن یون هیدرید باعث ایجاد یک آلکان هشت‌کربنه و کربوکاتیون جدیدی می‌گردد که زنجیر را ادامه می‌دهد. همان‌طور که ممکن است انتظار داشته باشیم کندن هیدروژن به‌نحوی صورت می‌گیرد که کاتیون بوتیل نوع سوم به‌جای کاتیون ایزوبوتیل (۱) ناپایدارتر حاصل گردد.

این اولین بار نیست که ما با انتقال یون هیدرید به یک کربن با کمبود الکترونی مواجه می‌شویم. ما چیزی بسیار مشابه را با این مورد در انتقال ۱، ۲ همراه با نوآرایی کربوکاتیونها (۲۶-۶) دیده‌ایم. در آنجا انتقال درون مولکولی بود و در این‌جا بین مولکولی است. این واکنش نشان می‌دهد که یک کربوکاتیون یک اسید فوق‌العاده قوی است، در همین زمان چیز دیگری که قبلاً به آن اشاره شد (بخش ۱۸-۳) نشان داده می‌شود و آن اینست که در مورد بی‌اثر بودن آلکانها اغراق شده است، با یک اسید به‌اندازه کافی قوی به‌عنوان واکنشگر، یک آلکان بطور ناهمگن و براحتی واکنش می‌دهد.

حال اجازه دهید لیست واکنشهای کربوکاتیونها را تا این‌جا مورد بررسی مجدد قرار

دهیم: یک کربوکاتیون ممکن است:

(a) با یک یون منفی یا مولکول بازی دیگر ترکیب شود.

(b) به یک کربوکاتیون پایدارتر نوآرایی کند،

(c) یک یون هیدروژن را حذف نموده و یک آلکن ایجاد نماید،

(d) به یک آلکن اضافه شده و کربوکاتیون بزرگتری ایجاد کند،

(e) یک یون هیدرید را از یک آلکان جدا نماید.

کربوکاتیون ایجاد شده به وسیله (b) یا (d) می‌تواند هر کدام از واکنشها را انجام دهد.

همان طوری که می‌بینیم همه واکنش‌های کربوکاتیونها پایان مشترکی دارند: آنها یک جفت الکترون برای کامل کردن هشتایی کربن با بار مثبت فراهم می‌آورند.

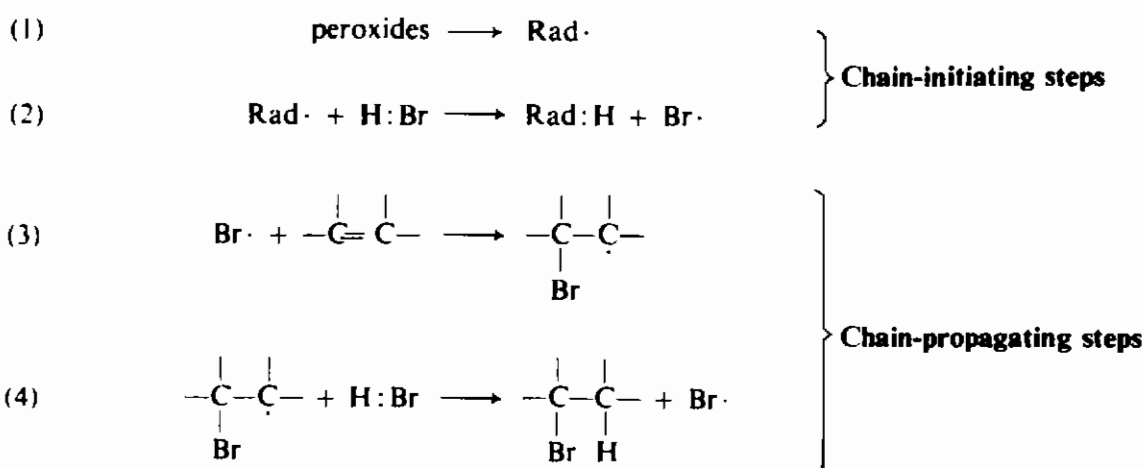
مسأله ۱۲ - ۸ هنگامی که اتیلن بوسیله ایزوبوتان در حضور اسید آلکیل شود نه تنها نگو هگزان $(CH_3)_3CCH_2CH_3$ بلکه عمدتاً "۲، ۳-دی متیل بوتان ایجاد می‌شود. جزئیات ایجاد این محصول را توضیح دهید.

۲۲ - ۸ افزایش رادیکال آزاد، مکانیسم افزایش HBr با آغازگر پراکسید

Free-radical addition. Mechanism of the peroxide-initiated addition of HBr

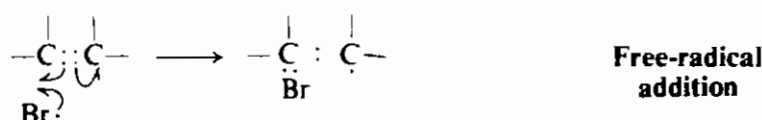
در غیاب پراکسیدها، هیدروژن برومید بر طبق قاعده مارکونیکوف به یک آلکن اضافه می‌شود، در حضور پراکسیدها، جهت‌گیری افزایش دقیقاً به عکس است (بخش ۹-۸ را ببینید) برای توجیه این اثر پراکسید، خارش^۱ و مایو^۲ پیشنهاد کردند که افزایش طی دو مکانیسم مختلف انجام می‌شود. افزایش مارکونیکوف با مکانیسم الکتروفیلی که مورد بحث قرار گرفت و افزایش آنتی مارکونیکوف به توسط مکانیسم رادیکال آزاد انجام می‌شود. پراکسیدها، آغازگر واکنش رادیکال آزاد هستند و در غیاب آنها (یا اگر ممانعت‌کننده‌ای افزوده شود صفحه ۴۸۲) افزایش از طریق الکتروفیلی معمول پیش خواهد رفت.

اصل مکانیسم اینست که هیدروژن و برم به پیوند دوگانه بطور همگن و نه ناهمگن افزوده می‌شود، واسطه به جای یک کربوکاتیون یک رادیکال آزاد است، مانند هالوژناسیون آلکانها، این واکنش نیز یک واکنش زنجیری است و بجای جایگزینی شامل افزایش است.



then (3), (4), (3), (4), etc.

تجزیه پراکسید (مرحله ۱) و تبدیل آن به رادیکالهای آزاد یک واکنش کاملاً شناخته شده است. رادیکال آزاد ایجاد شده هیدروژن را از هیدروژن برومید جذب نموده (مرحله ۲) و اتم برم ایجاد می‌شود. در مرحله (۳) این اتم برم خود را به یکی از کربنهای پیوند دوگانه متصل می‌کند، برای انجام این عمل اتم برم از تک الکترون خود و یکی از الکترونهای π استفاده می‌کند، کربن دیگر با یک الکترون باقی می‌ماند و در نتیجه آلکن به یک رادیکال آزاد تبدیل می‌شود.



این رادیکال آزاد، مانند رادیکال آزاد اولیه ایجاد شده از پراکسید، از هیدروژن برومید یک هیدروژن جذب می‌نماید (مرحله ۴). حال افزایش کامل است و اتم برم جدیدی ایجاد می‌شود که قادر به ادامه زنجیر است. مانند هالوژناسیون آلکانها گاهی اوقات یک ذره فعال با ذره دیگری جذب شده و یا به وسیله دیواره ظرف واکنش بدام می‌افتند و زنجیر خاتمه می‌یابد. این مکانیسم بخوبی با حقایق حمایت می‌شود، این حقیقت که فقط چندین مولکول پراکسید می‌توانند جهت‌گیری افزایش بسیاری از مولکولهای هیدروژن برومید را تغییر دهند، بخوبی روشن می‌سازد که این واکنش یک واکنش زنجیری است، این واقعیت هم وجود دارد که تعداد بسیار اندکی از مولکولهای ممانعت‌کننده می‌توانند از این تغییر در جهت‌گیری جلوگیری نمایند. این تعجب‌آور نیست که در پایدیم همین ترکیبات ممانعت‌کنندگان موثری برای سایر واکنشهای زنجیری باشند، گرچه نحوه عمل دقیق آنها مفهوم نیست، به نظر واضح می‌آید که آنها قادرند زنجیر را احتمالاً تا ایجاد رادیکالهای غیرفعال بشکنند.

ما نباید اثرات پراکسیدها را که ممکن است از عمل اکسیژن به وجود آمده باشند با اثرات خود اکسیژن اشتباه بگیریم. پراکسیدها واکنشهای رادیکال آزاد را شروع می‌نمایند، در حالی که اکسیژن از واکنشهای رادیکالی آزاد ممانعت به عمل می‌آورد (بخش ۱۴-۳ را ببینید).

مکانیسم شامل افزایش یک اتم برم به پیوند دوگانه است. افزایش آنتی مارکونیکوف نه تنها در اثر حضور پراکسیدها بلکه همچنین در اثر تابش نور با طول موج معلوم برای تفکیک هیدروژن برومید به هیدروژن و اتمهای برم نیز صورت می‌گیرد که این حقیقت حمایت‌کننده مکانیسم است.

افزایش هیدروژن برومید با کاتالیزر نور به چندین آلکن به وسیله طیف‌سنجی ESR (الکترون اسپین رزونانس) مورد مطالعه قرار گرفته است، بدین وسیله نه تنها می‌توان حضور

رادیکالهای آزاد را در غلظتهای فوق‌العاده پائین بررسی نمود بلکه می‌توانیم درباره ساختمان آنها نیز اظهار نظر کنیم (بخش ۱۹-۱۷ را ببینید). نشان داده شده است که رادیکالهای آزاد آلی در غلظت قابل ملاحظه‌ای که منطبق با مکانیسم رادیکالهای آزاد آلی است وجود دارند.

۲۳ - ۸ جهت‌گیری افزایش رادیکال آزاد، عوامل قطبی

Orientation of free-radical addition. Polar factors

حال چگونه این حقیقت را که افزایش رادیکال آزاد هیدروژن برومید با جهت‌گیری مخالف با افزایش الکتروفیلی صورت می‌گیرد قابل توجیه است؟ اجازه دهید دو نوع افزایش به پروپیلن را مقایسه نماییم.

افزایش الکتروفیلی منجر به تشکیل ایزوپروپیل برومید می‌شود زیرا کاتیون ایزوپروپیل سریع‌تر از کاتیون n - پروپیل ایجاد می‌شود. ما قبلاً "توجیه نموده‌ایم که کاتیون ایزوپروپیل کاتیون پایدارتری بوده و همان عواملی که باعث پایداری آن می‌شوند، حالت گذرای منجر به تشکیل آن را نیز پایدار می‌نمایند (بخش ۱۵-۸).

افزایش رادیکال آزاد منجر به تشکیل n - پروپیل برومید می‌شود زیرا رادیکال آزاد نوع دوم سریع‌تر از نوع اول تشکیل می‌شود. حال چرا چنین اتفاقی می‌افتد؟ مطالعه افزایش بسیاری از رادیکالهای آزاد مختلف به بسیاری از آلکنهای مختلف نشان می‌دهد که سه عامل دخالت دارند:

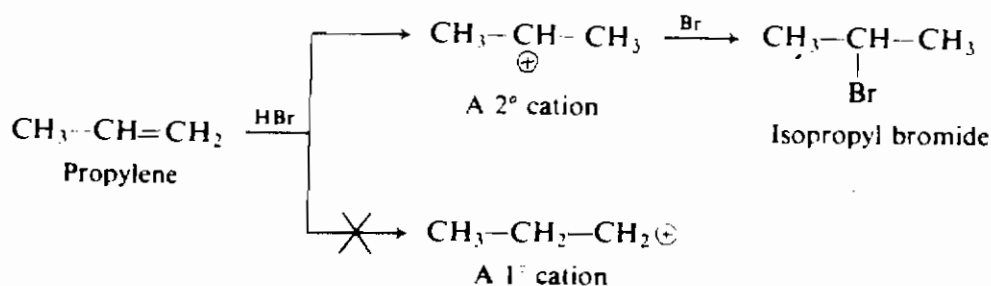
(a) پایداری رادیکال آزاد تشکیل شده ،

(b) عوامل قطبی ، و ،

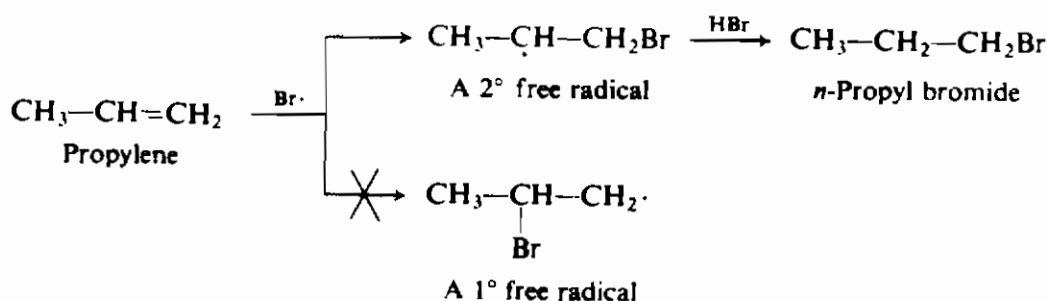
(c) عوامل فضائی

اجازه دهید به عنوان مثال با در نظر گرفتن افزایش رادیکالی آزاد HBr ، به هر کدام از این عوامل نظری بیندازیم . مانند همیشه برای مواجه شدن با سرعت‌های نسبی ، باید حالت گذرا را برای هر واکنش در نظر گرفت و ببینیم چگونه پایداری آن ممکن است به وسیله این عوامل تحت تاثیر قرار گیرد .

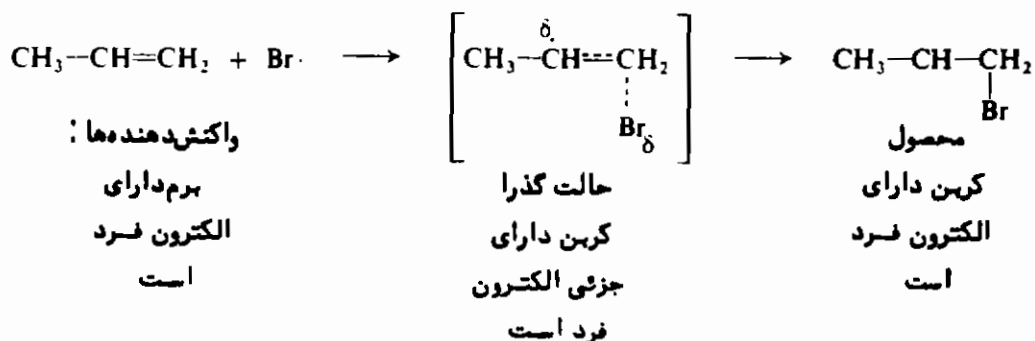
افزایش الکتروفیلی: جهت‌گیری مارکونیکوف



افزایش رادیکال آزاد: جهت‌گیری آنتی مارکونیکوف

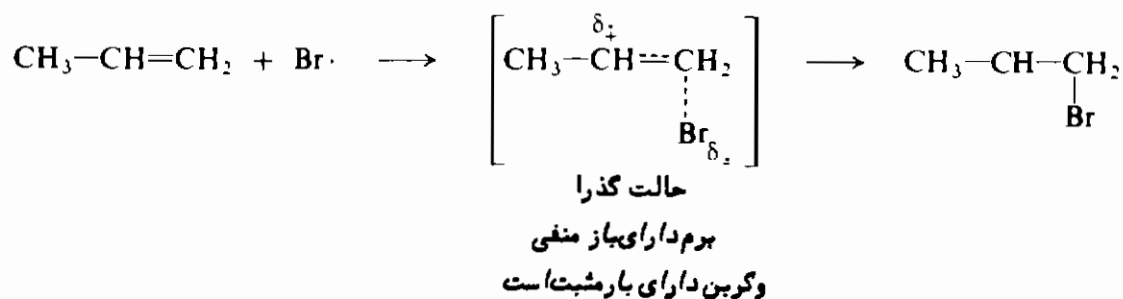


اجازه دهید با پایداری رادیکال آزاد ایجاد شده شروع نمائیم. این عامل، عاملی است که ما از قبل با آن آشنایی داریم (بخش ۲۶-۳). در حالت گذرا پیوند برم و یکی از کربنها تا اندازه‌ای تشکیل شده است. پیوند π تا اندازه‌ای شکسته شده و کربن دیگر تا اندازه‌ای الکترون فرد را که بر روی رادیکال آزاد واسطه قرار دارد، کسب نموده است. گروه آلی درجه‌ای از خصوصیت یک رادیکال آزاد که بعداً به آن تبدیل می‌شود را کسب نموده است. عواملی که رادیکال آزاد را پایدار می‌نمایند همچنین می‌توانند رادیکال آزاد اولیه را در حالت گذرا پایدار کند. از این رو در مثالمان، رادیکال آزاد نوع دوم سریع‌تر از نوع اول تشکیل می‌شود زیرا پایدارتر است. این یک تفسیر است و واضح‌ترین آن می‌باشد. سرعت یک واکنش بستگی به خصوصیت رادیکال آزاد در حالت گذرا دارد.



بسیاری از مشاهدات در زمینه‌های دیگر شیمی رادیکال آزاد بطور واضح نشان می‌دهد که واکنشهای رادیکالهای آزاد می‌توانند تحت تاثیر عوامل قطبی قرار گیرند و حتی گاهی نیز به وسیله این عوامل کنترل شوند. گرچه رادیکالهای آزاد خنثی هستند اما دارای تمایل خاصی برای گرفتن یا از دست دادن الکترون بوده و از این رو در خواص الکتروفیلی یا نوکلئوفیلی واکنشگرها شرکت دارند. حالت‌های گذرا برای واکنشهای آنها می‌تواند با گرفتن جزئی بار منفی و یا مثبت بسته به نوع سابستریته، قطبی باشد.

حال به علت الکترون‌نگاتیویته‌ای که از اتم برم انتظار داریم این اتم الکتروفیلی است. در حالت گذرا برم الکترون‌ها را بیش از سهمش و به قیمت کم شدن بار الکتریکی آلکن، بر روی خود نگاه می‌دارد. از این رو حالت گذرا یک حالت قطبی بوده و سابستریته در حالت گذرا نه تنها خاصیت رادیکال آزاد بلکه خصلت کربوکاتیونی نیز دارد. پایداری حالت گذرا و از این رو سرعت واکنش نه تنها بستگی به قدرت اسکان دادن تک الکترون بلکه همچنین به قدرت اسکان دادن بار جزیبی مثبت دارد.



از این رو عامل قطبی برای جهت‌گیری که طی آن کربنی که بهتر از همه می‌توانسد بار مثبت را اسکان دهد مطلوب است. در مثالمان افزایش Br به C-1 مطلوب است زیرا بدین ترتیب بار مثبت بجای کربن C-1 بر روی کربن C-2 توسعه می‌یابد، و داشتن خصوصیت کربوکاتیون نوع دوم پایدارکننده تر از کاتیون نوع اول است.

عوامل قطبی در شیمی رادیکال آزاد ابتدا بطور واضح - بر اساس کمی - به وسیله فرانک مایو^۱ (انستیتو تحقیقات استانفورد) و شوزوالینگ^۲ (دانشگاه اوتا) در تحقیقات بر روی افزایش رادیکال آزاد از نوعی مختلف یعنی از نوع کوپلیمریزاسیون (بخش ۳۴-۹) نشان داده شد است. کار آنها در پیشرفت شیمی رادیکال - آزاد اساسی بود، زیرا برای اولین بار به طور واضح بستگی فعالیت به طبیعت رادیکال جمله‌کننده را نشان داده و منجر به قبول این ایده شد که عوامل قطبی نه تنها در کوپلیمریزاسیون و سایر واکنشهای افزایشی رادیکال آزاد اهمیت دارند بلکه در تمام انواع واکنشهای رادیکال آزاد مهم هستند. کار آنها همچنین

۱- Frank, R. Mayo

۲- Cheves Walling

به‌وضوح نشان داد که اثرات قطبی بر اثرات مربوط به پایداری رادیکال تشکیل شده منطبق است. در بعضی از حالتها پایداری رادیکال واضحا" یک عامل کنترل کننده است و در حالی که در سایر موارد عوامل قطبی غالب هستند.

نهایتاً" عامل فضائی وجود دارد. افزایش رادیکال آزاد به‌کربن انتهایی C-1 کمتر از افزایش به C-2 ممانعت فضایی دارد، از این‌رو حالت گذرا کم‌تر از دحام داشته (بابخش ۱۸-۶ مقایسه نعتید) و از این‌رو پایدارتر است.

در واکنش خاصی که در اینجا مطالعه می‌کنیم، یعنی افزایش رادیکال آزاد هیدروژن برومید، انتظار می‌رود که هر سه عامل برای ایجاد یک واسطه، مطلوب می‌باشند و از این یک جهت‌گیری مشابه را به‌وجود می‌آورند. سؤال این است که اهمیت نسبی هر کدام به چه میزان است؟ در صورت وجود کدامیک عامل کنترل‌کننده می‌باشد؟

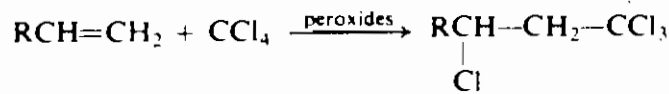
جواب به این سؤال مشکل است. تردیدی نیست که هر عاملی وجود دارد و در یک سیستم مناسب می‌تواند غالب باشد. افزایش رادیکال آزاد به‌دی انهای مزدوج (بخش ۲۸-۹) و استیرن (بخش ۲۵-۱۶) واضحا" بوسیله پایداری رادیکال ایجاد شده کنترل می‌شود. جهت گیری افزایش رادیکالهای بسیار حجیم مانند CBF_3 به احتمال زیاد به وسیله عوامل فضایی تعیین می‌گردد. افزایش رادیکالهای الکتروفیلی قوی مانند CF_3 مخصوصاً هنگامی که آلکن شامل استخلافاتی با تمایل الکترون کشندگی یا الکترون دهندگی باشند - تحت تأثیر اثرات قطبی است.

ولیکن هر کدام از این مثالها حالت‌های فوق‌العاده‌ای هستند. یک رادیکال بسیار پایدار تشکیل می‌شود، واکنشگر یک رادیکال بسیار حجیم یا بسیار الکتروفیلی است. این مطلب چه چیز را در مورد افزایش اتم برم که فقط نسبتاً" الکتروفیلی بوده و بسیار حجیم نیست به یک آلکن و ایجاد رادیکال نوع دوم نسبتاً" پایدار به ما می‌گوید؟ احتمالاً" فقط می‌گویید که هر سه عامل ممکن است دست‌اندرکار باشند.

جهت‌گیری هم در افزایش الکتروفیلی و هم رادیکال آزاد هیدروژن برومید به وسیله تشکیل ارجح ذره با استخلاف بیشتر خواه کربوکاتیون، خواه رادیکال آزاد تعیین می‌گردد. جهت‌گیری معکوس می‌گردد زیرا در واکنش الکتروفیلی ابتدا هیدروژن اضافه شده و در واکنش رادیکالی اول برم اضافه می‌گردد.

۲۴ - سایر واکنش‌های رادیکال آزاد

بعد از سالهای کشف اثر پراکسید علاوه بر HBr تعداد زیادی از واکنش‌ها پیدا شده‌اند (اکثراً به وسیله کاراش) که در حضور پراکسیدها یا نور به آلکنها اضافه می‌شوند. دقیقاً مکانیسم رادیکال آزاد مشابهی نیز بطور عمومی برای این واکنشها پذیرفته شده است. به عنوان مثال برای افزایش کربن تتراکلرید به یک الکن،



مکانیسم زیر پیشنهاد شده است.

- (1) $\text{peroxide} \longrightarrow \text{Rad}\cdot$
- (2) $\text{Rad}\cdot + \text{Cl}:\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{Rad}:\text{Cl} + \cdot\text{CCl}_3$
- (3) $\text{CCl}_3 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{RCH}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$
- (4) $\text{RCH}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3 + \text{Cl}:\text{CCl}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{RCH}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} + \cdot\text{CCl}_3$

then (3), (4), (3), (4), etc.

در فصل بعد ما با مثال دیگری از افزایش رادیکال آزاد یعنی پلمریزاسیون که نقش کلیدی در خلق عصر پلاستیک ایفا نموده مواجه خواهیم شد.

مسأله ۱۳-۸ در حضور مقدار کمی از پراکسید یا تحت تاثیر نور ماوراء بنفش ۱-اکتن با ترکیبات زیر وارد واکنش می‌شود:

- (a) با CHCl_3 برای تشکیل ۱،۱،۱-تری کلرونونان،
- (b) با CHBr_3 برای تشکیل ۱،۱،۱-تری برمونونان
- (c) با CBrCl_3 برای تشکیل ۱،۱،۱-تری کلرو-۳-برمونونان
- (d) با $\text{H}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$ (تیوگلیکولیک اسید) برای تشکیل $n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$
- (e) با آلدهیدها، $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ برای تشکیل کتونها، $n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$. تمام

مراحل مکانیسم احتمالی این واکنشها را بنویسید.

مسأله ۱۴-۸ از افزایش CCl_4 به آلکنها $\text{RCH}=\text{CH}_2$ نه تنها $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_3$ بلکه همچنین $\text{RCHClCH}_2-\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ایجاد می‌شود. با استفاده از واکنشهایی که تا به حال با آنها برخورد داشته‌ایم مکانیسمی برای ایجاد این محصول دوم پیشنهاد نمایید.

مسأله ۱۵-۸ در تاریکی و در دمای اتاق محلولی از کلر در تتراکلرو اتیلن را می‌توان برای مدت طولانی بدون انجام هیچ واکنشی نگاه داشت. بهر حال هنگامی که این محلول در معرض نور ماوراء بنفش قرار گیرد کلر با ایجاد هگزاکلرواتان بسرعت مصرف می‌شود و تعداد زیادی از مولکولهای محصول به‌ازاء هر فوتون نور جذب شده ایجاد می‌گردد. اگر اکسیژن به محلول وارد شود، این واکنش بطور قابل ملاحظه‌ای آهسته می‌شود.

(a) چگونه عدم انجام آزمایشی را در تاریکی توجیه می‌نمائید؟ (b) کلیه مراحل مکانیسم احتمالی واکنش فتوشیمیایی را بنویسید. نشان دهید که این مکانیسم چگونه حقایق مربوط از جمله اثر اکسیژن را توجیه می‌نماید.

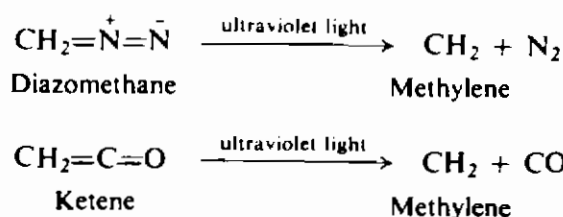
افزایش رادیکال آزاد احتمالاً "حتی بیش از آن که تصور شود معمول است. شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد زنجیرهای رادیکالی آزاد همیشه به‌نور یا تجزیه ترکیبات بسیار ناپایدار مانند پراکسیدها برای شروع نیازمند نیستند. گاهی اوقات تعویض حلال قطبی-که قادر به پایدار نمودن حالت گذرای قطبی است- با حلال غیرقطبی منجر به تغییر واکنش ناهمگن به همگن می‌گردد (بخش ۱-۴۶). در بعضی موارد ممکن است زنجیرها با همولیز هماهنگ شروع شوند، که در آن شکستن مولکولهای نسبتاً پایدار (به‌عنوان مثال، هالوژن‌ها) با شکستن و تشکیل همزمان سایر پیوندها انجام می‌گیرد. در غیاب شواهدی که روشنگر روش شروع است. بررسی طبیعت رادیکال آزاد چنین واکنشهایی مشکل‌تر است، در این موارد باید بر ممانعت به‌وسیله اکسیژن، تجزیه و تحلیل کامل سینتیک واکنش یا تغییر در جهت‌گیری و یا استرئوشیمی تکیه نمود.

Addition of carbenes. Cycloaddition

۲۵-۸ افزایش کاربن‌ها-حلقه‌زایی

حال اجازه دهید به واکنش دیگری از آلکنها برگردیم. یکبار دیگر افزایش را در نظر می‌گیریم ولیکن افزایشی که از ویژگی خاص برخوردار است. این نوع افزایش، حلقه‌زایی نامیده می‌شود و شامل یک دسته از واکنشگرهای غیر معمول است، مانند افزایش هیدروژن برومید، این واکنش می‌تواند یا از طریق یک الکتروفیل و یا یک رادیکال آزاد پیش رود. دیدیم که اختلاف بین اعضاء پشت سرهم یک سری متشابه ترکیب، واحد CH_2 یا متیلن است. اما متیلن چیزی بیشتر از یک واحد ساختمانی برای ساختن تصویری ترکیبات

است ، این یک مولکول واقعی است و شیمی آن و شیمی مشتقات آن یعنی کاربن‌ها از جالب‌ترین و در عین حال پربارترین زمینه‌های تحقیق در شیمی آلی است ، متیلن از فتولیز دی‌آزومتان ، CH_2N_2 ، یا گتن $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ به دست می‌آید (توجه کنید که دو ماده واکنش دهنده و دو محصول ، نیتروژن و کربن منواکسید ، یک جفت مولکول هم الکترون هستند یعنی ، مولکولهایی با تعداد یکسانی الکترون والانس می‌باشند) .



متیلن به‌عنوان یک مولکول بسیار فعال ابتدا در دهه ۱۹۳۰ پیشنهاد شد تا این حقیقت که چیزی که از واکنش بالا ایجاد می‌شود قادر است برخی از آینه‌های فلزی را (به مسأله ۱۵ صفحه ۱۰۶ مقایسه شود) از بین ببرد توجیه کند . وجود آن بطور قطعی در اثر مطالعات طیف‌سنجی در سال ۱۹۵۹ ثابت گردید .

این مطالعات روشن نمود که نه تنها متیلن وجود دارد بلکه به دو صورت مختلف (حالت‌های اسپین مختلف) موجود است ، در طیف‌سنجی این حالتها به ، متیلن یکتایی موسومند که در آن زوج الکترونها جفت شده‌اند ؛



متیلن یکتایی

الکترون‌های غیر مشترک

جفت شده‌اند

و متیلن سه‌تایی که زوج الکترونها جفت شده‌اند ؛

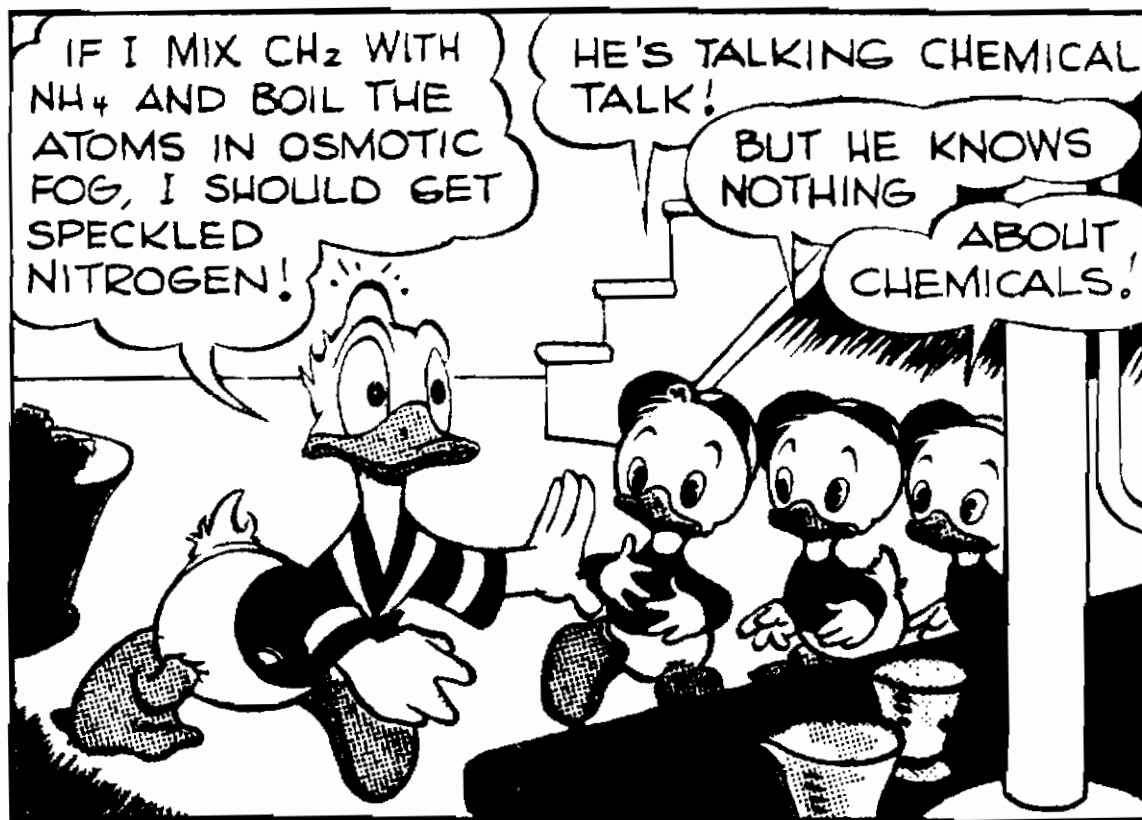
از این رو متیلن سه‌تایی یک رادیکال آزاد است و در حقیقت یک دی رادیکال می‌باشد . در نتیجه اختلاف در کنفیگوراسیون الکترونی دو نوع مولکول از نظر شکل و خواص شیمیایی باهم اختلاف دارند . متیلن یکتایی فرم ناپایدارتر است و اغلب در فتولیز اولیه ، ابتدا ایجاد می‌شود .



متیلن

الکترون‌های غیر مشترک جفت نشده‌اند ؛

یک دی رادیکال



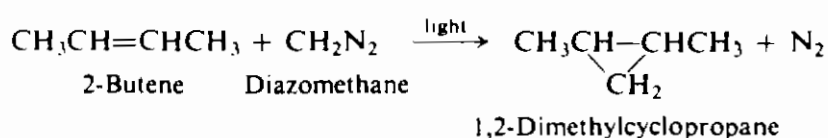
© Walt Disney Productions

شکل ۱۳ - ۸ شاهد برای (۱۹۴۴) تحقیقات اولیه بر روی متیلن CH_2 ، بوسیله دونالدداک (کشف شده به وسیله پروفیسور جی. اس. کاسپروهموند از انستیتوتکنولوژی کالیفرنیا).

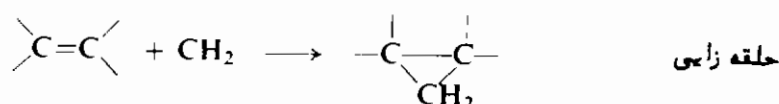
خواص شیمیایی دقیق مشاهده شده بستگی به این دارد که کدام فرم متیلن وارد واکنش شده که خود بستگی به شرایط آزمایش دارد. در فاز مایع فرم یکتایی که اول تشکیل می شود قبل از آن که مولکول انرژی از دست بدهد به سرعت با ملکولهای حلال ترکیب می شود. در فاز گازی - بخصوص در حضور گازهای بی اثری مانند نیتروژن یا آرگون - متیلن یکتایی از طریق برخورد انرژی از دست داده و به متیلن سه تایی تبدیل می شود که این متیلن وارد واکنش می گردد.

هنگامی که متیلن در حضور آلکنها ایجاد شود سیکلوپروپانها حاصل می شوند. به عنوان

مثال:

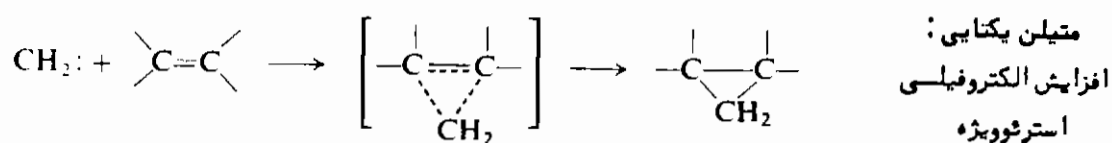


این مثال یعنی افزایش به پیوند دوگانه کربن - کربن مهمترین واکنش متیلن و سایر کاربن‌هاست؛ این نوع خاص افزایش که در طی آن یک حلقه ایجاد می‌گردد، حلقه‌زایی نامیده می‌شود. حلقه‌زایی در انواع مختلفش (بخشهای ۸-۳۲ و ۹-۳۳) مهم‌ترین طریقه برای ایجاد حلقه‌هایی با اندازه‌های مختلف است.



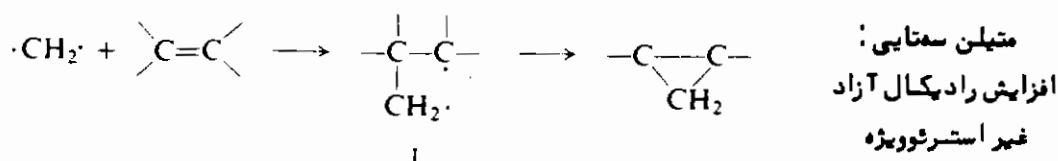
مهمترین سیمای افزایش متیلن این است که می‌تواند از طریق دو استرئوشیمی مختلف عمل نماید - به عنوان مثال، فتولیزدی‌آزومتان در سیس-۲- بوتن مایع فقط ایجاد سیس-۲،۱- دی‌متیل سیکلو پروپان می‌نماید و در ترانس-۲- بوتن مایع، فتولیز باعث ایجاد فقط ترانس-۲،۱- دی‌متیل سیکلو پروپان می‌شود. افزایش در اینجا استرئو ویژه و سین است. فتولیز دی‌آزومتان در ۲- بوتن گازی - سیس یا ترانس - ایجاد هم سیس و هم ترانس-۱،۲- دی‌متیل سیکلو پروپان می‌نماید. افزایش در این جا غیر استرئو ویژه است، به نظر می‌رسد که فقط شک کمی در صحت توجیه (توجیه مربوط است به پی‌اس، اسکال^۱ از دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا) زیر وجود داشته باشد.

متیلن یکتایی متحمل افزایش استرئو ویژه می‌شود. گرچه متیلن یکتایی، خنثی است ولیکن کمبود الکترونی داشته و از این رو الکتروفیل است، مانند سایر الکتروفیل‌ها، می‌تواند الکترونهای پیوند دوگانه کربن - کربن را پیدا نماید. این استرئوشیمی به طور واضح اتصال

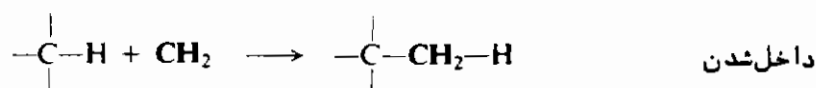


همزمان به دو اتم کربن با پیوند دوگانه را نشان می‌دهد، واکنش شامل همپوشانی ابر π آلکن با اوربیتال p خالی کاربن است، دانسیته الکترونی بطرف اوربیتال خالی جریان می‌یابد و کربنهای آلکن در حالت گذرا نسبتاً مثبت می‌شوند. گروههای الکترون دهنده در آلکن بار در حال توسعه را پخش نموده، حالت گذرا پایدار کرده و به واکنش سرعت می‌بخشند. این الگوی فعالیت آلکنها کاملاً مشابه حالت مشاهده شده برای افزایش هالوژنها و یا واکنشی است که شامل متصل شدن همزمان الکتروفیل به دو اتم کربن است.

متیلن سه‌تایی متحمل افزایش غیراسترئو ویژه می‌گردد. متیلن سه‌تایی یک دی‌رادیکال بوده و به وسیله یک مکانیسم دو مرحله‌ای رادیکال آزاد اضافه می‌شود. در واقع پس از افزایش جفت شدن اتفاق می‌افتد. واسطه دی‌رادیکالی I به اندازه کافی عمر دارد تا چرخش حول مرکز پیوند کربن-کربن اتفاق بیفتد و در نتیجه هر دو محصول سین و ترانس نتیجه شود. (مسأله؛ با استفاده از روش بخش ۱۷-۸ خود را متقاعد سازید که چنین اتفاقی می‌افتد)



علاوه بر افزایش، متیلن واکنش دیگری که به‌طور لفظی در طبقه خاص خود قرار می‌گیرد، یعنی داخل شدن را نیز انجام می‌دهد.



متیلن می‌تواند خود را در هر پیوند کربن هیدروژن در بسیاری از مولکولها وارد کند. ما نمی‌توانیم در اینجا وقت بیشتری را صرف کرده و بیشتر در باره این واکنش فوق‌العاده صحبت نماییم، فقط می‌گوئیم هنگامی که افزایش یک واکنش مطلوب می‌باشد، داخل شدن یک واکنش جانبی و ناخواسته و مزاحم است.

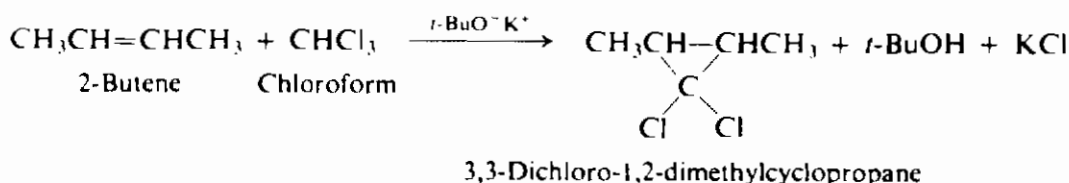
مسأله ۱۶-۸ در فازگازی، با غلظت پائین آلکن و در حضور یک گاز بی‌اثر دیدیم که افزایش متیلن به ۲- بوتن غیر استرئو ویژه است. به‌رحال اگر مقدار کمی اکسیژن در این سیستم وجود داشته باشد، افزایش تقریباً "کاملاً" استرئو ویژه می‌شود (سین). بطور مشروح اثر اکسیژن را توجیه نمائید (راهنمایی: بخش ۱۴-۲ را ببینید).

۲۶-۸ افزایش کاربن‌های استخلاف شده. حذف ۱-۱، ۱

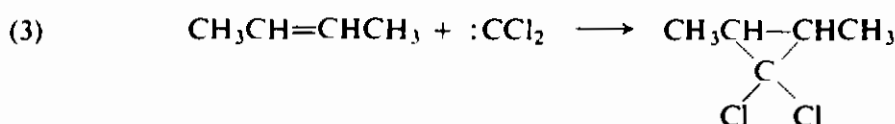
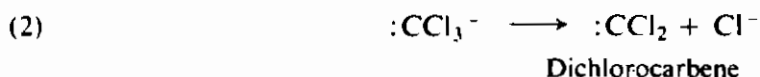
Addition of substituted carbenes. 1,1-Elimination

اصولاً از افزایش کاربن‌ها به آلکنها برای تهیه سیکلوپروپانها استفاده می‌شود. برای این منظور به‌ندرت از خود متیلن استفاده شده، بلکه انواع کاربن‌های استخلاف شده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات اغلب از راههایی کاملاً مختلف از واکنشهای فتوشیمیایی مورد بحث در بخش قبل، به دست می‌آیند.

روش معمول برای ساختن سیکلو پروپانها به وسیله واکنش ۲- بوتن یا کلروفورم در حضور پتاسیم بوتوکسید نوع سوم نشان داده می‌شود .



دی کلرو سیکلو پروپان‌های به دست آمده را می‌توان در اثر احیاء به هیدروکربنها یا در اثر هیدرولیز به کتونها تبدیل کرد که نقطه آغازی برای بسیاری از سنتزها (فصل ۱۸) می‌باشد . در این جا نیز واکنش شامل یک ترکیب کربنه دوظرفیتی یا مشتقی از متیلن یعنی دی کلرو کاربن CCl_2 است . این ترکیب طی دو مرحله ایجاد می‌شود . حمله ابتدائی بر روی کلروفورم به وسیله یک بازقوی مثل یون بوتوکسید نوع سوم انجام گرفته و سپس افزایش به آلکن صورت می‌گیرد :

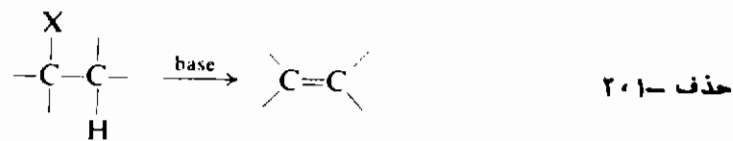


اعتقاد براینست که به علت حضور اتمهای هالوژن ، فرم یکتایی با الکترون جفت شده فرم پایدارتر دی کلرو کاربن بوده و فرمی است که به پیوند دوگانه افزوده می‌شود (پایداری بوسیله اتمهای هالوژن احتمالاً "دلیلی است براین که دی کلرو کاربن عموماً" متحمل واکنش داخل شدن که از خصوصیات متیلن یکتایی استخلاف شده است نمی‌شود .)

افزایش دی‌هالوکاربن‌ها مانند متیلن یکتایی استرئو ویژه و از نوع سین است .

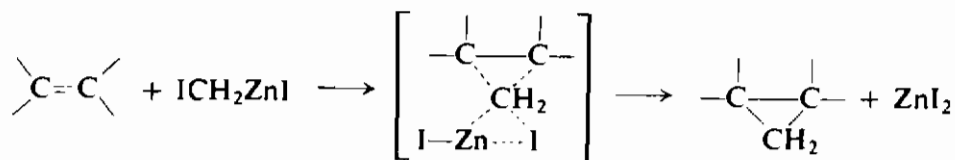
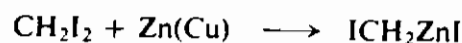
مسأله ۱۷-۸ (a) افزایش CCl_2 به سیکلوپنتن باعث ایجاد یک ترکیب می‌شود . آن ترکیب چیست ؟ (b) افزایش CBrCl به سیکلوپنتن باعث ایجاد مخلوطی از استرئو ایزومرها می‌شود . با توجه به (a) چگونه این مورد را توجیه می‌نمائید ؟ این ایزومرها چه هستند ؟ (راهنمایی : از مدل استفاده کنید)

در دهیدرو هالوژناسیون آلکیل هالیدها (بخش ۱۲-۷) با واکنشی مواجه شدیم که در آن یون هیدروژن و یون هالید بوسیله عمل باز از یک مولکول حذف می‌شوند، در آنجا $H-X$ و X از کربنهای مجاور حذف شده و از این رو فرآیند حذف α, β (یا حذف β) نامیده می‌شود. در ایجاد کربن که در اینجا نشان داده شده، هم H و هم X از یک کربن حذف می‌شوند، از این رو این فرآیند حذف α, α (حذف α) نامیده می‌شود. (بعداً در بخش ۱۴-۲۴ بعضی از شواهد مربوط به مکانیسم حذف α, α نشان داده شده در بالا را خواهیم دید.)



مسئله ۱۸-۸ (a) چرا $CHCl_3$ متحمل حذف β در اثر عمل باز نمی‌شود؟
(b) انتظار دارید چه عاملی حذف α از $CHCl_3$ را ساده‌تر از CH_3Cl نماید؟

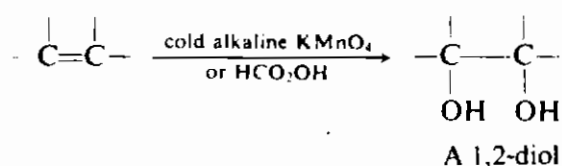
راههای مختلفی برای ایجاد ترکیباتی که ظاهراً "کربن هستند وجود دارد. اما در بعضی از موارد حداقل به نظر واضح می‌رسد که در واقع هیچ کربن آزادی، واسطه نیست و به جای آن واکنشگر کاربنوئید (شبه کربن) یک واحد کربن را مستقیماً به پیوند دوگانه متصل می‌نماید. به عنوان مثال، در واکنش مفید سیمون - اسمیت (اچ. ای. سیمون^۱ و آر. دی. اسمیت^۲ از کمپانی دو پنت) کاربنوئید یک ترکیب آلی روی است که متیلن را با استرئو ویژگی (و بدون داخل شدن رقابتی) به پیوند دوگانه می‌رساند.



۲۷ - ۸ هیدروکسیلاسیون تشکیل دی‌الهای - ۲۰۱

Hydroxylation. Formation of 1,2-diols

برخی واکنشگرهای اکسیدکننده خاصی آلکنها را به دی‌الهای - ۲۰۱ تبدیل می‌کنند؛ دی‌هیدروکسی‌الکها که شامل دوگروه -OH بر روی کربنهای مجاور هستند، تبدیل می‌نمایند (آنها همچنین با نام گلیکول شناخته می‌شوند). واکنش شامل افزایش دوگروه هیدروکسی بر روی پیوند دوگانه است.



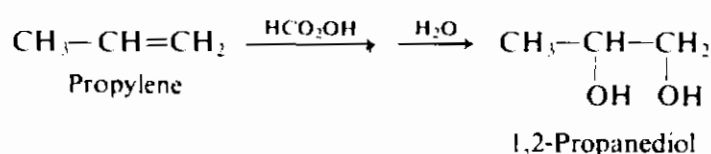
در میان واکنشگرهای اکسیدکننده که باعث هیدروکسیلاسیون می‌شوند، دو واکنشگر بطور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند (الف) پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4) سرد قلیائی و (ب) پراکسی‌اسیدها مانند پراکسی فرمیک اسید (HCO_2OH).

از آنجا که پرمنگنات یکی از مهمترین عوامل اکسیدکننده در شیمی آلی است ما شاید بهتر باشد که با برخی از خصوصیات عمومی آن اکنون آشنا شویم. پرمنگنات یک اکسیدکننده قوی بوده و شرایطی از قبیل قدرت اسیدی، قدرت بازی، درجه حرارت و مقدار واکنشگر برای اجتناب از اکسیداسیون پیشرفته باید کنترل شود یعنی واکنش را تا مرحله عبور از اکسیداسیون جلو ببریم. یک مسئله اصلی در این حالت حلالیت است؛ باید پرمنگنات محلول در آب را در تماس با سابستریتی که اغلب در آب حل نمی‌شود قرار داد. بسیاری از حلالها از جمله الکها که معمولاً برای حل نمودن ترکیبات قطبی و غیرقطبی استفاده می‌شوند به وسیله پرمنگنات اکسیده می‌گردند. در سالهای اخیر این مسأله تا حدودی با استفاده از کاتالیزرهای انتقال فاز (بخش ۲۹-۶) حل شده است. یونهای چهارتایی آمونیوم می‌توانند یونهای پرمنگنات را از لایه مائی به لایه غیرمائی (مثلاً بنزن یا دی‌کلرومتان)، یعنی جایی که سابستریت در انتظار است، متصل نمایند. اترهای تاجی شکل (بخش ۹-۱۲) می‌توانند با یونهای پتاسیم تشکیل کمپلکسی داده و از همین رو KMnO_4 جامد را قابل حل در بنزن نمایند، در نتیجه "بنزن ارغوانی" یک عامل اکسیدکننده عالی بشمار می‌آید.

هیدروکسیلاسیون با پرمنگنات با بهم زدن آلکن و محلول مائی پرمنگنات در دمای اتاق انجام می‌گیرد و حتی محلول خنثی نیز مقداری OH^- در واکنش ایجاد می‌نماید ولیکن بهتر است مقداری باز اضافه شود. گاهی اوقات بهره بهتری از محلول "بنزن ارغوانی"

به دست می‌آید. شرایط معتدل در درجه اول اهمیت هستند. باید از حرارت دادن و افزودن اسید اجتناب نمود زیرا این شرایط شدیدتر باعث اکسیداسیون بیشتر دی‌ال از طریق شکستن پیوند دوگانه کربن - کربن می‌شود (بخش ۲۸-۸).

هیدروکسیلاسیون با پراکسی فرمیک اسید با قراردادن آلکن و مخلوطی از هیدروژن پراکسید و فرمیک اسید. HCOOH ، در دمای اتاق برای چند ساعت و سپس حرارت دادن محصول با آب و هیدرولیز برخی از ترکیبات واسطه کامل می‌گردد.
به عنوان مثال:



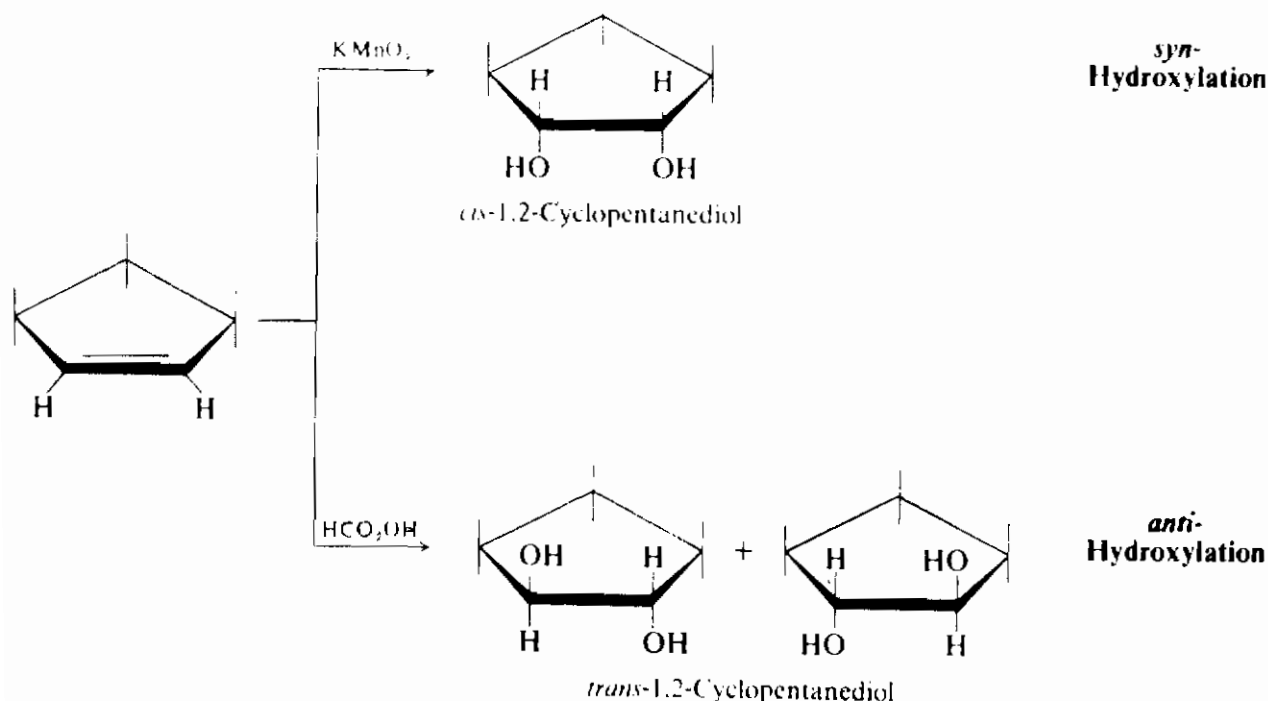
همان‌طور که قبلاً دیده‌ایم (مسئله ۷-۸ صفحه ۵۰۱) هیدروکسیلاسیون با هرواکشگری استرئو انتخابی و استرئو ویژه است. پرمنگنات باعث افزایش سین و پراکسی اسید باعث افزایش آنتی می‌گردد. خواهیم دید که (بخش ۱۲-۱۲) که این اختلاف در استرئوشیمی از اختلاف در مکانیسم ناشی می‌شود.

هیدروکسیلاسیون آلکنها مهمترین روش برای سنتز دی‌الهای ۱-۲ است. این روش دارای سیما خاصی است که با انتخاب واکنشگر می‌توان واکنش را از نظر استرئوشیمیایی کنترل نمود. به عنوان مثال شکل ۱۴-۸ (صفحه ۵۳۱) را ببینید.
اکسیداسیون به وسیله پرمنگنات پایه یک تست تجزیه‌ای مفید بنام تست بایر است.
(بخش ۲۹-۸)

۲۸ - ۸ گستگی: تعیین ساختمان به وسیله از هم پاشیدگی. ازونولیز

Cleavage: determination of structure by degradation. Ozonolysis

تا کنون ما واکنش‌های افزایشی آلکنها را مورد بحث قرار داده‌ایم، در فصل بعد واکنش‌های جایگزینی آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. اما سومین نوع واکنش عمومی آلکنها واکنش گستگی است. در این نوع واکنش پیوند دوگانه کاملاً شکسته شده و مولکول آلکن به دو مولکول کوچکتر تبدیل می‌شود.

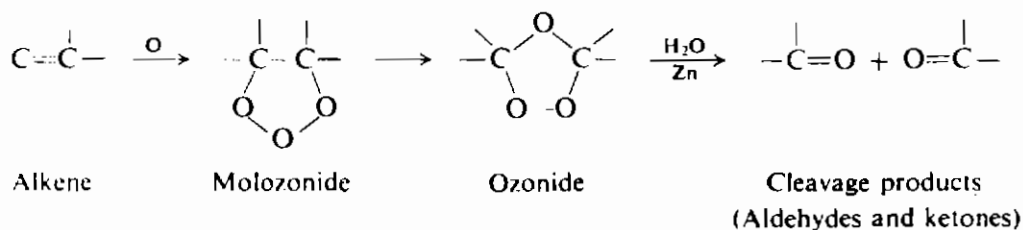


شکل ۱۴ - ۸ هیدروکسیداسیون استرئوانتخابی سیکلوپنتن

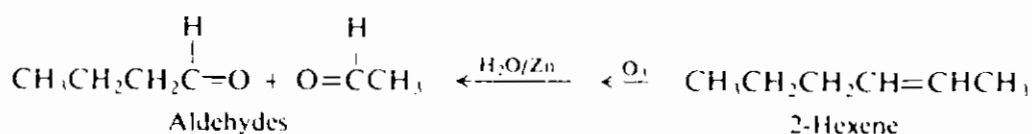
واکنشگر کلاسیک برای گسستن پیوند دوگانه کربن، ازون است، ازونولیز (گسستگی به وسیله ازون) در دو مرحله انجام می‌پذیرد؛ ابتدا افزایش ازون به پیوند دوگانه و تشکیل ازونید، و دوم هیدرولیز ازونید و ایجاد محصولات گسستگی. گاز ازون به داخل محلول آلکن در یک حلال بی‌اثر مانند کربن تتراکلرید وارد می‌شود، تبخیر حلال ازونید را به صورت یک روغن ویسکوز باقی می‌گذارد. این ترکیب ناپایدار قابل انفجار خالص نشده بلکه معمولاً "در حضور یک واکنشگر احیاکننده مستقیماً" با آب ترکیب می‌شود.

در محصولات گسستگی یک پیوند دوگانه اکسیژن با هریک از کربنهای پیوند دوگانه مشاهده می‌شود.

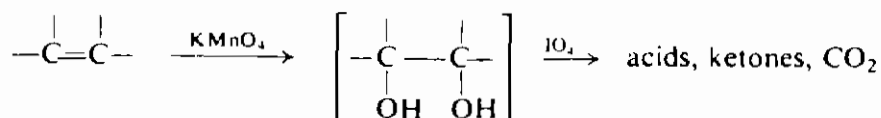
Ozonolysis



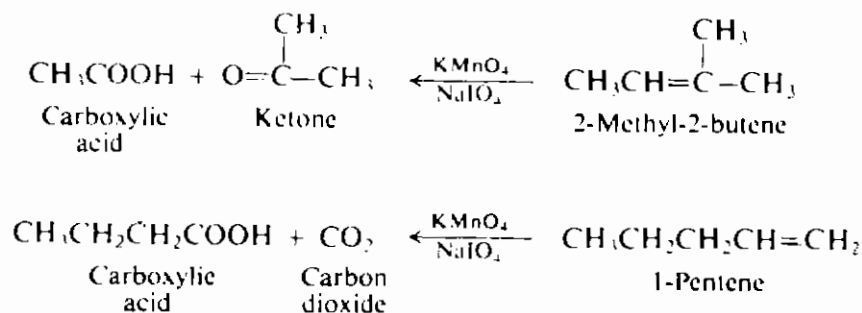
این ترکیبات که شامل گروه $C=O$ هستند آلدئید و کتون نامیده می‌شوند، در این مقطع ما فقط احتیاج داریم تا بدانیم که این ترکیبات به آسانی قابل تشخیص هستند (بخش ۱۶-۱۸). عملکرد عامل احیاء کننده که اغلب پودر روی است ممانعت از ایجاد هیدروژن پراکسید می‌کند که می‌تواند با آلدئیدها و کتونها وارد واکنش شود (آلدئیدها $RCHO$ اغلب برای سهولت در جداسازی به اسید تبدیل می‌شوند) با دانستن تعداد و آرایش اتمهای کربن در آلدئیدها یا کتونها می‌توانیم ساختمان آلکن اصلی را پیدا نمائیم. به عنوان مثال سهایزومر هگزیلین را در نظر بگیرید:



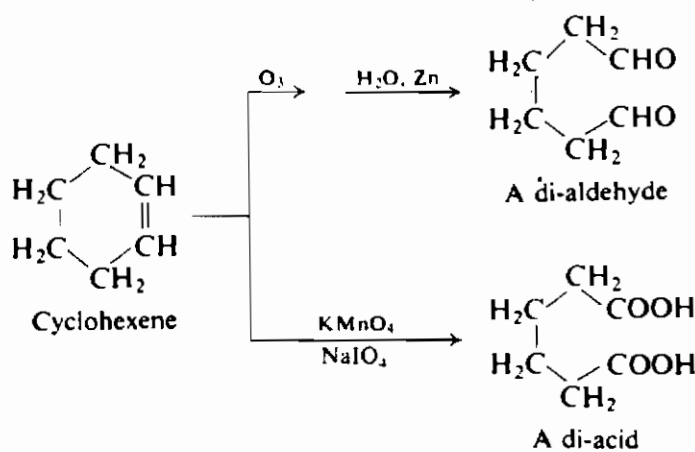
یک روش عمومی برای تعیین ساختمان یک ترکیب مجهول، از هم پاشیدگی است که معنای آن شکستن ترکیب مجهول به تعدادی از اجزاء کوچکتر که ساده تر قابل تشخیص هستند، می‌باشد. از نولیزیک نمونه معنی دار از هم پاشیدگی است. روش دیگر از هم پاشیدگی که اساساً اطلاعات مشابهی را در اختیار می‌گذارد، اکسیداسیون به وسیله سدیم پریدات (NaIO_4) در حضور مقدار کاتالیزری پرمنگنات است و در خواهیم یافت که پریدات بیشتر برای گسستن دی‌الهای ۱-۲، (بخشهای ۱۵-۱ و ۶-۲۸) به کار می‌رود. پرمنگنات پیوند دوگانه را هیدروکسیله نموده (بخش ۲۷-۸) و در نتیجه یک دی‌ال ۱-۲ حاصل می‌گردد، که خود به منگنات احیاء می‌شود. از این رو پریدات (الف) دی‌ال-۱-۲ را گسسته و (ب) منگنات را دوباره به پرمنگنات اکسید می‌نماید و واکنش ادامه پیدا می‌کند.



کربوکسیلیک اسیدها RCOOH عموماً "به جای آلدهیدها RCHO حاصل می‌شوند. یک گروه $\text{CH}_2=\text{C}$ انتهائی به CO_2 اکسید می‌شود. به‌عنوان مثال:



گسستگی سیکلوآلکنها نیز دقیقاً از همین الگو پیروی می‌کنند ولیکن ساختمان حلقوی آلکن بر روی طبیعت خاص محصولات اثر می‌گذارد. به‌عنوان مثال ازونولیز سیکلو هگزان پیوند دوگانه را به دو آلدهید با تعداد کربن کمتر نمی‌شکند، بلکه بسادگی آن را به یک ترکیب ساده ۶ کربنی دارای دو گروه آلدهیدی تبدیل می‌کند.



- مسأله ۱۹ - ۸ چه محصولاتی از شکسته شدن دایمرهای ایزوبوتیلن (بخش ۲۰-۸) مورد انتظار است (a) بوسیله ازونولیز، (b) بوسیله $\text{NaIO}_4/\text{KMnO}_4$ ؟
- مسأله ۲۰ - ۸ محصولات ازونولیز (a) سیکلوپنتن، (b) ۱-متیل سیکلوپنتن، (c) ۳-متیل سیکلوپنتن را پیش بینی نمایید.

۲۹ - تجزیه آلکنها

Analysis of alkenes

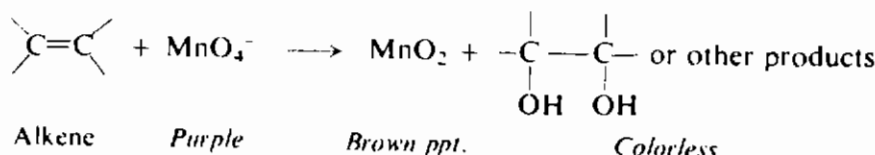
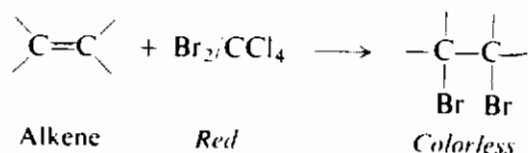
گروه عاملی یک آلکن پیوند دوگانه کربن - کربن است ، از این رو برای نسبت دادن یک ترکیب مجهول به یک آلکن باید نشان دهیم که مجهول متحمل واکنشهای خاص پیوند دوگانه کربن - کربن می شود . از آنجا که تعداد زیادی از این واکنشها وجود دارند ، ممکن است ، ابتدا تصور کنیم که این کار ساده است ولیکن اجازه دهید به مسأله از نزدیکتر نگاه کنیم .

قبل از هرچیز کدامیک از واکنشها را انتخاب می نمائیم ؟ به عنوان مثال افزایش هیدروژن برومید را و یا هیدروژناسیون را ؟ اجازه دهید خود را در یک آزمایشگاه و در حال کار با گازها ، مایعات ، جامدات ، بالن ها ، لوله های آزمایش و ظروف دیگر ، تصور کنیم . ما می توانیم هیدروژن برومید را از یک سیلندر بداخل لوله آزمایش محتوی مایع مجهول وارد کنیم ولیکن ، چه خواهیم دید ؟ چگونه می توانیم بگوئیم که آیا واکنش انجام شده یا انجام نشده است ؟ یک گاز بی رنگ بداخل مایعی بی رنگ هدایت می شود ، یک مایع بی رنگ ممکن است تشکیل شده و یا تشکیل نشود .

ما می توانیم سعی نمائیم تا ترکیب مجهول را هیدروژنه کنیم . در این جا ما ممکن است قاطعانه بگوئیم که واکنش انجام شده یا انجام نشده است ، کاهش در فشار هیدروژن انجام افزایش را نشان می دهد . این مسأله حقیقت دارد و هیدروژناسیون می تواند یک آلت تجزیه ای مفید باشد . اما برای انجام این عمل باید کاتالیزر تهیه کرد و از دستگاهی دقیق باید استفاده شود ، انجام کامل این واکنش ممکن است ساعتها به طول انجامد .

هر وقت ممکن باشد ، ما از واکنشی به عنوان تست شناسائی استفاده می نمائیم که سریع و راحت انجام شده و منجر به تغییر قابل مشاهده ای باشد . ما از تستی استفاده می کنیم که فقط چند دقیقه به طول انجامیده و فقط به چند لوله آزمایش نیاز باشد . تستی که در آن رنگی ایجاد شده یا از بین برود و در اثر انجام واکنش گازی متصاعد شده ، رسوبی ایجاد گردد و یا رسوبی حل شود .

تجربه نشان داده است که بهترین طریقه برای شناسائی یک آلکن استفاده از این خاصیت است که یک آلکن می تواند محلول برم در کربن تتراکلرید (بخش ۱۶-۸) و محلول سرد ورقیق و خنثی پرمنگنات (تست بایر بخش ۲۷-۸) را بی رنگ نماید . هر دو تست بر راحتی قابل انجام هستند ، در یکی ، رنگ قرمز ناپدید می شود و در دیگری رنگ ارغوانی ناپدید شده منگنز اکسید قهوه ای جایگزین آن می شود .



با تضمین این‌که بهترین تست را برای شناسایی آلکنها انتخاب نموده‌ایم، اجازه دهید سوال دیگری را مطرح کنیم. برم در کربن تتراکلرید را به یک ترکیب آلی مجهول اضافه می‌کنیم و فرض می‌کنیم که رنگ قرمز ناپدید می‌شود. این مطلب چه چیز را به ما می‌گوید؟ فقط می‌گوید ترکیب مجهول ما ترکیبی است که با برم وارد واکنش می‌شود. این ترکیب ممکن است یک آلکن باشد. ولیکن این تنها کافی نیست که بدانیم نوع خاصی از یک ترکیب با یک واکنشگر خاص وارد واکنش می‌شود، همچنین بایستی بدانیم که چه نوع دیگری از ترکیبات با این واکنشگر وارد واکنش می‌شوند. در این حالت ترکیب مجهول ممکن است یک آلکین باشد (یا ممکن است هر ترکیبی که با برم واکنش جایگزینی را سریعاً انجام می‌دهد باشد، بهرحال در این حالت هیدروژن برومید متصاعد شده و می‌توان وجود آن را با ابری که از فوت کردن بالای لوله آزمایش ایجاد می‌شود پی‌جوی نمود).

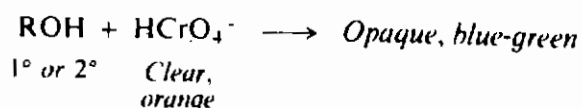
به همین طریق بی‌رنگ نمودن پرمنگنات قطعاً ثابت نمی‌کند که ترکیب مجهول یک آلکن است و فقط می‌گوید که ترکیب شامل گروه عاملی است که به وسیله پرمنگنات اکسید می‌شود. ترکیب مجهول ممکن است یک آلکن باشد، نیز می‌تواند یک آلکین، یک آلدهید و هر ترکیبی که به سادگی اکسید می‌شود باشد. ترکیب مجهول حتی می‌تواند ترکیبی باشد که با ناخالصی که قابل اکسید شدن است، آلوده شده باشد. به عنوان مثال الکلها در این شرایط اکسید نمی‌شوند ولیکن ناخالصیهایی با آنها معمولاً همراه است که اکسید می‌شوند. ما می‌توانیم معمولاً این مورد را به این صورت رد کنیم که بیشتر از یک یا دو قطره معرف بی‌رنگ شود.

بخودی خود، یک تست شناسایی بندرت ثابت می‌کند که ترکیب مجهول یک نوع ترکیب خاصی است. یک تست ممکن است تعداد احتمالات را محدود نماید ولیکن تصمیم نهایی را باید بر اساس تستهای اضافی گرفت. یا به عکس اگر احتمالات خاصی قبلاً حذف شده‌اند یک تست منفرد ممکن است اجازه انتخاب نهایی را بدهد. از این رو، تست برم یا پرمنگنات می‌تواند اجازه اختلاف یک آلکن از یک آلکان یا یک آلکن از یک آلکیل هالید یا یک آلکن از یک الکل را بدهد.

تست های به کار گرفته شده برای شناسایی آلکنها به قرار زیرند : (الف) بی رنگ کردن برم در کربن تتراکلرید بدون متصاعد شدن HBr ، این تست همچنین به وسیله آلکینها نیز جواب می دهد ، (ب) بی رنگ شدن محلول سرد و رقیق و خنثی پرمنگنات (تست بایر) ، این تست همچنین برای آلکینها و آلدهیدها نیز جواب می دهد . حلالیت آلکنها در اسید سولفوریک سرد و غلیظ نیز می تواند مفید باشد .

این تست همچنین برای تعداد زیادی از ترکیبات ، از جمله ترکیبات حاوی اکسیژن (آنها نمکهای اکسونیوم محلول ایجاد می نمایند) و ترکیباتی را که براحتی سولفونه می شوند (بخشهای ۱۲-۱۶ و ۱۲-۲۴) نیز جواب می دهد . آلکانها یا آلکیل هالیدها در اسید سولفوریک سرد و غلیظ محلول نیستند .

(یک سیکلو پروپان به سادگی در اسید سولفوریک محلول است ولیکن با پرمنگنات اکسید نمی شود) . از میان ترکیباتی که ما تا کنون مورد بررسی قرار داده ایم ، الکلها نیز در اسید سولفوریک اسید حل می شوند ، بهر حال الکلها را می توان از آلکنها با توجه به این حقیقت که به تستهای برم در کربن تتراکلرید و تست بایر جواب منفی می دهند باز شناخت ، به شرط آنکه آزمایشات به علت وجود ناخالصیها همراه کننده نباشند . الکلهای نوع اول و دوم به وسیله انیدرید کرومیک ، CrO_3 ، در اسید سولفوریک مائی اکسید می شوند ؛ در طول ۲ دقیقه رنگ نارنجی روشن محلول به رنگ تیره آبی متمایل به سبز تبدیل می شود .



الکلهای نوع سوم و آلکنها به این تست جواب نمی دهند .

مسئله ۲۱-۸ تستهای شیمیایی ساده ای که قادرند (اگر وجود داشته باشند) (a) یک الکل را از یک آلکان ، (b) یک آلکن را از یک آلکیل هالید ، (c) یک آلکن را از الکل نوع دوم ، (d) یک آلکن ، یک آلکان ، یک آلکیل هالید و یک الکل نوع دوم را از هم متمایز نمایند را تشریح نمایید . دقیقاً شرح دهید که چه می کنید و چه می بینید .

مسئله ۲۲-۸ به فرض اینکه در انتخاب خود محدود به آلکان ، آلکن ، آلکیل هالید الکل نوع سوم و الکل نوع دوم باشید ، ترکیبات A ، B ، C ، D و E را بر اساس اطلاعات زیر شناسایی کنید :

تجزیه کیفی

CrO ₃	KMnO ₄	Br ₂ /CCl ₄	H ₂ SO ₄	عنصری	ترکیب
-	-	-	نامحلول	----	A
+	-	-	محلول	----	B
-	-	-	نامحلول	Cl	C
-	+	+	محلول	----	D
-	-	-	محلول	----	E

هنگامی که ترکیبی مجهول به عنوان یک آلکن شناسایی شد ممکن است از آلکنهایایی باشد که قبلاً گزارش شده است، در این صورت می‌توان آن را برپایه خواص فیزیکی‌اش، از قبیل طیف مادون قرمز یا وزن مولکولی شناسایی نمود. بهترین راه اثبات ساختمان یک ترکیب جدید استفاده از هم پاشیدگی است. به عنوان مثال گسستگی به وسیله ازون یا پرییدات و پرمنگنات و متعاقب آن شناسایی اجزاء تشکیل شده (بخش ۲۸-۸).

سیکلوآلکنها به همان طریق آلکنهای باز زنجیر شناسایی می‌شوند. از روی فرمول مولکولی و محصولات از هم پاشیدگی می‌توان فهمید که با ترکیبات حلقوی سروکار داریم (بخش ۲۸-۸). به عنوان مثال، جذب فقط یک مول هیدروژن نشان می‌دهد که سیکلو هگزن فقط شامل یک پیوند دوگانه کربن - کربن است. بهر حال فرمول مولکولی C₆H₁₀ است که در مورد یک ترکیب باز زنجیر متعلق به دو پیوند دوگانه کربن - کربن (یا یک پیوند سه‌گانه) می‌باشد. فقط یک ساختمان حلقوی با این حقایق منطبق است.

(تجزیه طیفی آلکنها در فصل ۱۷ و بخصوص در بخش ۵ - ۷ مورد بحث قرار خواهد گرفت).

مسأله ۲۳ - ۸ تست‌های شیمیایی ساده‌ای را پیشنهاد کنید (اگر وجود داشته باشند) قادر به متمایز کردن ترکیبات زیر از هم باشند.

(a) ۲- برمواتانول و ۲،۱- دی برمواتان،

(b) ۴- کلرو-۱- بوتن و n- بوتیل کلرید،

(c) سیکلو هگزن و سیکلو هگزانول،

(d) ۱- کلرو-۲- متیل-۲- پروپانول و ۲،۱- دی کلرو-۲- متیل پروپان.

دقیقاً بنویسید که چه می‌کنید و چه می‌بینید.

مسائل

۱ - ساختمان و نام محصولات (اگر وجود داشته باشند) مورد انتظار از واکنش ایزو- بوتیلن را با ترکیبات زیر مشخص کنید:

(a) H_2, Ni	(g) HI	(m) $H_2SO_4 \rightarrow C_8H_{16}$
(b) Cl_2	(h) HI (peroxides)	(n) isobutane + HF
(c) Br_2	(i) H_2SO_4	(o) cold alkaline $KMnO_4$
(d) I_2	(j) H_2O, H^+	(p) hot $KMnO_4$
(e) HBr	(k) Br_2, H_2O	(q) HCO_2OH
(f) HBr (peroxides)	(l) $Br_2 + NaCl(aq)$	(r) O_3 ; then Zn, H_2O

۲ - کدام آلکن از هر زوج از ترکیبات زیر در مقابل H_2SO_4 واکنش پذیرتر می‌باشد؟

(a) اتیلن یا پروپیلن (e) وینیل کلرید یا ۱،۲-دی‌کلرواتن

(b) اتیلن یا وینیل برومید (f) ۱-پنتن یا ۲-متیل-۱-بوتن

(c) پروپیلن یا ۲-بوتن (g) اتیلن یا $CH_2=CHCOOH$

(d) ۲-بوتن یا ایزوبوتیلن (h) پروپیلن یا ۳،۳،۳-تری‌فلوئورو پروپن

۳ - ساختمان و نام محصولات اصلی مورد انتظار از افزایش HI را به ترکیبات زیر مشخص کنید.

(a) ۲-بوتن (e) ۳-متیل-۱-بوتن (۲ محصول)

(b) ۲-پنتن (f) وینیل برومید

(c) ۲-متیل-۱-بوتن (g) ۳،۲-دی‌متیل-۱-بوتن

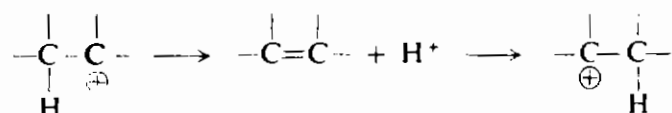
(d) ۲-متیل-۲-بوتن (h) ۴،۲،۲-تری‌متیل-۲-پنتن

۴ - این واقعیت را که افزایش $CBrCl_3$ در حضور پراکسیدها به ۲-اتیل-۱-هگزن سریعتر از ۱-اکتن صورت می‌گیرد، توجیه کنید.

۵ - (a) در محلول متیل الکل (CH_3OH)، افزایش برم به اتیلن نه تنها تولید اتیلن برومید می‌کند بلکه $Br-CH_2CH_2-OCH_3$ نیز تولید می‌کند. چگونه این موضوع را توجیه می‌کنید؟ معادلات مربوط به کلیه مراحل آنرا بنویسید. (b) محصولات تشکیل شده از پروپیلن را در همین شرایط پیش‌بینی کنید. (c) محصولات حاصل از سیس-۲-بوتن را در همین شرایط پیش‌بینی کنید.

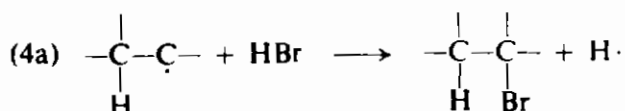
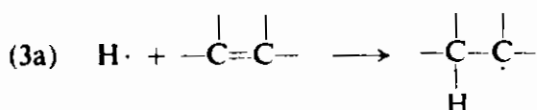
۶ - به عنوان روشی دیگر برای انتقال ۱،۲-هیدرید که در بخش ۲۶-۶ توضیح داده شد، ممکن است پیشنهاد کرد - با توجه به واکنش‌هایی که در این فصل مطالعه کرده‌ایم - که

کربوکاتیونها با یک مکانیسم دومرحله‌ای نوآرایی می‌کنند، که شامل تشکیل واسطه از یک آلکن می‌باشد:



وقتی (به‌توسط واکنشی که هنوز به آن اشاره نکرده‌ایم) کاتیون ایزوبوتیل در D_2O که شامل D_3O^+ می‌باشد تولید شد، بوتیل الکل نوع سومی ایجاد شد که شامل دوتریم متصل به کربن نبود. چگونه این آزمایش ما را مجاز می‌سازد تا مکانیسم دومرحله‌ای را رد کنیم؟

۷- در بخش ۲۲-۸ یک مکانیسم برای افزایش رادیکال آزاد هیدروژن برومید ارائه شد. همتراز با شواهدی که در آنجا داده شد، مکانیسم زیر می‌باشد،



then (3a), (4a), (3a), (4a), etc.

(a) در مراحل (2a) و (4a) یک رادیکال آلکیل بجای هیدروژن یک‌برم از هیدروژن برومید جدا می‌سازد، براساس انرژیهای تفکیک جور پیوند (جدول ۲-۱ صفحه ۲۸) آیا این مکانیسم کم و بیش شبیه به (۲) تا (۴) در بخش ۲۲-۸ است؟ توضیح دهید.

(b) مطالعه ESR (بخش ۲۲-۸) نشان داد که رادیکال آزاد واسطه حاصل از یک آلکن یکسان است خواه HBr یا DBr (دوتریم برومید) به پیوند دوگانه اضافه شود. توضیح دهید چگونه این شواهد انتخاب صحیح بین مکانیسم (a) - ۴ و مکانیسم (۴) - (۲) را مجاز می‌سازد؟

۸- (a) کلیه مراحل افزایش رادیکالی - آزاد HBr را به پروپیل بنویسید. (b) کلیه مراحل مربوط به افزایش رادیکالی - آزاد HCl را به پروپیل بنویسید.

(c) ΔH هر واکنش را در (a) و (b) دسته‌بندی کنید. انرژیهای تفکیک پیوند جور را به صورت زیر در نظر بگیرید: پیوند π ، ۶۸ کیلو کالری $\text{R}-\text{Br}$ نوع اول ۶۹ کیلو کالری، $\text{R}-\text{Cl}$ نوع اول، ۸۲ کیلو کالری، $\text{R}-\text{H}$ نوع دوم، ۹۵ کیلو کالری.

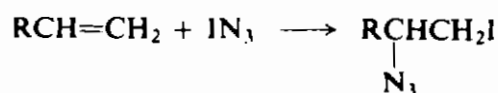
(d) دلیل بیاورید که چرا اثر پراکسید برای HBr مشاهده می‌شود ولی برای HCl دیده نمی‌شود .

۹ - وقتی ایزوبوتیلن و کلر در تاریکی و در صفر درجه در غیاب پراکسیدها وارد واکنش شوند محصول اصلی محصول افزایشی نیست بلکه متالیل کلرید (۳- کلرو-۲- متیل-۱- پروپن) می‌باشد . عبور اکسیژن از مخلوط واکنش هیچ تغییری به بار نمی‌آورد . این واکنش با ایزوبوتیلن مارکدار (۱- ^{14}C -۲- متیل-۱- پروپن، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$) انجام شد و متالیل کلرید موجود جمع‌آوری شده ، خالص سازی گردید و در معرض ازونولیز قرار گرفت . فرمالدهید ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) و کلرواستن ($\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$) به دست آمد : تمام (۹۷% یا بیشتر) رادیو اکتیویته در کلرواستن حضور داشت .

(a) ساختمان متالیل کلرید حاصل به انضمام محل ایزوتوپ را مشخص کنید. (b) با توجه به این شواهد ، آیا واکنش یونی یا رادیکال - آزاد می‌باشد؟ (c) با استفاده از مراحل که با آنها آشنایی دارید ، مکانیسمی را پیشنهاد کنید که تشکیل این محصول را توجیه کند . (d) آیا می‌توانید دلیلی بیاورید که چرا ایزوبوتیلن این واکنش خاص را بهتر از ۱- یا ۲- بوتن انجام می‌دهد؟ (e) تحت همین شرایط ، و در حضور اکسیژن ، ۳، ۳- دی- متیل-۱- بوتن بیشتر محصول افزایشی می‌دهد ، ولی همچنین مقدار کمی از ۴- کلرو- ۳، ۲- دی- متیل-۱- بوتن نیز ایجاد می‌شود . با توجه به جواب (c) چگونه تشکیل این مقدار اندک محصول را توجیه می‌کنید؟

۱۰ - چنانچه آلایل برومید یا برم و آب واکنش دهد ، برعکس پروپیلن ، که الکل نوع دوم ، $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Br}$ را می‌دهد ، به طور عمده تولید (۸۰%) الکل نوع اول $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$ می‌کند. با توجه به بحث بخش ۱۹-۸ ، آیا می‌توانید این اختلاف در جهت‌گیری را توجیه کنید؟

۱۱ - (a) آلفرد هاسنر (در دانشگاه کلرادو) دریافت که ید آزید ، IN_3 ، طبق جهت‌گیری نشان داده شده و با استرئوویژگی کامل (آنتی) به ۲- بوتن‌ها اضافه می‌شود .



مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد کنید .

(b) در حلالهای قطبی نظیر نیترومتان ، BrN_3 با جهت‌گیری و استرئوویژگی IN_3 اضافه می‌شود . در حلالهای غیرقطبی نظیر n -پنتن ، جهت‌گیری برعکس می‌شود و افزایش استرئوویژه نیست . در حلالهای با قطبیت متوسط مثل متیل کلرید ، مخلوطی از محصولات

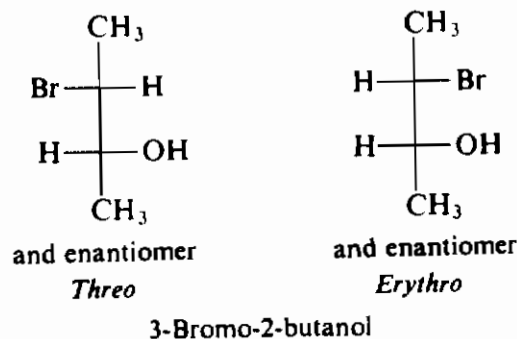
ایجاد می‌شود، نور یا پراکسیدها تشکیل $RCHBrCH_2N_3$ را ترجیح می‌دهند، اکسیژن تشکیل، $RCH(N_3)CH_2Br$ را ارجح می‌داند. این مشاهدات را کاملاً توجیه کنید. ۱۲- هریک از واکنشهای زیر انجام شده و محصولات آنها با تقطیر، تبلور مجدد، یا کروماتوگرافی جداسازی گردیده‌اند. بگویید در هر واکنش چند جزء جمع‌آوری می‌شود؟ فرمول استرئوشیمیایی ترکیب یا ترکیباتی را که هر جزء را می‌سازند رسم کنید. بگویید که هر جزء جمع‌آوری شده فعال نوری یا غیرفعال نوری است.

- (a) (R) -3-hydroxycyclohexene + $KMnO_4 \rightarrow C_6H_{12}O_3$
 (b) (R) -3-hydroxycyclohexene + $HCO_2OH \rightarrow C_6H_{12}O_3$
 (c) *trans*-2-pentene + D_2 (Wilkinson's catalyst) $\rightarrow C_5H_{10}D_2$
 (d) racemic 4-methylcyclohexene + Br_2/CCl_4
 (e) (S) - $HOCH_2CHOHCH=CH_2$ + $KMnO_4 \rightarrow C_4H_{10}O_4$
 (f) (R) -3-methyl-2-ethyl-1-pentene + $H_2/Ni \rightarrow C_8H_{18}$

۱۳ - (a) هیدراسیون ۲-متیل-۱-بوتن یا ۲-متیل-۲-بوتن تولید یک نوع الکل می‌کنند. این الکل چیست؟ کلیه مراحل این واکنشها را نشان دهید و جواب خود را توجیه کنید.

(b) هریک از این آلکنها به‌طور جداگانه با HNO_3 مایی وارد واکنش شدند. وقتی هیدراسیون به‌نیمه رسید، واکنش متوقف شد و آلکن مصرف‌نشده جمع‌آوری گردید. در هر مورد فقط آلکن اصلی جمع‌آوری شد و هیچ‌یک از ایزومرهایش وجود نداشتند. چگونه این یافته را توجیه می‌کنید؟ اهمیت اصلی آن در مکانیسم افزایش الکتروفیلی چیست؟

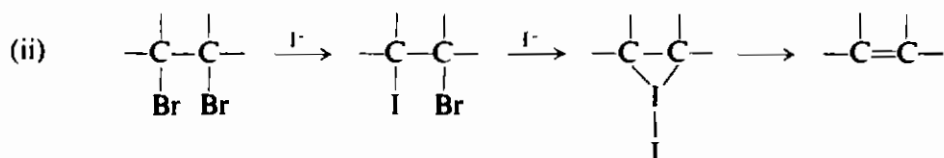
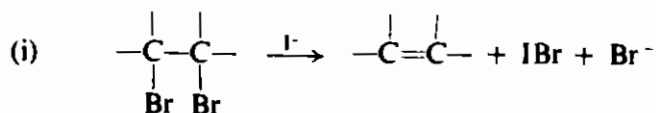
۱۴ - (a) ترئو-۳-برومو-۲-بوتانول در واکنش با HBr تبدیل به ۲،۳-دی‌برومو بوتان راسمیک می‌شود، و اریترئو-۳-برومو-۲-بوتانول تبدیل به مزو-۲،۳-دی‌برومو بوتان می‌شود. استرئوشیمی این واکنش چیست؟ آیا این واکنش با وارونگی یا ابقاء کنفیگوراسیون انجام می‌شود؟



(b) وقتی ترئو-۳-برومو-۲-بوتانول فعال نوری با HBr واکنش دهد ، ۲ ، ۳-دی برومو بوتان را سمیک بدست می آید . استرئوشیمی واکنش چیست ؟ آیا می توانید مکانیسمی را برای توجیه این استرئوشیمی ارائه کنید ؟

(c) این مشاهدات که در سال ۱۹۳۹ به توسط سائول وینشتاین (صفحه ۳۵۴) و هوارد جی بوکاس (از انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا) گزارش شد ، اولین مثال از بسیاری از مثالهای مربوط به "اثرات گروه مجاور" می باشد . آیا این عبارت شما را در جواب به سؤال (b) یاری می کند ؟

(d) هم سیس- و هم ترانس-۲-برومو سیکلو هگزانول در واکنش با HBr مایی ، به یک محصول تبدیل می شوند . با توجه به (b) ، این محصول چه می باشد ؟
۱۵- (a) پیشنهاد گردیده که تبدیل دی هالیدهای مجاور به آلکن ها در اثر واکنش یون یدید می تواند یا با مکانیسم یک مرحله ای (i) و یا مکانیسم سه مرحله ای (ii) انجام شود .



جزئیات هر مرحله از هر مکانیسم و خصوصاً " استرئوشیمی مورد انتظار را نشان دهید .

(b) مشاهدات استرئوشیمیایی زیر صورت گرفته است :

بر اساس استرئوشیمی مشاهده شده ، کدام مکانیسم احتمال زیادتری برای هر هالید دارد ؟ توضیح دهید . چگونه اختلاف در رفتار بین هالیدها را توجیه می کنید ؟

(c) وقتی ۱-بروموسیکلو هگزن (برم معمولی) با Br₂ رادیواکتیو وارد واکنش شود و تری برومید حاصل با یون ید واکنش دهد ، ۱-برومو سیکلو هگزن بدست می آید که شامل کمتر از ۳/۵% برم رادیواکتیو است . توضیح دهید .

۱۶- ۲،۱-دی برومو-۲،۱-دی فنیل اتان را سمیک در واکنش با باز آروماتییک پیریدین (بخش ۱۱-۳۵) از دست داده و تولید ترانس-۲،۱-دی فنیل اتن می کند . برعکس ، دی برومید مزو ، Br₂ از دست داده و تولید ترانس-۲،۱-دی فنیل اتن می کند . (a) مکانیسمی را برای واکنش هر استرئو ایزومر پیشنهاد کنید . (b) چگونه اختلاف در رفتار آنها را توجیه می کنید ؟

۱۷ - ساختمان آلکنی را که در اثر ازنولیز ایجاد می‌شود مشخص کنید .

(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ and HCHO

(b) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO}$ and CH_3CHO
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

(c) Only $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

(d) CH_3CHO and HCHO and $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$

(e) Only $\text{OHC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHO}$

(f) What would each of these alkenes yield upon cleavage by $\text{NaIO}_4/\text{KMnO}_4$?

۱۸ - برای تشخیص ترکیبات زیر تستهای شیمیایی ساده‌ای را بیان کنید .

(a) سیکلو پنتان و سیکلو پنتن

(b) ۲ - هگزن و ترسیو - بوتیل برومید

(c) ۲ - کلروپنتان و n - هپتان

(d) ترسیو - فنیل الکل و ۲، ۲ - دی متیل هگزان

(e) n - پروپیل الکل و آلیل الکل

(f) بوتیل الکل نوع دوم و n - هپتان

(g) ۱ - اکتن و n - پنتیل الکل

(h) ترسیو - بوتیل الکل ، ترسیو - بوتیل کلرید و ۲ - هگزن

(i) ۲ - کلرو اتانول ، ۲، ۱ - دی کلرو اتان ، و ۲، ۱ - اتان دی‌ال

(j) سیکلو هگزانول ، سیکلو هگزان ، سیکلو هگزن ، و برمو سیکلو هگزان

۱۹ - با شروع از الکل‌های چهارکربنه یا کمتر، کلیه مراحل سنتز ممکن هر یک از ترکیبات

زیر را بنویسید :

(a) ۱ - برومو - ۲ - متیل - ۲ - پروپانول

(a) ۲، ۱ - دی کلرو پروپان

(e) ۴، ۲ - دی متیل - ۳، ۲ - پنتان دی‌ال

(b) ۲، ۱ - دی کلرو بوتان

(c) ۲، ۱ - پروپان دی‌ال

۲۰ - ساختمان آلکن ، واکنشگرها و شرایط لازم برای تبدیل به محصولات زیر بنویسید :

(a) ترسیو - بوتیل الکل

(b) ایزوپروپیل یدید

(c) ایزوبوتیل برومید

(d) ۱ - کلرو - ۲ - متیل - ۲ - بوتانول

(e) ۲ - متیل پنتان

(f) پنتان دی اوئیک اسید ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)

- (g) سیس-۱، ۲-سیکلو هگزان دیال
- (h) ترانس-۲-متیل-۱، ۲-سیکلو پنتان دیال
- (i) ترانس-۲-کلرو سیکلو پنتانول
- (j) بوتان-۲، ۳- d_2 ($CH_3CHDCHDCH_3$)
- (k) اریتر-۲، ۳-دی کلرو پنتان
- (l) مزو-۳، ۴-هگزان دیال
- (m) مزو-۳، ۴-هگزان دیال (از یک آلکن مختلف)
- (n) ترئو-۳-برومو-۲-بوتانول
- (o) دی ایزوپروپیل-۱، ۱-دی کلرو سیکلو پروپان
- (p) بی سیکلو (۰.۱.۳) هگزان

مزدوج شدن و رزونانس

دی‌ان‌ها

۱-۹ پیوند دوگانه کربن - کربن به عنوان یک استخلاف

The carbon-carbon double bond as a substituent

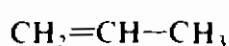
در فصل گذشته مطالعه خود را درباره شیمی پیوند دوگانه کربن - کربن آغاز نمودیم. دیدیم که پیوند دوگانه - کربن به عنوان موضعی در مولکول آلکن است که واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی و یا رادیکال آزاد می‌تواند در آنجا بوقوع پیوندد. اما این فقط بخشی از ماجراست. پیوند دوگانه کربن - کربن علاوه بر فراهم آوردن موضعی جهت افزایش، تاثیر قوی خود را بر بعضی از واکنش‌هایی که در قسمت‌های دیگر مولکول آلکن ممکن است اتفاق بیافتد، اعمال می‌نماید. اگرچه در پیوند دوگانه تغییر دائمی بوجود نمی‌آید، ولی این پیوند نقشی مهم و اساسی را در تعیین مسیر واکنش ایفاء می‌کند. در این فصل این قسمت از شیمی آلکن را مورد بررسی قرار می‌دهیم، یعنی پیوند دوگانه کربن - کربن را نه به عنوان یک گروه عاملی بلکه به عنوان یک استخلاف در نظر می‌گیریم. تا کتون ما در باره چندین خانواده از ترکیبات آلی مانند آلکان‌ها، آلکیل هالیدها (و ترکیبات وابسته) و الکل‌ها و آلکن‌ها بحث نموده‌ایم. برخی از خواص شیمیایی که در رابطه با گروه‌های عاملی هریک از این خانواده‌ها هستند، مانند C-H آلکان‌ها، X-آلکیل هالیدها و OH-الکل‌ها و پیوند دوگانه کربن - کربن آلکن‌ها را دیده‌ایم. این بررسی ما را به سوی تعدادی از واکنش‌های آلی هم هدایت نموده است. این واکنش‌ها شامل واکنش‌های جایگزینی رادیکال آزاد، جایگزینی نوکلئوفیلی، حذفی و افزایشی می‌باشد. قبلاً درباره اثراتی که گروه‌های استخلافی و عمدتاً "گروه‌های آلکیل، بر روی این واکنش‌ها اعمال می‌کنند صحبت کرده‌ایم. این اثرات عبارت بودند از: اثرات قطبی و اثرات فضایی آنها (آنچه که تا کتون مشخص نگردیده است) بر روی پایداری رادیکال‌های آزاد و آلکن‌ها. ما همچنین به اثرات القایی هالوژن‌ها توجه کرده‌ایم.

در این فصل مادر باره هر یک از این خانواده‌های ترکیبات و انواع واکنش‌های آنها بحث خواهیم نمود، و توجه خود را به تاثیرات ناشی از یک نوع استخلاف کاملاً متفاوت یعنی پیوند دوگانه معطوف خواهیم داشت. در این فصل در خواهیم یافت که پیوند دوگانه در مقایسه با یک گروه آلکیل اثر خود را به نحو دیگری اعمال می‌کند و در نتیجه تاثیرات آن در مقام مقایسه با گروه‌های آلکیل قوی‌تر خواهد بود. بیشتر این اثرات ناشی از یک طرح ساختمانی خاص می‌باشد که ما آن را مزدوج شدن می‌نامیم. موقعیت اربیتال π در پیوند دوگانه چنان است که می‌تواند. با سایر اربیتال‌های مربوط به مولکول همپوشانی کند. همچنین به منظور تکمیل بحث مزدوج شدن ما یک نظریه ساختمانی بنام رزونانس را هم مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۲-۹ هالوژناسیون رادیکال آزاد آلکن‌ها: جایگزینی در برابر افزایش

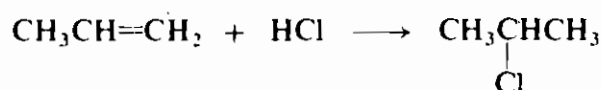
Free-radical halogenation of alkenes: substitution vs. addition

حال توجه خود را به ساختمان یک آلکن ساده یعنی پروپیلن معطوف می‌داریم. این مولکول دارای یک پیوند دوگانه کربن-کربن است که در آن واکنش‌های افزایشی که خاص اتیلن است بوقوع می‌پیوندد. برای مثال، پروپیلن



پروپیلن

با هیدروژن کلرید محتمل یک واکنش افزایشی الکتروفیلی می‌شود و با هیدروژن برومید در حضور پراکسیدها محتمل یک واکنش افزایشی رادیکال آزاد می‌شود.

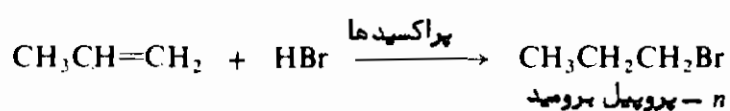


ایزوپروپیل کلرید

تنها محصول

ساده‌تر از

اتیلن



n -پروپیل برومید

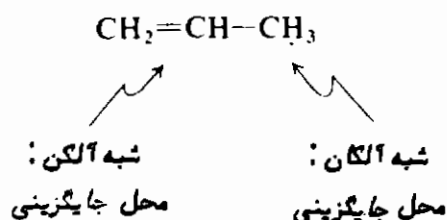
تنها محصول

ساده‌تر از

اتیلن

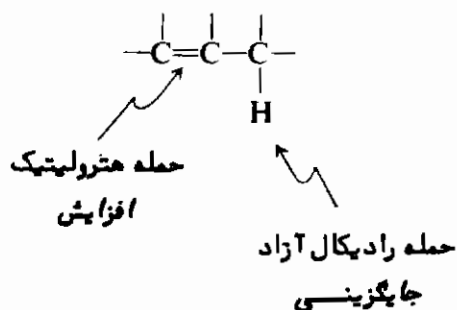
و اما پروپیلن دارای یک گروه متیل است و همین گروه واکنش‌هایی را که بر روی پیوند دوگانه بوقوع می‌پیوندد تحت تاثیر خود قرار می‌دهد. به خاطر وجود گروه متیل، واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی در مقام مقایسه با اتیلن که فاقد گروه متیل است، خیلی سریعتر بوقوع می‌پیوندد و منحصرًا "تولید ایزوپروپیل کلرید می‌کند". بنابراین این گروه متیل به‌عنوان یک استخلاف، واکنش‌پذیری پیوند دوگانه را تحت تاثیر قرار می‌دهد و جهت‌گیری حمله را تعیین می‌کند.

اکنون جهت بحث را تغییر داده و گروه متیل را نه به‌عنوان یک استخلاف، بلکه به‌عنوان محلی برای انجام واکنش مورد بررسی قرار می‌دهیم. انتظار چه نوع واکنشی بر روی گروه متیل می‌رود؟ گروه متیل دارای یک ساختمان شبه آلکن است و بنابراین منطقی است که ما انتظار داشته باشیم واکنش‌هایی مشابه با آلکن‌ها، مثلاً "واکنش‌های جایگزینی رادیکال آزاد یک هالوژن را انجام دهد".

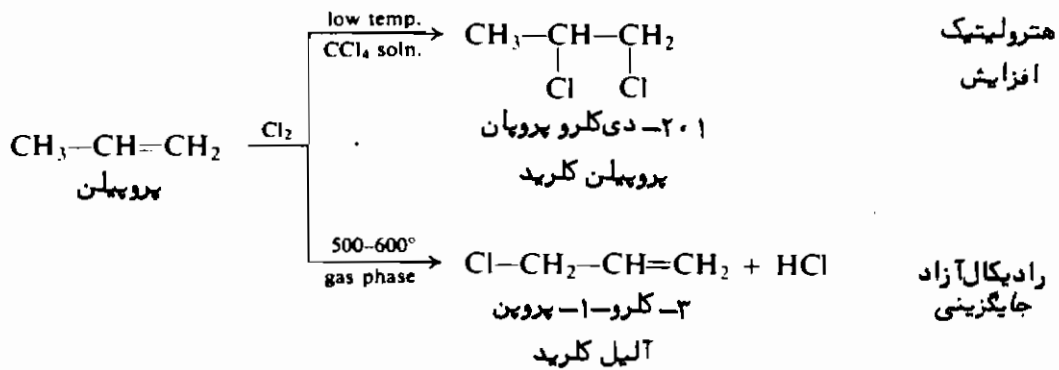


حال واکنش پروپیلن با هالوژن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. مولکول پروپیلن دارای ۲ محل برای حمله هالوژن می‌باشد که یکی گروه متیل و دیگری پیوند دوگانه است. آیا می‌توانیم جمله‌ها را به یکی از این مواضع هدایت کنیم؟ با انتخاب شرایط مناسبی برای واکنش، جواب ما مثبت خواهد بود.

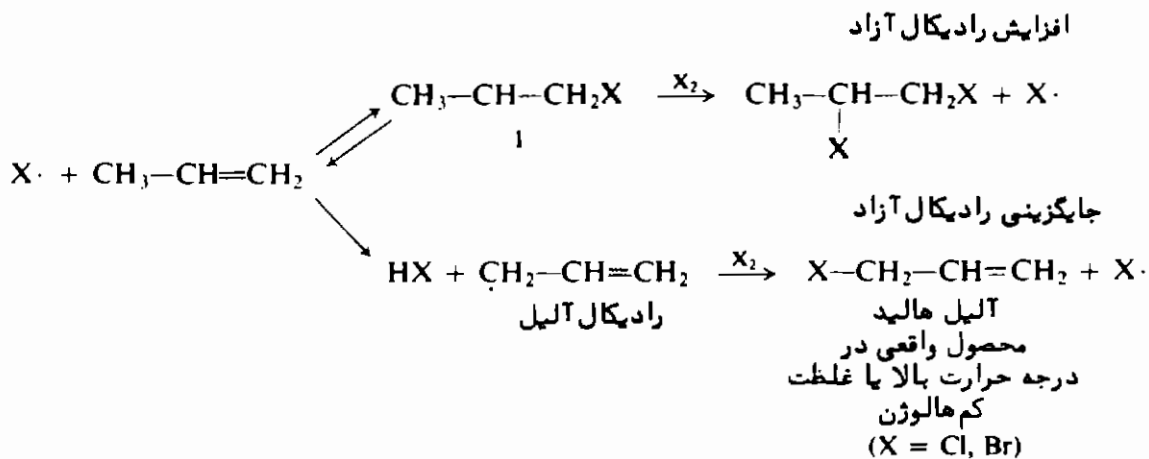
می‌دانیم که آلکن‌ها با هالوژن‌ها در درجه حرارت بالا یا تحت اثر نور ماوراء بنفش و معمولاً در فاز گازی، متحمل واکنش جایگزینی می‌شوند، یعنی شرایطی که برای تشکیل رادیکال آزاد مناسب هستند. می‌دانیم که آلکن‌ها در حرارت پایین و در غیاب نور و عمدتاً در فاز مایع واکنش‌های افزایشی با هالوژن‌ها می‌دهند، یعنی شرایطی که مناسب واکنش‌های هترولیتیک هستند، یا حداقل به تشکیل رادیکال آزاد کمک نمی‌کنند.



اگر منظور ما هدایت حمله هالوژن به قسمت آلکیلی مولکول آلکن باشد، شرایطی را انتخاب می‌کنیم که به نفع واکنش رادیکال آزاد بوده ولی مساعد برای واکنش هترولیتیک نباشد. شیمی‌دانهای کمپانی توسعه شل دریافتند که در دمای ۶۰۰ - ۵۰۰ درجه، مخلوط گازهای پروپیلن و کلر عمدتاً "محصول استخلافی ۳-کلرو-۱-پروپن را که به آلایل کلرید- (آلیل = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) معروف است می‌دهد. برن نیز به‌نحو مشابهی عمل می‌کند.



با توجه به بخش‌های ۲۲-۸ و ۲۳-۸ ممکن است تعجب کنیم که چرا اتم هالوژن به پیوند دوگانه اضافه نمی‌شود. و در عوض یک اتم هیدروژن جدا می‌کند. اچ. سی. براون (از دانشگاه پوردو) پیشنهاد کرده است که اتم هالوژن به پیوند دوگانه اضافه می‌شود، ولی در درجه حرارت‌های بالا، قبل از این که مرحله دوم افزایش رادیکال آزاد انجام شود از آن جدا می‌شود.

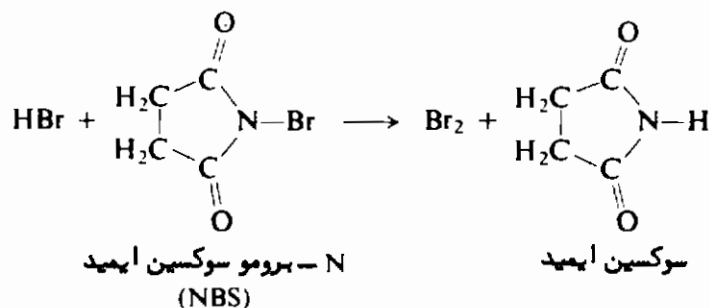


هم‌راستا با توضیح براون این یافته است که می‌توان بجای درجه حرارت زیاد از غلظت کم هالوژن استفاده کرد تا واکنش جایگزینی برواکنش افزودنی (رادیکال آزاد) ارجحیت یابد. افزایش اتم هالوژن رادیکال I را می‌دهد، که اگر درجه حرارت بالا باشد و یا فوراً نتواند برای کامل شدن واکنش افزودنی با یک مولکول هالوژن برخورد کند از بین می‌رود (برای تولید

مجدد ماده اولیه). از سوی دیگر وقتی رادیکال آلیل تشکیل شد، چاره‌ای ندارد جز اینکه، در انتظار مولکول هالوژن بماند، آنهم در هر درجه حرارتی و هرچند که غلظت هالوژن هم پایین باشد.

مسأله ۱-۹ (a) رادیکال آلیل چه عملی را باید صورت دهد تا به ماده اولیه برگردد. (b) با استفاده از انرژی‌های تفکیک پیوند، حداقل انرژی فعالیت را برای این واکنش محاسبه نمایید.

ترکیب N-برموکسین ایمید (NBS) واکنشگری است که برای منظور خاص برمه کردن آلکن‌ها در موقعیت آلیلی به‌کار می‌رود. NBS عاملی است که فقط برم را در غلظت کم وثابت فراهم می‌سازد. هر مولکول HBr که از هالوژناسیون تشکیل شود، NBS آن را به مولکول Br₂ تبدیل می‌کند.



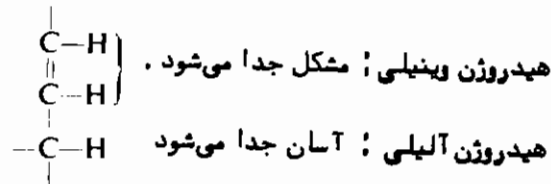
۳-۹ جایگزینی رادیکال آزاد در آلکنها: جهت‌گیری و فعالیت

Free-radical substitution in alkenes: orientation and reactivity

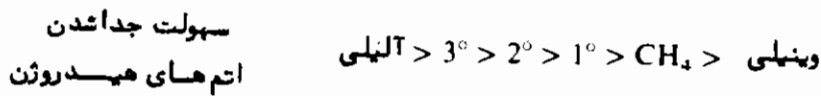
بنابراین گروه‌های آلکیل آلکن‌ها واکنش جایگزینی به‌وسیله هالوژن را دقیقاً همانند آلکن‌ها انجام می‌دهند اما به این گروه‌های آلکیل یک استخلاف، پیوند دوگانه وصل است. همان‌طور که گروه‌های آلکیل فعالیت پیوند دوگانه را تحت تاثیر قرار می‌دهند، پیوند دوگانه نیز فعالیت گروه‌های آلکیل را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

هالوژناسیون بسیاری از آلکن‌ها نشان داده است که (a) هیدروژن‌های متصل به کربن با پیوند دوگانه خیلی کم استخلاف می‌شوند، و (b) هیدروژن‌های متصل به کربن‌های مجاور به کربن‌های با پیوند دوگانه به‌نحو ویژه‌ای در واکنش‌های جایگزینی فعال هستند. بررسی واکنش‌هایی که نه تنها شامل حمله اتم‌های هالوژن بلکه دیگر رادیکال‌های آزاد هستند از قاعده کلی زیر پیروی می‌کند. هیدروژن‌های متصل به کربن‌های پیوند دوگانه

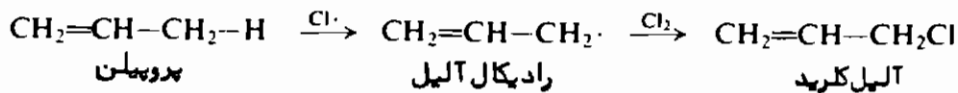
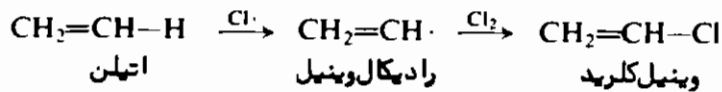
که به هیدروژن‌های وینیلی معروفند، مشکل‌تر از هیدروژن‌های معمولی نوع اول جدا می‌شوند، هیدروژن‌های متصل به اتم کربن مجاور پیوند دوگانه که به هیدروژن‌های آلیلی معروفند حتی آسان‌تر از هیدروژن‌های نوع سوم جدا می‌شوند.



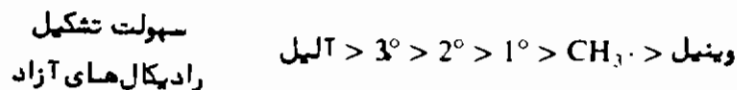
ما اکنون می‌توانیم ترتیب قدرت واکنش‌دهندگی بخش ۲۳-۳ را بسط دهیم.



به نظر می‌رسد که جایگزینی در آلکنها با مکانیسمی مشابه آلکان‌ها انجام می‌شود. برای مثال:



به‌طور واضح رادیکال وینیل خیلی کند و رادیکال آلیل خیلی سریع تشکیل می‌شود. اکنون می‌توانیم ترتیب بخش ۲۵-۳ را توسعه دهیم.



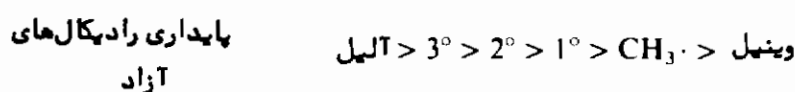
آیا این یافته‌ها با قاعده ماکه هرچه رادیکال پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌شود مطابقت دارد؟ آیا تشکیل کند رادیکال وینیل مربوط به ناپایداری نسبی و تشکیل سریع رادیکال آلیل مربوط به پایداری نسبی آن است؟

انرژی‌های تفکیک پیوند جدول ۲-۱ (صفحه ۲۸) نشان می‌دهد که برای تشکیل رادیکال‌های وینیل از یک مول اتیلن، ۱۰۸ کیلوکالری انرژی لازم است و در مقابل برای تشکیل رادیکال‌های اتیل از اتان ۹۱ کیلوکالری انرژی مورد نیاز است. پس نسبت به هیدروکربنی که هر یک از آن تشکیل می‌شوند، رادیکال وینیل حاوی انرژی بیشتری بوده و پایداری کمتری از یک رادیکال متیل دارد.

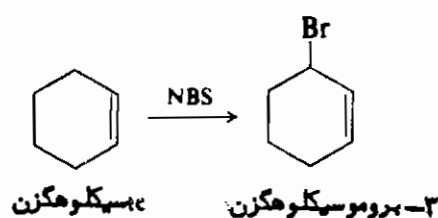
از طرف دیگر، انرژی‌های تفکیک پیوند نشان می‌دهند که برای تشکیل رادیکال‌های آلیل از پروپیلن تنها ۸۸ کیلوکالری انرژی لازم است. در مقایسه با آن انرژی تشکیل

رادیکالهای آلایل از پروپیلن تنها ۸۸ کیلوکالری انرژی لازم است. در مقایسه با آن انرژی تشکیل رادیکالهای بوتیل نوع سوم ۹۱ کیلوکالری است. نسبت به هیدروکربنی که هر کدام از رادیکالها از آن به دست می‌آید، رادیکال آلایل دارای انرژی کمتر و پایداری بیشتر از رادیکال بوتیل نوع سوم است.

ما می‌توانیم ترتیب بخش ۲۴-۳ را توسعه دهیم؛ نسبت به هیدروکربن تولیدکننده رادیکال، ترتیب پایداری رادیکالهای آزاد عبارتست از:



پس پیوند دوگانه به نحوی بر روی پایداری برخی رادیکالهای آزاد اثر می‌گذارد؛ تأثیر مشابهی نیز بر روی رادیکالهای اولیه حالت واسطه دارند و بنابراین در سرعت تشکیل آنها موثر است. به وسیله این تأثیرات که پیوند دوگانه بر روی سرعت واکنش دارد، این پیوند در تعیین جهت‌گیری استخلاف یک رادیکال آزاد در آلکن و قدرت واکنش‌دهندگی آلکن‌های مختلف نقش راهنما را ایفاء می‌کند. بنابراین سیکلوهگزان تقریباً "بطور انحصاری در موقعیت آلیلی برمه می‌شود،



و علی‌رغم عامل احتمال ۱۲:۴ که به نفع ترکیب اشباع شده سیکلوهگزان می‌باشد سریع‌تر وارد می‌شود (پرسش: چرا ۱۲:۴).

همان‌طور که می‌دانیم رادیکالهای آزاد نه تنها در اثر کنده شدن یک اتم هیدروژن، بلکه در اثر افزایش به یک پیوند دوگانه نیز به وجود می‌آیند. در این جا نیز ما در خواهیم یافت یک پیوند دوگانه پیوند دومی که وارد واکنش افزایشی نمی‌گردد - از طریق تاثیرگذاری بر روی رادیکال آزاد ابتدایی، در تعیین جهت‌گیری و فعالیت به ما کمک می‌کند.

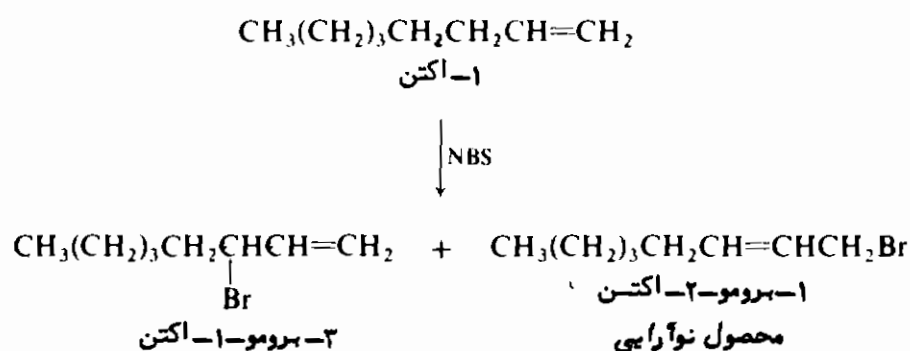
ما قبلاً "توجیه احتمالی را در مورد پایداری کم رادیکالهای وینیلی مشاهده نمودیم (بخش ۴-۷). اتصال یک هیدروژن وینیلی به کربن از همپوشانی آن بجای اربیتال sp^3 با اربیتال sp^2 کربن اشباع شده بوجود می‌آید. بنابراین، چنین پیوند کربن - هیدروژنی کوتاه‌تر و محکم‌تر می‌باشد و انرژی بیشتری برای شکستن آن لازم می‌باشد. لذا در مقایسه با هیدرو -

کربنی که رادیکال وینیلی از آن به دست آمده، رادیکال وینیل نسبتاً ناپایدار است. همان طور که خواهیم دید پایداری زیاد رادیکالهای آلیل بوسیله نظریه ساختمانسی، بویژه مفهوم رزنانس بسهولت قابل توجه است. اما قبل از این که به بررسی نظریه رزنانس پردازیم، بهتر است به بررسی دیگر خصوصیات رادیکال آلیلی پردازیم که مانند پایداری شان غیرطبیعی می باشد.

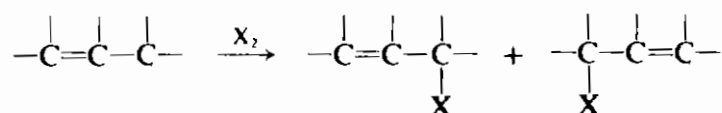
۴-۹ جایگزینی رادیکال آزاد در آلکن ها: نوآرایی آلیلی

Free-radical substitution in alkenes: allylic rearrangement

از آن جا که ما از رادیکال آلیل به عنوان مقدمه در مزدوج شدن و رزنانس استفاده خواهیم کرد، اجازه دهید که به بررسی دقیق ساختمان رادیکال آلیل پردازیم. علاوه بر این حقیقت که (الف) رادیکال آلیل بطور مخصوصی پایدار است، حقایق دیگری نیز هستند که می بایستی توسط یک ساختمان مناسب نشان داده شوند. اکنون با هم به بررسی این حقایق می پردازیم. (ب) جایگزینی رادیکال آزاد در موضع آلیلی می تواند منجر به یک نوآرایی آلیلی گردد. برای مثال، چنانچه ۱-اکتن با N-برموسوکسین ایمید وارد واکنش شود، مشاهده می شود که نه تنها ترکیب قابل انتظار ۳-برمو-۱-اکتن بدست می آید، بلکه به مقدار زیاد تر نیز ۱-برمو-۲-اکتن (E و Z) بدست می آید. بر روی ۳-C یک هیدروژن آلیلی قرار دارد که از آن جدا می شود، ولی در بیشتر محصول یون برم را بر روی ۱-C مشاهده می کنیم و چنانچه



ساختمان اجازه دهد مطابق یک الگوی کاملاً مشخص و تأیید شده چنین نوآرایی آلیلی اتفاق می افتد. همان طور که می بینیم، یک رادیکال آلیلی بر اثر واکنش به ما دو محصول



متفاوت می‌دهد: در یک محصول هالوژن به کربنی متصل می‌شود که هیدروژن خود را از دست داده است؛ و در محصول دیگر هالوژن به کربن واقع در انتهای دیگر سیستم آلیلی - سه کربنه - متصل می‌شود که به صورت $C=C-C$ نمایش داده می‌شود.

بررسی ساختمان‌هایی که دارای سیستم آلیلی هستند، به ما نشان می‌دهد که در چنین نوآرایی احتیاجی به جابجایی اتم‌ها و یا گروه‌های مختلف نمی‌باشد، و تنها پیوند دوگانه در موقعیت مختلفی نسبت به موقعیتی که در ماده اولیه داشته است، ظاهر می‌گردد.

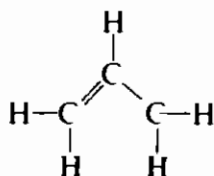
مسأله ۲ - ۹ کلریناسیون رادیکال - آزاد به وسیله ترسیو - بوتیل هیپوکلریت $t\text{-BuOCl}$ (تمرین ۲۵، صفحه ۱۶۵)، ارجحیت زیاد یک واکنش جایگزینی آلیلی نسبت به یک واکنش افزایشی را نشان می‌دهد. چنانچه کلریناسیون را با ۱-بوتن و یا ۲-بوتن (سیس یا ترانس) انجام دهیم، چنین کلریناسیونی به ایجاد مخلوطی از کلروآلکن‌های مشابه منجر خواهد شد (با نادیده گرفتن استرئو ایزومری). احتمالاً این کلروآلکن‌ها کدامند و چگونه تشکیل می‌گردند؟

Symmetry of the allyl radical

۵ - ۹ تقارن رادیکال آلیل

(ج) رادیکال آلیل یک مولکول متقارن است

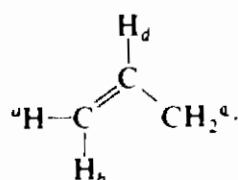
دیدیم که یک پیوند دوگانه پیوندی کاملاً متفاوت از پیوند ساده کربن - کربن است: پیوند دوگانه کوتاه‌تر و قوی‌تر از پیوند ساده است و چرخش حول پیوند دوگانه با مانعیت همراه است؛ کربن‌هایی که به پیوند دوگانه متصل هستند، اتم‌های هیدروژن متصل به خود را با قدرت بیشتری نگهداری می‌کنند که گفته می‌شود این پیوندها کوتاه‌تر و قویتر می‌باشند.



اگر رادیکال آلیل واقعا همین ساختمان کلاسیکی را که تا کنون برای آن در نظر گرفته‌ایم می‌داشت، می‌بایست در حول اتم کربن مرکزی غیرمتقارن باشد، یعنی دو انتهای مولکول با یکدیگر فرق می‌داشت. رادیکال آلیل در این صورت باید دارای دو نوع پیوند کربن - کربن می‌بود، یعنی یک پیوند ساده طویل و یک پیوند دوگانه کوتاه.

یک طیف ESR (طیف رزنانس چرخش الکترونی، قسمت ۱۹-۱۷) ساختمان رادیکال آزاد را به وسیله مشخص نمودن موقعیت هیدروژن‌ها در مولکول نشان می‌دهد: این رادیکال آزاد در میان سایر چیزها دارای چند نوع مختلف اتم هیدروژن می‌باشد. در طیف ESR این رادیکال برای هر هیدروژن و یا یک مجموعه از هیدروژن‌های هم‌ارزند یعنی هیدروژن‌هایی که دارای محیط شیمیایی یکسانی هستند، یک علامت ظاهر می‌شود. (قسمت ۱۵-۱۷)

اکنون به ما اجازه دهید که ساختمان کلاسیک رادیکال آلیل را مورد بررسی قرار دهیم. دو هیدروژن وینیلی (H_a و H_b) که بر روی کربن انتهایی واقع شده‌اند هم‌ارز نیستند در واقع دی‌استرئوتوپیک می‌باشند (زیرا نسبت به گروه $-CH_2-$ در موقعیت سین و ترانس هستند. دو هیدروژن (H_c) مربوط به $-CH_2-$ هم‌ارزند، چون در حول پیوند ساده کربن-کربن دارای چرخش سریعی هستند، لذا محیط شیمیایی یکسانی را دارا می‌باشند. بالاخره یک هیدروژن



رادیکال آلیل

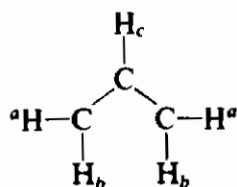
ساختمان کلاسیک

۴ علامت ESR مورد

انتظار است

وینیلی (H_a) بر روی کربن مرکزی وجود دارد که با دیگر هیدروژن‌ها متفاوت می‌باشد. اگر رادیکال آلیل چنین ساختمان کلاسیکی را می‌داشت، ما انتظار داشتیم که طیف ESR چهار نوع مختلف اتم هیدروژن را به ما نشان می‌داد.

در حقیقت طیف ESR فقط سه نوع هیدروژن را به ما نشان می‌دهد، زیرا هر کدام از هیدروژن‌های وینیلی در دو انتهای مولکول دارای یک هیدروژن هم‌ارز و در موقعیت کاملاً مشابه هستند.



رادیکال آلیل

ساختمان واقعی؛

۳ علامت ESR دارد

دو هیدروژن H_a با هم و دو هیدروژن H_b نیز با هم هم‌ارزند. دوانتهای مولکول رادیکال آلایل هم‌ارزند، و هردو پیوند کربن - کربن نیز دقیقاً یکسان هستند. بنابراین رادیکال آلایل دارای یک ساختمان کاملاً متقارن حول کربن مرکزی است.

مسئله "ساختمان کلاسیک رادیکال آلایل نمی‌تواند ساختمان رضایت‌بخشی برای توجیه بعضی از خواص رادیکال آلایل باشد. ما به ساختمانی نیاز داریم که پایداری غیرمعمول این رادیکال، نوآرایی آلیلی، و تقارنی را که توسط ESR نشان داده می‌شود توجیه نماید. برای دیدن این‌که چنین ساختمانی کدام است ما باید ابتدا به بررسی نظریه رزونانس بپردازیم.

The theory of resonance

۹-۶ نظریه رزونانس

بد نیست که در ابتدا بعضی از اصول کلی مفهوم رزونانس را ذکر کرده و سپس این اصول را در رابطه با یک مثال ویژه، یعنی ساختمان رادیکال آلایل، مورد بحث قرار دهیم.

(الف) هرگاه بتوان مولکولی را بوسیله دو ساختمان یا بیشتر که فقط از نظر آرایش الکترونی اختلاف دارند - یعنی به وسیله ساختمان‌هایی که آرایش هسته‌های اتمی یکسان دارند - نشان داد، رزونانس وجود دارد. مولکول، هیبریدی از این ساختمان‌ها بوده و نمی‌توان آنرا به وسیله یکی از ساختمان‌ها به طور رضایت بخشی نشان داد. گفته می‌شود که هریک از این ساختمان‌ها در هیبرید شرکت دارند.

(ب) وقتی که این ساختمان‌های شرکت‌کننده، پایداری تقریباً یکسانی داشته باشند (یعنی دارای گنجایش انرژی تقریباً یکسانی باشند) رزونانس اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. سهم هر ساختمان در هیبرید بستگی به پایداری نسبی آن ساختمان دارد؛ هرچه ساختمان پایدارتر باشد سهم بیشتری دارد.

(ج) هیبرید رزونانسی، از هریک از ساختمان‌های شرکت‌کننده پایدارتر است. این افزایش در پایداری را انرژی رزونانس می‌نامند. هرچه پایداری ساختمان‌های شرکت‌کننده به هم نزدیکتر باشد، انرژی رزونانس بیشتر خواهد شد.

رزونانس فقط می‌تواند بین ساختمان‌هایی که تعداد الکترون فرد یکسانی دارند وجود داشته باشد. ما فقط وقتی که بادی رادیکال‌ها یعنی مولکول‌هایی که دو الکترون فرد دارند، سروکار داریم توجه خود را به این محدودیت معطوف می‌داریم. بین ساختمان دی‌رادیکالی و ساختمانی که تمام الکترون‌های آن زوج هستند، نمی‌تواند رزونانسی وجود داشته باشد.

۷-۹ رادیکال آلیل به عنوان یک هیبرید رزونانسی

The allyl radical as a resonance hybrid

پس طبق نظریه رزونانس، رادیکال آلیل هیبرید رزونانسی از دو ساختمان I و II است.



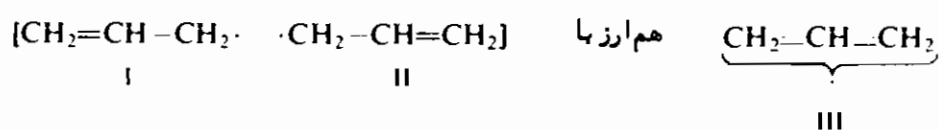
گفته بالا به این معنی است که رادیکال آلیل با هیچ یک از ساختمان‌های I و II مطابقت نمی‌کند، بلکه در واقع ساختمانی واسطه بین I و II می‌باشد. علاوه بر این، چون ساختمان‌های I و II کاملاً معادلند، بنابراین پایداری کاملاً یکسانی دارند. هیبرید رزونانسی بطور مساوی به I و II نسبت داده می‌شود، یعنی I و II در هیبرید بطور مساوی شرکت دارند.

این مطلب به این معنی نیست که رادیکال آلیل دارای ساختمانی است که نیمی از آن با ساختمان I و نیمی دیگر از آن با ساختمان II تطبیق می‌کند، یا این که مولکول به طور مرتب به I و II تبدیل می‌شود. تمام مولکول‌ها همانند می‌باشند، و هر کدام حسد واسطه ساختمان I و II را دارند.

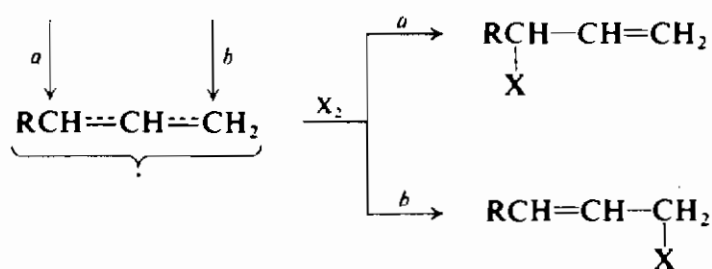
قیاسی که برای هیبریدهای بیولوژیکی توسط پروفیسور جی. دبلیو. ولند از دانشگاه شیکاگو پیشنهاد شده مفید است. وقتی می‌گوئیم قاطر هیبریدی از اسب و الاغ است، به این معنی نیست که بعضی از قاطرها اسب و برخی دیگر الاغ هستند. و یا این که یک قاطر بعضی اوقات اسب و برخی از اوقات الاغ است. منظور آنست که قاطر، هم منسوب به اسب و هم منسوب به الاغ است و می‌تواند بطور مناسبی در رده این حیوانات آشنا قرار گیرد. قیاسی که به وسیله پروفیسور جان. د. رابرت از انستیتوت تکنولوژی کالیفرنیا بکار برده شد، حتی مناسبتر است. در قرون وسطی، یک سیاح اروپایی که از سفر هند به کشور خود باز می‌گشت، گرگدن را حیوانی بین اژدها و اسب شاخدار تعریف کرد که توصیف کاملاً رضایت بخشی از یک حیوان واقعی بر مبنای دو حیوان آشنا اما کاملاً تصویری می‌باشد.

باید توجه داشت که ترسیم دو ساختمان برای نمایش رادیکال آلیل به این معنی نیست که هر کدام از دو ساختمان (یا مولکول‌هایی که هریک به تنهایی آن را نشان می‌دهند) وجود دارند. به علت وجود محدودیت‌هایی در روش‌های نسبتاً خام ما، در نمایش مولکول‌ها دو تصویر ضروری است. ما دو تصویر را رسم می‌کنیم، زیرا که هیچ یک به تنهایی کافی نمی‌باشند. تعجب آور نیست که بعضی از مولکول‌ها را نمی‌توان با یک ساختمان خاصی از نوعی

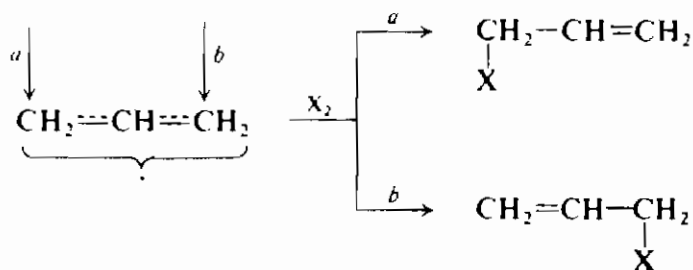
که ما به کار می‌بریم نشان داد، برعکس، یک حقیقت تعجب‌آور این است که نموداری که به شکل نقطه - خط توسط شیمی دانان آلی به کار رفته است به همان وسعت بکار گرفته شده است. نظریه رزونانس به ما می‌گوید که رادیکال آلیل شامل یک پیوند ساده کربن-کربن و یک پیوند دوگانه کربن - کربن (مانند I یا II) نیست، بلکه دو پیوند یکسان دارند که هر کدام حد واسط بین یک پیوند ساده و یک پیوند دوگانه می‌باشد. این نوع جدید پیوند این پیوند هیبریدی - به عنوان یک و نیم پیوند توصیف می‌شود. گفته می‌شود که دارای خصلت یک نیمه پیوند ساده و یک نیمه پیوند دوگانه می‌باشد.



الکترون فرد بر روی یک کربن و یا کربن دیگر مستقر نیست، بلکه غیرمستقر بوده و بطور مساوی بر روی دو کربن انتهایی پخش می‌شود. ممکن است ما این مولکول هیبریدی متقارن را به شکل III که در آن خط چین نمایش نیمه پیوند است، نشان دهیم. البته آنچه که تا کنون بدان دست پیدا کرده‌ایم، عبارتست از ساختمان کاملاً "متقارن رادیکال آلیل که بوسیله طیف ESR مشخص و محرز گردیده است. در رادیکال آلیل نوآرایی نتیجه طبیعی خصلت هیبریدی یک رادیکال آلیلی می‌باشد. کربن‌های انتهایی سیستم آلیلی سه کربنه در خود رادیکال آلیلی دقیقاً هم‌ارزند و نیز در یک رادیکال آلیل استخلافی نا متقارن دارای تشابه زیادی هستند. چنانچه یک هالوژن با چنین رادیکالی وارد واکنش گردد، می‌تواند به یکی از این دو کربن انتهایی حمله نماید.

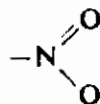


چنانچه ساختمان اجازه دهد، برای مثال ۱-اکتن، این اتصال هالوژن به هر کدام از دو کربن انتهایی با تشکیل دو محصول متفاوت همراه است. در مورد رادیکال آلیل غیر استخلافی همین محصول به دست می‌آید، و فرقی نمی‌کند که هالوژن بر روی کدام یک از این دو کربن قرار می‌گیرد و بنابراین نوآرایی مشاهده نمی‌گردد؛ با وجود این هنوز هم ابهام باقی است که هر دو کربن فوق بطور یکسان در معرض حمله هالوژن واقع گردند.



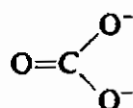
مسأله ۳-۹ در واقع می‌توان "نوآرایی" را در کلریناسیون پروپیلن-یعنی اتصال به‌هریک از دو انتهای رادیکال آلیل - نشان داد. چگونه این کار انجام می‌شود؟

مسأله ۴-۹ گروه نیترو را معمولاً به‌شکل زیر نمایش می‌دهند:



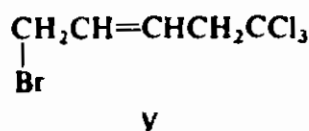
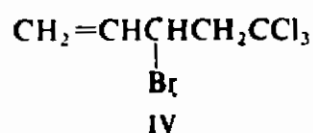
اندازه‌گیری دقیق نشان می‌دهد که دو پیوند ازت - اکسیژن یک ترکیب نیترو، طول کاملاً یکسانی دارند. مثلاً در نیترومتان، CH_3NO_2 ، طول دو پیوند نیتروژن - اکسیژن هر یک ۱/۲۵ انگسترون است، در صورتی که طول پیوند ساده نیتروژن - اکسیژن برابر ۱/۱۸ و پیوند دوگانه آن ۱/۳۶ انگسترون می‌باشد. نمایش مناسب گروه NO_2 - چگونه است؟

مسأله ۵-۹ یون کربنات، CO_3^{2-} ، را ممکن است به‌صورت زیر نشان داد:



اندازه‌گیری واقعی نشان می‌دهد که تمام پیوندهای کربن - اکسیژن در CaCO_3 مساوی بوده و برابر با ۱/۳۱ انگسترون می‌باشد و در مقایسه طول معمول پیوند ساده کربن - اکسیژن ۱/۳۶ انگسترون و طول پیوند دوگانه کربن اکسیژن ۱/۲۳ انگسترون می‌باشد. چه نموداری برای یون CO_3^{2-} بهتر است؟

مسأله ۶-۹ افزوده شدن BrCCl_3 به ۱، ۳- بوتادی ان در حضور یک پراکسید، مخلوطی از IV و V می‌دهد. تشکیل این دونوع محصول را چگونه توجیه می‌نمائید؟



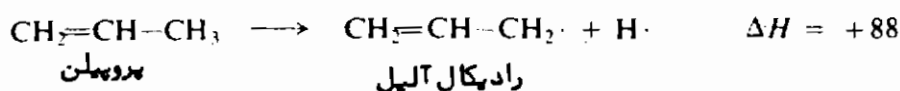
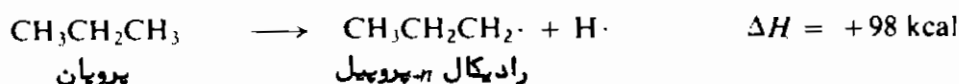
۸-۹ پایداری رادیکال آلیل

Stability of the allyl radical

علاوه بر آنچه که گفته شد ، مهمترین نتیجه‌ای که از نظریه رزونانس به دست می‌آید چنین است : رادیکال آلیل به عنوان یک هیبرید رزنانشی ، از هر یک از ساختمان‌های شرکت‌کننده در آن ، پایدارتر (دارای انرژی کمتر) می‌باشد . این پایداری اضافی مولکول ، انرژی رزونانس نامیده می‌شود . از آنجا که این ساختمان‌های ویژه شرکت‌کننده دقیقاً " هم‌ارز بوده و از این رو پایداری یکسانی دارند ، انتظار داریم که پایداری بخاطر انرژی رزونانس ، زیاد باشد .

انرژی رزونانس رادیکال آلیل چقدر است ؟ برای دانستن مقدار دقیق آن مجبور هستیم

که هیبرید رادیکال آلیل واقعی را با یک رادیکال غیر واقعی که دارای ساختمان I و II می‌باشد مقایسه کنیم (کاری که از نظر تجربی نمی‌توان انجام داد) . به هر حال می‌توانیم انرژی رزونانس را از مقایسه دو واکنش حدس بزنیم : تفکیک پروپان برای تشکیل رادیکال n- پروپیل و تفکیک پروپیلن جهت تشکیل رادیکال آلیل . پروپان ،



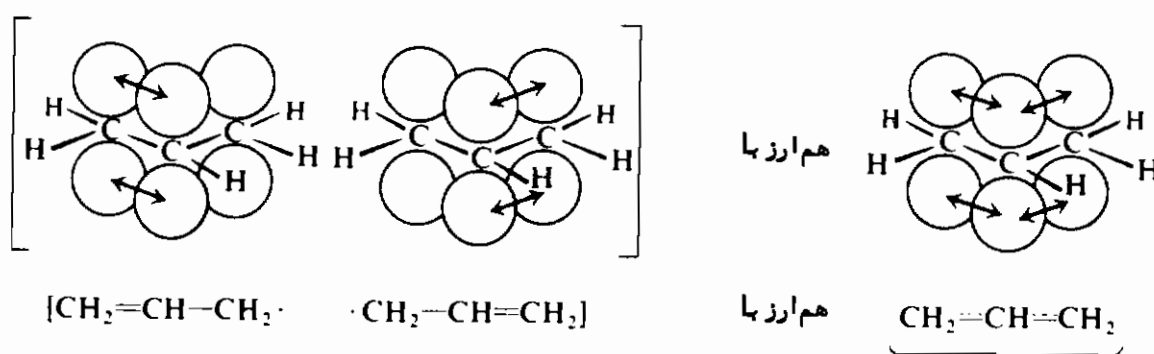
رادیکال n- پروپیل و پروپیلن را می‌توان بطور نسبتاً " رضایت‌بخشی به وسیله یک ساختمان واحد نشان داد ؛ از طرفی دیگر ، رادیکال آلیل یک هیبرید رزنانشی است . مشاهده می‌کنیم که اختلاف انرژی بین پروپیلن و رادیکال آلیل ، ۱۰ کیلوکالری برمول کمتر (۸۸ - ۹۸) از اختلاف انرژی بین پروپان و رادیکال n- پروپیل می‌باشد ؛ پایین‌تر بودن انرژی تفکیک را به پایداری رادیکال آلیل نسبت می‌دهیم و انرژی رزونانس را ۱۰ کیلوکالری برمول تخمین می‌زنیم .

۹-۹ تصویر اربیتال رادیکال آلیل

Orbital picture of the allyl radical

برای به دست آوردن تصویر روشن‌تری از هیبرید رزنانشی - بویژه درک چگونگی به وجود آمدن پایداری رزنانشی - اجازه دهید که اربیتال‌های پیوندی را در رادیکال آلیل مورد بررسی قرار دهیم .

از آنجایی که هر اتم با سه اتم دیگر تشکیل پیوند می‌دهد، بنابراین اوربیتال‌های sp^2 را مورد استفاده قرار می‌دهد (مانند اتیلن، قسمت ۲-۷). از همپوشانی این اوربیتال‌ها با یکدیگر و با اوربیتال‌های s پنج اتم ئیدروژن ساختمانی حاصل می‌شود که در شکل ۱-۹ نشان داده شده است. در این ساختمان تمام زوایای پیوندی 120° درجه است. به علاوه، هر اتم کربن دارای یک اوربیتال p است و همان‌طور که می‌دانیم این اوربیتال از دو لوب مساوی تشکیل شده است که یکی در بالا و دیگری در پایین سطح پیوندهای σ قرار گرفته است و به وسیله یک الکترون اشغال شده است.



شکل ۱-۹ رادیکال آلکیل، اوربیتال‌های p کربن وسط با اوربیتال‌های هردو طرف همپوشانی حاصل کرده و به الکترون‌ها اجازه جابجایی می‌دهند.

مانند آنچه در مورد اتیلن دیدیم، اوربیتال p یک کربن می‌تواند با اوربیتال p اتم کربن مجاور همپوشانی حاصل کرده و به الکترون‌ها اجازه زوج شدن و تشکیل پیوند را بدهد. به این طریق ما به هر یک از ساختمان‌های شرکت‌کننده I یا II می‌رسیم که در آن‌ها الکترون فرد، اوربیتال p اتم کربن باقیمانده را اشغال می‌کند. اما همپوشانی مانند مورد اتیلن نیست و به زوج اوربیتال‌های p محدود نمی‌شود، بلکه اوربیتال p اتم کربن وسطی به‌طور کامل با یکسان، با اوربیتال‌های p هردو اتم کربنی که با آن تشکیل پیوند داده‌اند همپوشانی می‌کنند در نتیجه دو ابر الکترونی پیوسته π حاصل می‌شود که یکی در بالا و دیگری در پایین سطح اتم‌ها قرار می‌گیرد.

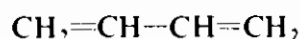
چون ممکن نیست بیش از دو الکترون یک اوربیتال را اشغال کنند (اصل انحصار پائولی)، این ابرهای π در حقیقت از دو اوربیتال تشکیل شده‌اند (قسمت ۵-۲۳). یکی از اینها، شامل دو الکترون π می‌باشد که در برگرداندن هر سه اتم کربن است؛ و دیگری حامل سومین الکترون (فرد) π است که به‌طور مساوی بین کربن‌های انتهایی تقسیم می‌شود.

بمپوشانی اربیتال‌های p در هر دو جهت و در نتیجه مشارکت هر الکترون در دو پیوند، همان مفهومی را دارد که قبلاً "به رادیکال آلایل به عنوان هیبرید رزونانسی از دو ساختمان نسبت داده ایم. این دو روش تجسم، یعنی ترسیم چندین ساختمان رزونانسی و یک ابر الکترونی، صرفاً کوششی برای به تصویر کشیدن این مطلب است که یک زوج الکترون ممکن است (بیشتر) دو هسته را به یکدیگر متصل کنند. این توانایی الکترون‌های π برای شرکت در چندین پیوند و یا جابجایی الکترون‌هاست، که موجب تشکیل پیوندهای قویتر و مولکول پایدارتر می‌شود. به همین دلیل اصطلاح انرژی جابجایی غالباً "به جای انرژی رزونانس مورد استفاده قرار می‌گیرد.

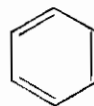
پیوند کووالانسی قدرت خود را مدیون این پدیده است که جذب هر الکترون بوسیله دو هسته قویتر از یک هسته و جذب آن بوسیله سه هسته قویتر از دو هسته صورت می‌گیرد.

قبلاً مشاهده کردیم (۲۲-۲) که رادیکال متیل نمی‌تواند کاملاً مسطح باشد، یعنی، هیبریداسیون کربن ممکن است حد واسط sp^2 و sp^3 باشد. از طرف دیگر در مورد رادیکال آلایل (و برای تعداد زیادی از رادیکال‌های آزاد دیگر) برای اینکه اوربیتال‌های p بتوانند همپوشانی کرده و باعث پایداری آن شوند، مسطح بودن آن ضرورت دارد. بر اساس ساختمان‌های قراردادی پیوند - ظرفیت که به کار می‌رود، مشکل می‌توان یک ساختمان تنها را که حد واسط بین دو ساختمان I و II باشد تصور کرد. از طرف دیگر از نقطه نظر اوربیتالی، تصویر نسبتاً واضحی از رادیکال آلایل به دست می‌آید: دانسیته الکترون‌هایی که کربن مرکزی را به دو کربن دیگر ارتباط می‌دهد، حد واسط بین پیوند ساده و یک پیوند دوگانه است.

برای سالهای متعددی، شیمی‌دانها، عبارت مزدوج شده را برای توصیف مولکول‌هایی که بتناوب دارای پیوندهای ساده و دوگانه (یا سه‌گانه) هستند به کار برده‌اند؛ برای مثال از ۱، ۳ - بوتادی ان و بویژه بنزن می‌توان نام برد. به ترکیباتی که دارای چنین الگوی ساختمانی هستند، نام ویژه‌ای اتلاق می‌گردد، زیرا که مشاهده شده ترکیبات این گروه خواص ویژه‌ای را از خود نشان می‌دهند.



۳،۱-بوتادی ان



بنزن

با پیشرفت نظریه رزونانس در سالهای ۱۹۳۵، خواص ویژه این مولکولهای مزدوج شده را به اثر متقابل بین اربیتالهای π دو و یا چند پیوند دوگانه در مولکول نسبت دادند. این همپوشانی مانند آن چیزی است که برای پیوند دوگانه یک رادیکال آللی با اربیتالهای p که شامل تک الکترون هستند توصیف کردیم. مفهوم عبارت مزدوج شدن تعمیم داده شد، تا در برگیرنده پیوند دوگانه و یا هر اربیتال π و یا p که در موقعیت کناری نسبت به هم باشند نیز می باشد، و این موقعیت کناری داشتن است که اجازه همپوشانی را می دهد. و یا بکار بردن فوق مزدوج شدن، مفهوم مزدوج شدن عمومیت بیشتری پیدا می کند، زیرا که شامل هر نوع پیوند در موقعیت کناری پیوند σ ، π و یا p نیز می شود که همپوشانی کناری را مجاز می سازد.

بنابراین رادیکال آلیل یک مولکول مزدوج شده می باشد. با به کارگیری نظریه رزونانس خواص ویژه رادیکال آلیل را مانند دیگر مولکولهای مزدوج شده مورد تفسیر قرار می دهیم. ما می توانیم انتظار داشته باشیم که پیوند دوگانه کربن - کربن یک نقش ویژه را به عنوان یک استخلاف داشته باشد، زیرا که موقعیت خاص پیوند دوگانه در مولکول به وجود آورنده یک سیستم مزدوج شده می باشد. سیستمی که بر طبق تفسیر ما، باید به عنوان یک هیبرید رزونانسی باشد.

مسأله ۷-۹ در واکنشی که در مسأله ۲-۹ از آن یاد شد (صفحه ۵۵۳)، ۱۰-کلرو-۲-بوتن که از سیس-۲-بوتن بدست می آید بطور انحصاری ایزومر سیس خواهد بود و ۱-کلرو-۲-بوتن که از ترانس-۲-بوتن بدست می آید، بطور انحصاری ایزومر ترانس خواهد بود. این موضوع چه چیزی را در مورد ساختمان رادیکالهای آلیلی واسطه برای ما روشن می کند؟ چگونه این مسأله را بر اساس ساختمان آنها می توانید توجیه نمائید؟ (راهنمایی: بخش ۵-۷ را ببینید).

Using the resonance theory

۱۰-۹ کاربرد نظریه رزونانس

کاربرد وسیع و در نتیجه ارزش زیاد نظریه رزونانس به این دلیل است که، نوع ساده (اگرچه خام) تجسم ساختمانی را که ما تا کنون در این کتاب به کار برده ایم ایجاد می نماید. این موضوع که غالباً "پایداری ساختمانی را می توان تقریباً" از منطقی بودن آن تشخیص داد بویژه مفید است. اگر فقط یک ساختمان منطقی را بتوان برای مولکول ترسیم کرد، احتمال زیاد می رود که این ساختمان بطور مناسبی مولکول را توصیف کند.

معیار منطقی بودن آنطوری که ممکن است به نظر برسد نامفهوم نیست. آنچه یک ساختمان ویژه را به نظر ما منطقی می سازد، این معنی را می دهد که ترکیبی را که ما قبلاً بررسی

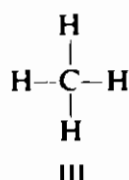
کرده‌ایم، خواصش با ساختمان از آن نوع مطابقت می‌کند، بنابراین ساختمان باید نوع نسبتاً پایداری از آرایش اتم‌ها و الکترون‌ها را نشان دهد. مثلاً "هریک از ساختمان‌های شرکت‌کننده در رادیکال آلایل کاملاً" منطقی به نظر می‌رسند، زیرا با ترکیباتی مواجه شده‌ایم، آلکن‌ها و رادیکال‌های آزاد، که الگوی این ساختمان را دارا می‌باشند.

معیارهای دیگری نیز وجود دارند که می‌توانند پایداری‌های نسبی و در نتیجه اهمیت نسبی ساختمان‌های شرکت‌کننده را نشان دهند. یکی از این معیارها در رابطه با (الف) الکترونگاتیوی و محل بار است.

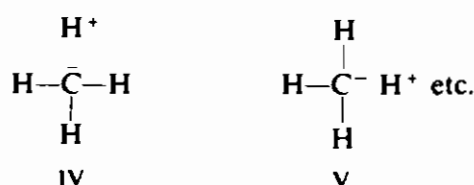
مثلاً، راه مناسبی برای نشان دادن قطبیت (خصلت یونی) پیوند هیدروژن - کلرینمایش HCl به صورت هیبریدی از ساختمان‌های I و II است. پیداست که ساختمان II به نحو قابل ملاحظه‌ای پایدار است، بنابراین مشارکت عمده‌ای دارد، زیرا در آن بار منفی روی اتم بسیار الکترونگاتیو یعنی کلر قرار دارد.



از سوی دیگر، متان را مورد بررسی قرار می‌دهیم که به وسیله ساختمان واحد III نشان داده می‌شود.



اگرچه ممکن است ساختمان‌های یونی IV و V را نیز برای آن رسم کرد، ولی از آنجائیکه در آنها بار منفی بر روی اتمی قرار می‌گیرد (اتم کربن) که الکترونگاتیوی آن کم است، لذا این ساختمان‌ها ناپایدارند. انتظار می‌رود که IV و V شرکت ناچیزی در هیبرید داشته و بنا بر این از آنها صرف نظر می‌شود.



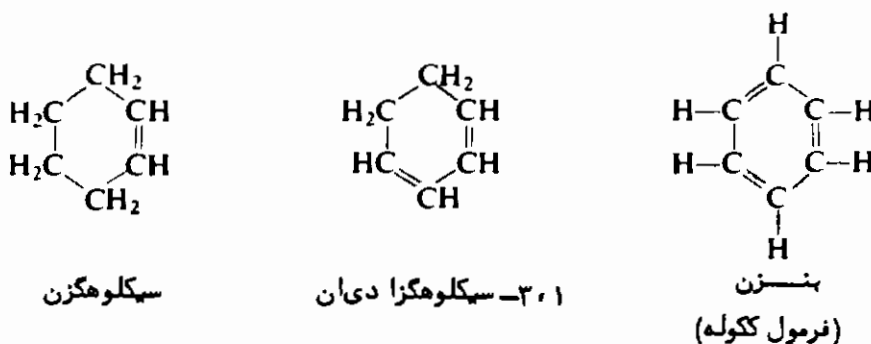
در بخش‌های بعدی بعضی از معیارهای دیگر را که در پیش بینی ساختمان‌های احتمالی شرکت‌کننده به ما کمک می‌کنند، به کار خواهیم برد: (ب) تعداد پیوندها (بخش ۲۲-۹)؛ (ج) پراکندگی بار (بخش ۱۶-۱۵)؛ (د) هشتایی کامل در مقابل هشتایی ناقص (قسمت -

(۱۵-۱۸)؛ (ه) جدایی بار (بخش ۱۲-۱۹).

بالاخره به مواردی برخورد می‌کنیم که در آن‌ها دلایل تجربی - طول پیوند، گشتاور دو قطبی، قدرت واکنش‌دهندگی- نشان می‌دهند که توصیف دقیقی از یک مولکول معین احتیاج به ترسیم ساختمان‌هایی دارد که ظاهراً "غیرمنطقی به نظر می‌رسند" (بخش‌های ۱۱-۹ و ۱۶-۹) این موضوع ما را متوجه می‌سازد که با همه احوال هنوز اطلاعات ما در باره ساختمان مولکول‌ها خیلی کم می‌باشد و ما باید در نظریات خود در مورد این‌که چه ساختمانی با پدیده‌ها و دلایل تجربی بدست آمده مطابقت دارد تجدید نظر کنیم.

در بخش بعد، ما ساختمان‌های شرکت‌کننده در رزونانس را که در واقع خیلی عجیب به نظر می‌رسند بررسی خواهیم کرد.

مسأله ۸-۹ بنزن، C_6H_6 ، مولکولی است مسطح که در آن زوایای پیوندی 120° درجه بوده و طول هر یک از پیوندهای کربن-کربن $139/3$ آنگستروم است. گره‌های هیدروژن‌سیون (جذب سه مول هیدروژن) T ، $49/8$ کیلوکالری بر مول است، که در مقایسه برای سیکلو-هگزان، $28/6$ (یک مول از هیدروژن) برای $3,1$ سیکلو-هگزادین $55/4$ (دومول از هیدروژن)



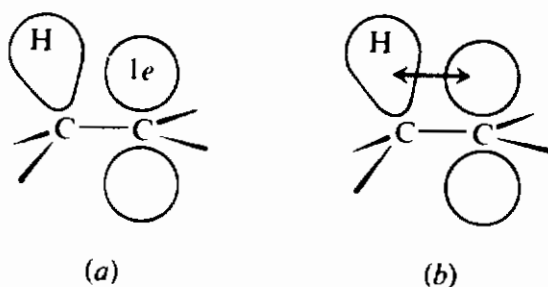
می‌باشد. (۲) آیا نمایش بنزن به وسیله فرمول ککوله مناسب است؟ (b) برای بنزن ساختمان بهتری را براساس نظریه پیوند - ظرفیت و اوربیتال پیشنهاد کنید (جواب خود را در بخش‌های ۱۴-۷ و ۱۴-۸ مقایسه کنید).

۱۱-۹ پایداری رزونانسی رادیکال‌های آلکیل. فوق مزدوج شدن

Resonance stabilization of alkyl radicals. Hyperconjugation

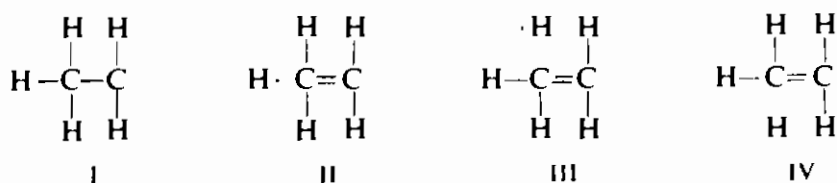
حال در اینجا به گسترشی از نظریه رزونانس می‌پردازیم که اگرچه شامل پیوند دوگانه نمی‌باشد، ولی شامل نوعی مزدوج شدن می‌گردد.

پایداری نسبی رادیکال‌های آلکیل نوع سوم، دوم و اول براساس آنچه برای پایداری رادیکال آلیل در نظر گرفتیم یعنی الکترونیهای نامستقر قابل توجیه است، که در این مورد از همپوشانی اوربیتال p اشغال شده بوسیله الکترون فرد و اوربیتال σ گروه آلکیل (شکل ۹-۲) ناشی می‌شود. از طریق این همپوشانی، الکترون‌های فرد می‌توانند تا حدی به ارتباط سه‌هسته (دوکربن و یک هیدروژن) به یکدیگر کمک کنند. این نوع جابجایی الکترون‌ها که اوربیتال‌های پیوندی σ را شامل می‌شود فوق مزدوج شدن نامیده می‌شود.



شکل ۹-۲ فوق مزدوج شدن در یک رادیکال آزاد آلکیل. (a) اوربیتال‌های مجزای σ و p (b) اوربیتال‌های همپوشیده.

در اصطلاح رزونانسی می‌گوئیم که مثلاً، رادیکال اتیل نه فقط هیبریدی از ساختمان معمولی I است بلکه سه ساختمان دیگر II، III و IV می‌باشد که در آنها یک پیوند دوگانه، دوکربن را به یکدیگر متصل کرده و الکترون فرد به وسیله یک اتم هیدروژن نگهداری می‌شود.



هریک از این ساختمان‌های رزونانسی "ناپیوندی" بطور انفرادی عجیب به نظر می‌رسند اما، در مجموع این معنی را می‌دهند که پیوند کربن - هیدروژن تا اندازه‌ای ضعیف‌تر از پیوند ساده است و پیوند کربن - کربن مقداری خصلت پیوند دوگانه را دارد؛ الکترون فرد بطور جزئی بر روی اتم‌های هیدروژن قرار می‌گیرد. مشارکت این ساختمان‌های ناپایدار، اهمیت ساختمان‌های هم‌ارز رادیکال آلیل را ندارد و در نتیجه پایداری به آن اندازه نیست. به هر حال اعتقاد بر این است که پایداری تر بودن رادیکال اتیل به اندازه ۶ کیلوکالری نسبت به رادیکال

متیل (۹۸-۱۰۴، بخش ۲۴-۳) به این دلیل است که امکان چنین رزونانسی در رادیکال متیل وجود ندارد.

اگر ما این فکر را در مورد رادیکال ایزوپروپیل گسترش دهیم، در می‌یابیم که به جای سه ساختمان فوق مزدوج، اکنون شش ساختمان داریم. (آنها را رسم کنید.) هرچه تعداد ساختمان‌های شرکت‌کننده بیشتر باشد، به معنای آنست که جابجایی الکترون فرد در حد وسیع‌تری صورت می‌گیرد و بنابراین پایداری بیشتری به رادیکال می‌دهد. در راستای این پیش‌بینی، در می‌یابیم که انرژی تفکیک پیوند ایزوپروپیل - هیدروژن فقط ۹۵ کیلوکالری است که انرژی رزونانسی برابر ۹ کیلوکالری برمول (۹۵-۱۰۴) را نشان می‌دهد.

برای رادیکال بوتیل نوع سوم باید ۹ تا از چنین ساختمان‌های فوق مزدوج وجود داشته باشد (آنها را رسم کنید). در این حالت در می‌یابیم که انرژی تفکیک پیوند برابر ۹۲ کیلوکالری است که انرژی رزونانسی ۱۲ برابر ۱۲ کیلوکالری برمول (۹۱-۱۰۴) را نشان می‌دهد.

بطور خلاصه، پایداری نسبی رادیکال‌های آزاد که مطالعه شدند، به وسیله جابجایی الکترون‌ها تعیین می‌شوند. جابجایی از طریق همپوشانی اوربیتال p اشغال شده به وسیله الکترون فرد صورت می‌گیرد: همپوشانی با ابر الکترونی π یک پیوند دوگانه در رادیکال آلکیل یا همپوشانی با پیوندهای σ در رادیکال‌های آلکیل.

برای نخستین بار در سال ۱۹۳۰ توسط مولیکن (R. S. Mulliken) در دانشگاه شیکاگو ایده فوق مزدوج شدن ابراز شد و حداقل در بعضی کاربردهایش باعث بوجود آمدن اختلاف نظر زیادی شده است. (بخش ۲۴-۹ را ببینید) تحقیقات زیادی به منظور ارزیابی اهمیت فوق مزدوج شدن تا کنون صورت گرفته (و هنوز هم ادامه دارد).

مسئله ۹-۹ گمان می‌رود که پایداری نسبی کاتیون‌های آلکیل نه تنها به وسیله اثرات القایی، بلکه توسط پایداری رزونانسی نیز تعیین می‌شود. ترتیب پایداری کاتیون‌های زیر را چگونه توجیه می‌نمائید؟

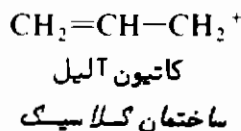
متیل > اتیل > ایزوپروپیل > بوتیل نوع سوم

۹-۱۲ کاتیون آلکیل به عنوان یک هیبرید رزونانسی

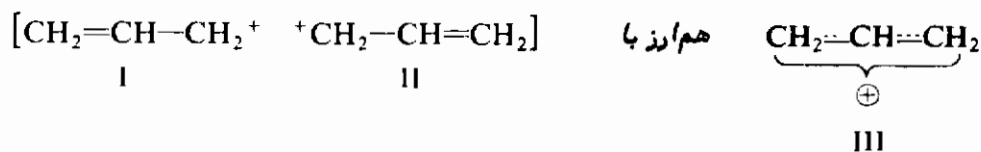
The allyl cation as a resonance hybrid

حال دوباره به شیمی هتروولپتیک بر می‌گردیم تا ببینیم چگونه آن تحت تأثیر پیوند دوگانه در مولکول ساستریت قرار می‌گیرد. از آنجا که کربوکاتیون‌ها واسطه‌های کلیدی در

بیشتر شیمی هترولیتیک هستند ، اجازه دهید که نخست به بررسی ساختمان کاتیون آلیل
بپردازیم .

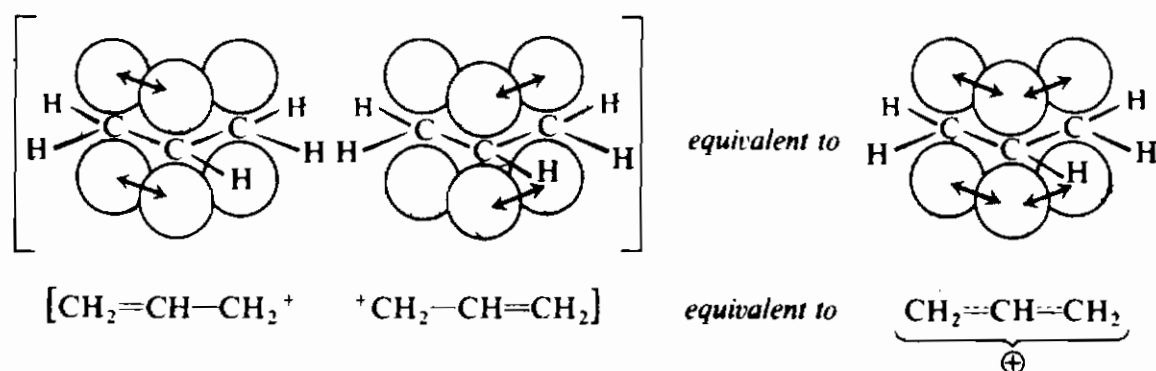


قبل از این که به حقایق بنگریم ، اجازه دهید ببینیم با بکارگیری نظریه رزونانس که تازه
آنرا گرفته ایم چه پیش بینی هایی می توانیم در باره این کربوکاتیون داشته باشیم . مطابق
معمول از بررسی ساختمان مولکول شروع می کنیم . ما کاتیون آلیل را به صورت ساختمان I رسم
نموده ایم ، همچنین می توانیم کاتیون آلیل را بصورت ساختمان II نمایش دهیم . ما فوراً
متوجه می شویم که ساختمانهای I و II شرایط لازم برای ایجاد حالت رزونانس را دارند :
ساختمان هایی که تنها در آرایش الکترونی با یکدیگر فرق دارند .



برطبق نظریه رزونانس هیچ کدام از دو ساختمان I و II در حد کفایت نمایانگر ساختمان
کاتیون آلیل نمی باشند . ساختمان مناسب ساختمان III است که هیبریدی از دو ساختمان
I و II می باشد . از آنجایی که ساختمان های I و II کاملاً " هم ارزند و پایداری کاملاً"
یکسانی دارند ، بنابراین سهم آنها در هیبرید مساوی است . مانند رادیکال آلیل کاتیون
آلیل دارای یک پیوند ساده کربن - کربن و یک پیوند دوگانه کربن - کربن نمی باشد ، بلکه
دارای دو پیوند کربن - کربن یکسان است که هر کدام از این پیوندها حد واسط بین پیوندها
ساده و پیوند دوگانه است . بار مثبت بر روی هیچ یک از دو کربن انتهایی مستقر نبوده ، بلکه
بر روی هر دو کربن توزیع شده است .

همان طور که در مورد رادیکال آلیل صادق بود ، ما با بررسی اربیتال های پیوندی قادر
خواهیم بود که تصویر واضح تری از این مولکول به دست آوریم . در هر کدام از ساختمان های
شرکت کننده ، یک اربیتال خالی p بر روی کربن با کمبود الکترونی وجود دارد . همپوشانی
این اربیتال p خالی و ابر الکترونی π مربوط به پیوند دوگانه منجر به غیر مستقر شدن
الکترون های π می شود : هر کدام از این دو الکترون کمک می کنند تا ارتباط میان سه هسته
کربن بهتر گردد و بهتر یکدیگر را نگهداری کنند .



شکل ۳-۹ کاتیون آلیل. اوربیتال‌های p کربن وسطی با اوربیتال‌های p هر دو طرف همپوشانی کرده و بمالکترون‌ها اجازه جابجایی می‌دهد.

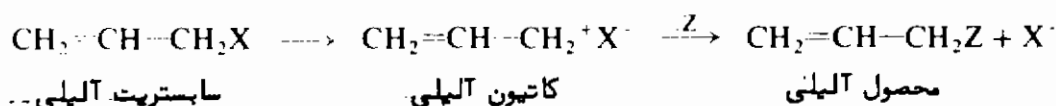
اکنون بر اساس ساختمانی که مابدان دست پیدا کرده‌ایم، چه پیش‌بینی‌های در مورد خصوصیات کاتیون آلیل می‌توانیم داشته باشیم؟ در مرحله اول، از آن‌جا که ساختمان‌های I و II دقیقاً معادلند، ما انتظار داریم پدیده رزونانس اهمیت داشته باشد و باعث پایداری قابل توجه مولکول گردد.

همان طوری که جدول ۳-۱ (صفحه ۲۹) نشان می‌دهد، این پیش‌بینی با حقایق منطبق است. انرژی تفکیک ناجور پیوند برای آلیل کلرید ۱۷۳ کیلوکالری، یعنی ۱۲ کیلوکالری کمتر از n -پروپیل کلرید و تقریباً معادل ایزوپروپیل کلرید (۱۷۰ کیلوکالری) می‌باشد. بنابراین اگرچه ساختمان‌های I و II سیمای کاتیون نوع اول را دارند، ولی کاتیون آلیل پایداری در حدود کاتیون نوع دوم را دارا می‌باشد.



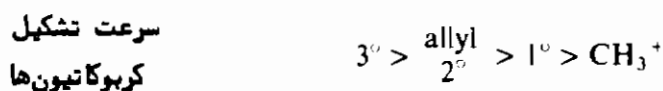
سه‌س ما انتظار داریم کاتیون آلیل حول کربن مرکزی متقارن باشد. مجدداً حقایق چنین چیزی را تایید می‌کنند. کاتیون آلیل و کاتیون‌های آلیلی استخلافی متقارن تحت شرایط محیط اسیدی قوی تهیه‌گردیده و مورد مطالعات طیف‌سنجی واقع شده‌اند. (طیف - مادون قرمز چنین کاتیونی بویژه نمایانگر ساختمان مولکول است. جهت کشش پیوندهای کربن (بخش ۵-۱۷)، کربن دو نوار جذبی، یکی برای $\text{C}-\text{C}$ و دیگری برای $\text{C}=\text{C}$ مشاهده نمی‌شود. (بخش ۵-۱۷)، و تنها یک نوار جذبی وجود دارد. این نوار در فرکانس حد واسط $\text{C}-\text{C}$ و $\text{C}=\text{C}$ ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده دو پیوند هم ارز $\text{C}=\text{C}$ می‌باشد. شدت این نوار- این نوار شدیدترین نوار مادون قرمزی است که از ترکیبات آلی به دست آمده-

در این موارد از آنجایی که سابستریتهای آللی هستند لذا، کاتیونهای واسطه هم کاتیون آللی خواهند بود.



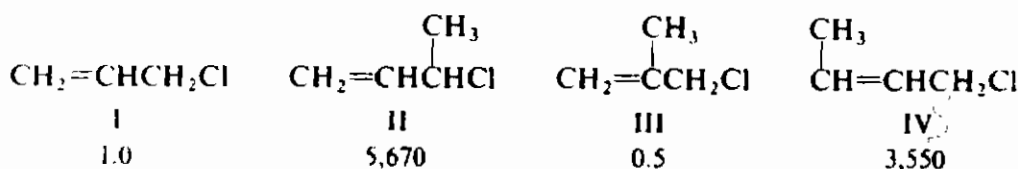
از آنچه که تاکنون در باره کاتیون آللی آموخته‌ایم چه پیش‌بینی‌هایی می‌توانیم در مورد این واکنشهای S_N1 داشته باشیم؟

در واکنشهای S_N1 سرعت تشکیل کربوکاتیون عامل تعیین‌کننده سرعت کلی واکنش است. تا اینجا در یافته‌ایم که سرعت تشکیل کربوکاتیون‌ها چه در جایگزینی نوکلئوفیلی، حذفی و یا افزایشی - نسبت مستقیم با پایداری آنها دارد. بنابراین انتظار داریم که سابستریتهای آللی سرعتی مشابه با سابستریتهای نوع دوم در واکنشهای S_N1 داشته باشند. یکبار دیگر پیش‌بینی ما درست از کار درآمد. سولولیز سابستریتهای آللی (برای مثال، آللیل کلرید و یا آللیل توسیلات) که به نظر می‌رسد طبق مکانیسم S_N1 صورت پذیرد، از نظر سرعت انجام واکنش شباهت بسیار زیادی با سابستریتهای نوع دوم در واکنش S_N1 دارد. گاهی هم قدری سریعتر عمل می‌کند. دیدیم که سابستریتهای نوع دوم، در واکنشهای S_N1 ، خیلی سریعتر از سابستریتهای نوع اول وارد واکنش می‌شوند. (یادآوری: به احتمال زیاد که تمام و یا تقریباً تمام سرعت‌های محاسبه‌شده برای سولولیز سابستریتهای نوع اول (بخش ۲۵-۶) برای واکنش‌هایی است که از طریق S_N2 پیش می‌روند.) بنابراین در جایگزینی نوکلئوفیلی کاتیون آللی - مانند کاتیون نوع دوم - احتمالاً یک میلیون برابر سریع‌تر از ترکیبات اشباع شده مشابهش یعنی کاتیون n - پروپیل تشکیل می‌شود. ما اکنون می‌توانیم ترتیبی را که در مورد سابستریتهای در قسمت ۲۵-۶ به کار بردیم به شکل زیر تعمیم دهیم.



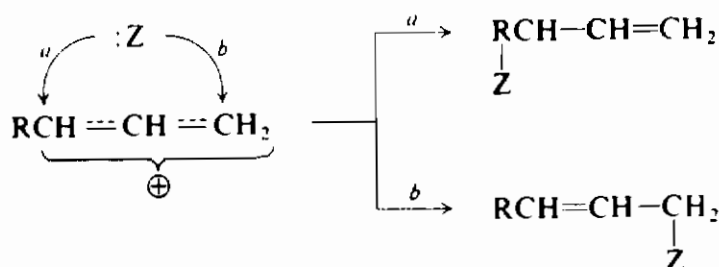
قدرت واکنش‌دهندگی را که در مورد آن ما بحث نمودیم، مربوط به سابستریتهای آللی است که فقط دارای یک گروه آللی ساده یعنی $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ هستند. وجود استخلاف‌های آلکیل - در هردو انتهای سیستم آللی - باعث افزایش بیشتر در قدرت واکنش‌دهندگی آنها می‌گردد.

مسئله ۹-۱۰ برای سولولیز چندین آللیل کلرید در فرمیک اسید (HCOOH) که دارای مقدار کمی آب است، سرعت‌های نسبی زیر اندازه‌گیری شده است:

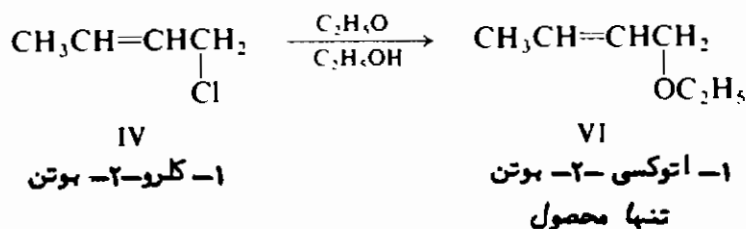


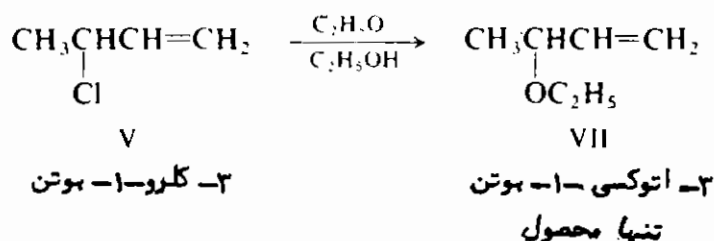
تمام ساختمانهای مناسب را در مورد آنها رسم کرده و این حقیقت را که گروه متیل در III بطور خفیف باعث کاهش فعالیت ، و در ترکیب IV (که دورتر از مرکز واکنش می باشد) ، بطور قوی باعث افزایش فعالیت می شود و تقریباً "مانند گروه متیل در ترکیب II عمل می کند ، توجیه نمائید .

اجازه دهید یک پیش بینی دیگر در مورد این سابستریت ها بنمائیم : ما انتظار داریم که واکنش های S_N1 سابستریت های آلیلی ، نوآرایی آلیلی را از خود نشان دهند . در دومین مرحله از واکنش های S_N1 ، ترکیب کاتیون با نوکلئوفیل می بایست بر روی هر یک از کربن های انتهایی سیستم آلیلی انجام شود ، و چنانچه ساختمان اقتضاء نماید ، دو محصول متفاوت ایجاد می گردد .

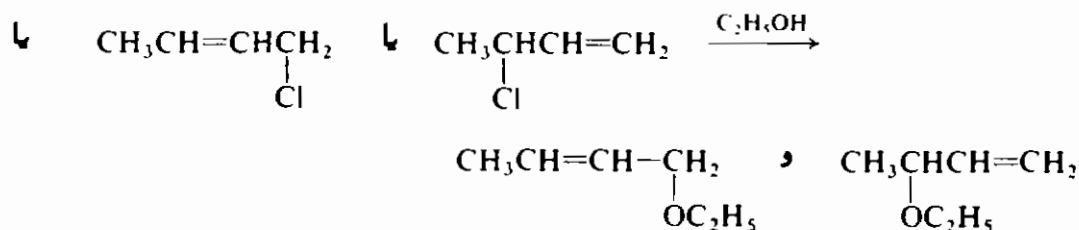


حقایق چه هستند؟ تبدیل دو آلیل کلرید IV و V که نسبت به هم ایزومر هستند به اتیل اترهای VI و VII را در نظر بگیرید . در محلول غلیظ سدیم اتوکسید در اتانول ، هر کدام از این کلریدها طبق سینتیک درجه دوم عمل می نمایند ؛ ترکیب IV بطور انحصاری ترکیب VI و ترکیب V بطور انحصاری ترکیب VII را می دهد . در غلظت بسیار بالایی از یک نوکلئوفیل قوی ، واکنش مذکور قطعاً از طریق S_N2 پیش می رود ؛ نوکلئوفیل حمله کننده ، به همان کربنی وصل می شود که یون کلر از آن جدا شده است .





حال اگر همین کلریدها در اتانول و در غیاب باز اضافی حرارت داده شوند، مسیر واکنش به طور چشم گیری تغییر خواهد کرد. هرکدام از سبستریت های آلیلی که وارد واکنش شوند، هر دو نوع اتر در محصول مشاهده می گردد. در صورت سولواته شدن، واکنش به سوی تبعیت از مکانیسم S_N2 میل می کند؛ و همان طور که ما پیش بینی نمودیم، نوآرایی آلیلی هم انجام می شود.



در مثال فوق، نشان داده ایم که کلریدهای ایزومری تشکیل مخلوط مشابهی از کاتیون های آلیلی می دهند. اگر واقعا "چنین بود، می بایست انتظار داشته باشیم که یک نوع محصول از این دو سبستریت حاصل گردد. ولی این چنین نیست و نه تنها در این مورد بلکه در موارد دیگر نوآرایی آلیلی هم این موضوع صحت ندارد. اگرچه هر دو کلرید ایجاد مخلوطی از هر دو نوع محصول ایزومری می نمایند ولی در هر مورد سهم دقیق هرکدام از دو محصول در ترکیب فوق فرق می کند و بستگی به این دارد که از کدام کلرید این مخلوط به دست می آید.

اگر در باره این موضوع فکر نمائیم، در خواهیم یافت که زیاد هم عجیب نیست. کاتیون ها - که توسط هترولیز ایجاد می شوند - به دو دلیل یکسان نیستند. اولاً "شواهدی موجود است که واسطه ها به صورت یک زوج یون می باشند (در حقیقت بسیاری از شواهد اولیه و مستحکم دال بر واسطه بودن یک زوج یون از مطالعه چنین سیستم آلیلی حاصل گردیده است). البته این زوج یونها یکسان نیستند: ساختمان دقیق زوج یونها نحوه استقرار یونهای کلر - بستگی به کربنی دارد که یون کلر از آن جدا می شود، (۱- C یا ۳- C).

ثانیا "تشکیل کاتیون های آلیلی، مانند کاتیون های نوع دوم به احتمال زیاد با امداد نوکلئوفیلی همراه است (بخش ۳-۶). اینهم می بایستی برحسب سبستریت فرق کند

و همینطور ساختمان کاتیون‌هایی که به‌طریقه نوکلئوفیلی سولواته شده‌اند هم فرق می‌کند. (احتمال این هم وجود دارد که بخشی از واکنش کاملاً توسط مکانیسم S_N2 انجام شود).

مسأله ۱۱-۹ در واکنش با HCl ، ۳،۱- بوتادی ان تولید مخلوطی از ۳-۲- کلرو ۱- بوتن و ۱- کلرو-۲- بوتن می‌نماید. چگونه ایجاد این دونوع محصول را توجیه می‌نمائید؟

۱۴-۹ پایداری کربوکاتیون‌ها: اثر رزونانس

Stabilization of carbocations: the resonance effect

در مقدمه کربوکاتیون‌ها، (بخش ۲۲-۶) ما در باره پایداری نسبی آنها که مهم‌ترین اهمیت را در شناخت خواص شیمیائی‌شان دارد صحبت نمودیم؛ و همان‌طور که دیدیم ارتباط مستقیم قابل ملاحظه‌ای بین پایداری کربوکاتیون‌ها و پایداری حالت گذرای آنها و در نتیجه تشکیل حالت گذرا در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی وجود دارد.

همان‌طور که گفته شد (بخش ۲۴-۶)، پایداری یک کربوکاتیون بستگی به توزیع بار دارد. توزیع بار هم به‌نوبه خود بستگی به این دارد که اتم کربنی که دارای کمبود الکترونی است، چگونه می‌تواند کمبود الکترونی خود را از قسمت‌های دیگر مولکول تأمین نماید. یکی از راه‌هایی که کربن می‌تواند کمبود الکترونی خود را تأمین نماید، اثر القایی یک استخلاف می‌باشد: عوامل الکترون‌دهنده این عمل را از طریق فضایی و یا از طریق چهار-چوب مولکولی انجام می‌دهند و با افزایش فاصله بین استخلاف و مرکز واکنش اثر القایی تدریجاً تضعیف می‌شود. (البته الکترون‌کشندگی تاثیر عکس هم دارد به‌این صورت که باعث تشدید بار و ناپایداری کربوکاتیون می‌گردد).

اکنون ما به‌طریقی دیگر از نحوه توزیع، یعنی اثر رزونانسی (یا اثر مزدوج‌کننده) مواجه می‌شویم که ناشی از همپوشانی بین بعضی از اوربیتال‌هاست. برخلاف اثر القایی، قدرت اثر رزونانسی با افزایش و یا کاهش فاصله تدریجاً تغییر نمی‌یابد. اثر رزونانسی تابع قانون همه یا هیچ است و وابسته به ارتباط ویژه بین اتم‌های برهم‌کنش‌کننده است و این ارتباط را ما مزدوج شدن می‌نامیم.

قبلاً گفتیم (۲۱-۶) که دو سیمای ساختمانی یک کربوکاتیون به‌طور نزدیکی در تعیین پایداری آن دخالت دارند: اربیتال p ، اگرچه ظاهراً خالی است، و مسطح بودن در حول کربن با کمبود الکترونی. حال می‌بینیم که چگونه این موارد ایجاد می‌شوند. در یک کربو-کاتیون مزدوج شده، اوربیتال p به‌منظور ایجاد همپوشانی که کمبود الکترونی اتم کربن را

تامین کند ، در دسترس قرار می‌گیرد و مسطح‌بودن اوربیتال p ، ایجاد همپوشانی را از نظر هندسی میسر می‌سازد .

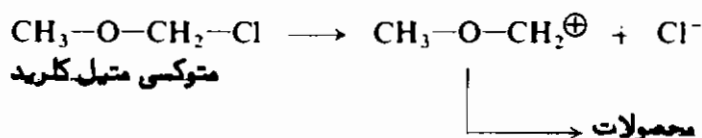
ما در خواهیم یافت ، کربنی که دارای کمبود الکترونی است ، می‌تواند به‌غیر از یک پیوند دوگانه کربن - کربن، ساده با اتم‌ها و گروه‌های مختلف همپوشانی نماید : از همه قابل-توجه‌تر مزدوج‌شدن آن با گروه آریل است که کاتیونهای بنزیلی نامیده می‌شوند (بخش ۱۷-۱۶) . اوربیتال خالی p می‌تواند به‌غیر از اوربیتال‌های π با سایر اوربیتال‌ها همپوشانی نماید . این همپوشانی می‌تواند شامل الکترون‌های زوج‌نشده که در موقعیت مناسب در اتم‌ها قرار دارند و حتی اوربیتال‌های σ مربوط به پیوندهای کربن - هیدروژن باشد (بخش ۱۵-۹) . در تمام این موارد جابجایی الکترون و پخش بار باعث پایداری کربوکاتیون می‌گردد . اما در بعضی واکنش‌ها به‌جای بار مثبت بار منفی است که توسعه می‌یابد . خواهیم دید که پایدارترین ، سهل‌الوصولترین ، و مهم‌ترین آنیونها آنهایی هستند که مزدوج‌شده هستند ، و این ترکیبات پایداری و نهایتاً "اهمیت‌شان را مدیون توزیع بار از طریق رزونانس هستند . جابجایی الکترون‌ها ، از طریق رزونانس قدرتمندترین عامل قطبی است که در پایداری یک مولکول باردار ، چه مثبت و چه منفی ، تاثیر می‌گذارد و همچنین یک نقش هدایت‌کننده در تعیین جهت‌گیری و قدرت واکنش‌دهندگی در بسیاری از واکنش‌های آلی و حتی در تعیین مسیر واکنش دارد .

۱۵ - ۹ پایداری کربوکاتیون‌ها : نقش زوج الکترون‌های غیرمشترک

Stabilization of carbocations: the role of unshared pairs

اکنون اجازه دهید که مزدوج‌شدن یک کربن با کمبود الکترونی و یک اتم که دارای یک زوج الکترون غیر مشترک است را بررسی ناعیم .

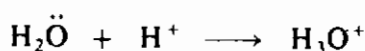
کلرو اتر ، متوکسی متیل کلرید ، بیشتر از 10^4 مرتبه سریعتر از متیل کلرید و حتی سریعتر از آلیل کلریدهای از هر خانواده سولولیز (از طریق مکانیسم S_N1) می‌شوند ، چگونه می‌توان این افزایش فوق‌العاده سرعت سولولیز ناشی از گروه CH_3O را توجیه کرد ؟



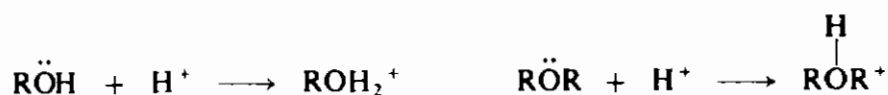
طبق معمول واکنشهای S_N1 به بررسی ساختمان کربوکاتیون واسطه می‌پردازیم . به‌اتم کربنی که دارای کمبود الکترونی می‌باشد یک اتم اکسیژن متصل است . اکسیژن عنصری الکترو

نگاتیو است و مانند هالوژن یک اثر القایی کشندگی الکترون اعمال می نماید و همانطور که دیده ایم (بخش ۳۱-۶) این اثر باعث پایداری کربوکاتیون می گردد. ولیکن اگر توازنی بین سرعت تشکیل و پایداری وجود داشته باشد، ما به شواهدی دال بر پایداری زیاد کربوکاتیونها دست پیدا خواهیم کرد.

این توازن وجود دارد: اندازه گیریها نشان داده اند که کاتیون متوکسی متیل ۷۶ کیلوکالری برمول پایدارتر از کاتیون متیل و حتی پایدارتر از کاتیون بوتیل نوع سوم است. در اینصورت اکسیژن قادر است که الکترون آزاد نماید؟ با دخالت اثر رزونانس، پاسخ مثبت می باشد. اگرچه اکسیژن الکترون گاتیو است ولی اکسیژن گروه $\text{CH}_3\text{O}-$ خاصیت بازی داشته و دارای یک زوج الکترون غیرمشارک می باشد که تمایل به اشتراک گذاشتن آنها و به دست آوردن بار مثبت دارد. درست مانند آب که یک پروتون در جهت تشکیل یون هیدرونیوم (اکسونیوم) می پذیرد.



الکل و اترها هم این پروتون را در جهت تشکیل یونهای اکسونیم استخلاف شده جذب می کنند.



تأثیراتی را که اکسیژن بر روی پایداری کربوکاتیون دارد - در این جا و بسیاری از واکنشهای دیگر این گونه توجیه می شود که اکسیژن قادر است بیشتر از یک زوج الکترون با کربن همراه با کمبود الکترونی به اشتراک بگذارد و بنابراین بار مثبت را در خود اسکان دهد. اساساً این قدرت بازی اکسیژن است که در این امر دخالت می کند.

با این زمینه اکنون به بررسی ساختمان کاتیون متوکسی متیل می پردازیم. ما برای این کاتیون تنها ساختمان I را رسم نموده ایم، اما قادریم که ساختمان این کربوکاتیون را به شکل ساختمان II هم نمایش دهیم. در اینجا هم شرایط برای وقوع پدیده رزونانسی ایجاد گردیده و دو ساختمان که تنها در آرایش الکترونها با هم فرق می کنند وجود دارند.



I

II

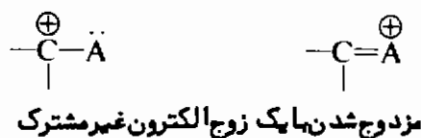
مخصوصاً پایدار:

هراتم دارای هشتمی است

از میان این دو ساختمان، ما انتظار داریم که ساختمان II خیلی پایدارتر باشد، چون در آن هر اتم (البته با استثناء اتم هیدروژن) دارای هشتایی کامل از الکترونها هستند. اتم اکسیژن به وسیله اشتراک گذاشتن دو زوج الکترون با اتم کربن - و کسب بار مثبت - باعث تکمیل ساختمان هشتایی اتم کربنی خواهد شد که دارای کمبود الکترونی است. ساختمان II پایدارتر بوده و به خوبی نمایانگر ساختمان واقعی این کاتیون می باشد. بنابراین این کاتیون مذکور یک کربوکاتیون نمی باشد، بلکه یک یون اکسونیم است. این یون اکسونیم که از متوکسی متیل کلرید بدست می آید، خیلی پایدارتر از کربوکاتیونی است که از یک آلکیل کلرید ساده بدست می آید و بنابراین سرعت تشکیل آن بسیار زیادتر می باشد.

(برای مثال ساختمان H_3O^+ و CH_3^+ را مقایسه نمایید. در این جا مساله این نیست که کدام اتم (کربن یا اکسیژن) می تواند بهتر بار مثبت را در خود جای دهد، بلکه مساله داشتن ساختمان هشتایی کامل در مقابل هشتایی غیر کامل است.)

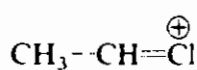
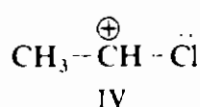
این یک سیستم مزدوج شده می باشد: پیوند دوگانه به وسیله همپوشانی اوربیتال p خالی اتم کربن با اوربیتال های p پر اتم اکسیژن به وجود می آید. اتم کربن با کمبود الکترونی یک کربوکاتیون می تواند با یک زوج الکترون غیر مشترک بر روی اتم هایی غیر از اکسیژن مانند نیتروژن، گوگرد و حتی هالوژن مزدوج شود. ما همچنین در خواهیم یافت که پایداری حاصله از کربوکاتیون، نه تنها در واکنش های هترولیز، بلکه در بسیاری از انواع دیگر واکنش ها باعث تاثیر زیادی بر روی سرعت واکنش می گردد.



بنابراین در مورد یون اکسونیم آزاد شدن الکترون از طریق اثر رزونانس به مراتب قویتر از اثر کشندگی الکترون ناشی از اثر القایی می باشد و بنابراین قدرت واکنش دهنده گی را کنترل می کند. حال بیایید حالتی را در نظر بگیریم که در آن دو عامل فوق در حال موازنه باشند. برای این منظور به بررسی تشکیل یک کربوکاتیون در یک نوع دیگر از واکنش یعنی واکنش افزایشی الکتروفیلی می پردازیم و اثر عنصر کلر را مورد مطالعه قرار دهیم. برای مثال افزوده شدن هیدروژن یدید به وینیل کلرید را انتخاب نموده و قدرت واکنش دهنده گی و جهت گیری را در این واکنش مورد توجه قرار می دهیم. حقایق اینها هستند: واکنش افزایشی آهسته تر از اتیلن صورت می گیرد و منجر به تولید محصول ۱-کلرو-۱-ید و اتان می شود.

قوی‌ترین، اثر القایی وجود داشته باشد که منتج به حداکثر پایداری می‌شود. چگونه ما قادر به توجیه این جهت‌گیری عجیب هستیم؟

پاسخ این سؤال در مزدوج شدن می‌باشد: مزدوج شدن بین کربن با کمبود الکترونی و زوج الکترون غیرمشترک مربوط به کلر. کاتیونی که واقعا "تشکیل می‌شود نمی‌توان به‌طور مناسب به وسیله ساختمان IV نمایش داد، بلکه هیبریدی از IV با ساختمان VI می‌باشد، که در آن کربن و کلر به وسیله یک پیوند دوگانه به هم متصل هستند و کلر حاصل دارای بار



VI
مخصوصاً پایدار:

هراتم دارای هشتایی است

مثبت می‌باشد. مانند یون اکسونیم که قبلاً "بحث گردید، ساختمان VI نسبتاً پایدار است چون در آن هراتم (باستثناء هیدروژن) دارای هشتایی کامل هستند. در کاتیون VI، که بار مثبت بر روی C-۲ واقع گردیده، مزدوج شدن قابل مقایسه‌ای وجود ندارد و ساختمانی مانند VI ندارد که در هیبرید شرکت کند. بنابراین با توجه به سهمی که کاتیون VI در هیبرید دارد، کاتیون IV را که در آن بار مثبت بر روی C-۱ واقع شده پایدارتر می‌سازد.

کلراز طریق اثر القایی اش تعامیل به کشیدن الکترون‌ها و بنابراین نا پایدار کردن کربوکاتیون واسطه دارد. این اثر در هر دو اتم کربن احساس می‌شود، اما در C-۱ خیلی قوی‌تر است. کلراز طریق اثر رزونانسی خود تعامیل به آزاد کردن الکترون و بنابراین پایدار کردن کربوکاتیون واسطه دارد. این اثر آزادکنندگی الکترون تنها در C-۱ موثر است.

اثر القایی قوی‌تر از اثر رزونانسی است و باعث کشندگی الکترون و نتیجتاً غیرفعال شدن مولکول در مقایسه با اتیلن غیراستخلاف شده می‌شود. در تشکیل کاتیونی که بار مثبت بر روی C-۱ واقع است، اثر رزونانسی با اثر القایی مخالفت می‌کند، و در نتیجه این کاتیون را نسبت به کاتیون متناوب کمتر پایدار می‌سازد.

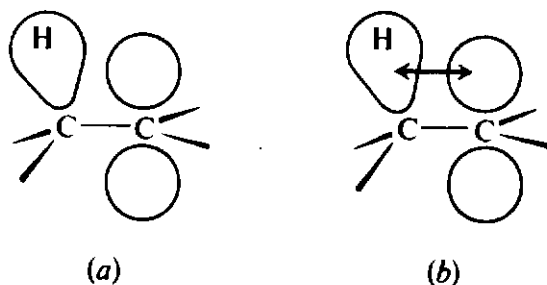
از این رو قدرت واکنش دهندگی به وسیله اثر القایی قوی‌تر کنترل شده و جهت‌گیری به وسیله اثر رزونانسی کنترل می‌گردد؛ گرچه اثر رزونانسی ضعیف‌تر است ولی انتخابی‌تر می‌باشد. (در بخش ۱۹-۱۵ ما دقیقاً به تاثیر اثرات القایی و رزونانسی در تعیین قدرت واکنش - دهندگی و جهت‌گیری در یک واکنش - واکنش جایگزینی الکتروفیلی آروماتیک - پی خواهیم برد که گرچه ظاهراً با این مورد متفاوت بنظر می‌رسد ولیکن اساساً "کاملاً" مشابه می‌باشند.) به منظور توجیه استرئوشیمی افزایش هالوژن‌ها به آلکن‌ها، دیدیم که (بخش ۱۸-۸)

یک یون هالونیم واسطه در نظر گرفته شد: هالوژن به عنوان عاملی که دو زوج الکترون به اشتراک می‌گذارد و بار مثبت کسب می‌کند تصویر شد. علی‌رغم الکترونگاتیوی زیاد هالوژن، چنین واسطه‌ای - بر اساس شواهد استرئوشیمیایی - پایدارتر از یک کاتیون باز می‌باشد. اثر رزونانسی را که در اینجا تشریح نمودیم و نیز در تشکیل یونهای هالونیم، پایداری نسبی وابسته به الکترونگاتیوی اتم حامل بار مثبت نیست بلکه وابسته به تکامل در مقایسه با عدم تکامل هشتایی می‌باشد.

۱۶ - ۹ پایداری رزونانسی کاتیونهای آلکیل. فوق مزدوج شدن

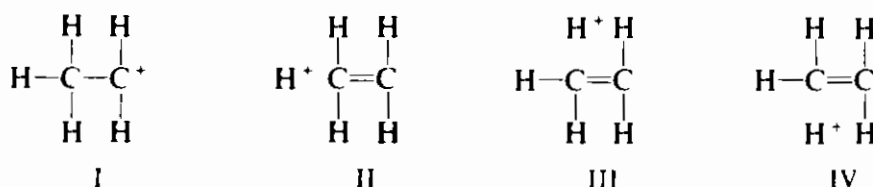
Resonance stabilization of alkyl cations: hyperconjugation

حال به جای دیگری که کربن با کمبود الکترون یک کربوکاتیون ممکن است الکترون کسب کند: یعنی پیوندهای کربن - هیدروژن نظری می‌افکنیم. تصور می‌شود که اربیتال خالی p یک کربوکاتیون بتواند شبیه به اربیتال p یک رادیکال آزاد، با اربیتالهای σ گروههای آلکیل متصل به خود همپوشانی کند، (شکل ۴-۹)



شکل ۴-۹ فوق مزدوج شدن در یک کربوکاتیون (a) اربیتالهای مجزای σ و p (b) همپوشانی اربیتالها.

آن چنان که ما در مورد رادیکالهای آزاد بحث کردیم، این نوع همپوشانی به الکترونهای فرد اجازه می‌دهد که در بهم پیوستن سه هسته یعنی دو کربن و یک هیدروژن، آنها را یاری کنند این نوع عدم استقرار را به عنوان فوق مزدوج شدن می‌شناسیم، به عنوان مثال، از نقطه نظر رزونانسی کاتیون اتیل نه تنها هیبریدی با ساختمان I می‌باشد، بلکه سه ساختمان II، III و IV هم دارد که در آن یک پیوند دوگانه بین دو کربن به وجود می‌آید و بار مثبت به وسیله یک هیدروژن حمل می‌شود.



به همان میزانی که پیوند کربن - کربن خصلت پیوند دوگانه را پیدا می‌کند، کربن با کمبود الکترونی الکترون بدست آورده و بار مثبت بین سه هیدروژن پخش می‌شود. با افزایش شاخه در کربوکاتیون، پراکندگی بار و در نتیجه پایداری بیشتر خواهد بود. پراکندگی در کاتیون ایزوپروپیل بر روی شش هیدروژن و در کاتیون بوتیل نوع سوم بر روی نه هیدروژن می‌باشد.

ما قبلاً (بخش ۲۴-۶) آزد شدن الکترون بتوسط گروه‌های آلکیل را تحت عنوان اثر القایی بیان نمودیم، در این جا ما آنرا به صورت یک اثر رزونانسی می‌بینیم. علی‌رغم کار زیادی که بر روی این مساله انجام شده، اما اهمیت نسبی این دو عامل مشخص نیست. مکرراً در می‌یابیم که این دو اثر به عنوان اثر "القایی - فوق مزدوج شدن" گروه‌های آلکیل بیکدیگر پیوند می‌یابند. در این کتاب ما غالباً "به اثر القایی گروه‌های آلکیل اشاره خواهیم کرد، اما بایستی بخاطر داشت که اثر القایی ممکن است شرکت فوق مزدوج شدن را هم شامل باشد.

۱۷ - ۹ جایگزینی نوکلئوفیلی در سابستریت‌های آلیلی: S_N2

Nucleophilic substitution in allylic substrates: S_N2

اجازه دهید به رفتار سابستریت‌های آلیلی در جایگزینی نوکلئوفیلی برگردیم. دیدیم که در واکنش‌های S_N1 سابستریت‌های آلیلی فعالیت‌های مشابه با سابستریت‌های نوع دوم دارند. علت آنرا به پراکندگی بار مثبت در حالت گذرای مرحله تعیین‌کننده سرعت نسبت دادیم. حال، در جایگزینی نوکلئوفیلی به طریق S_N2 در می‌یابیم که سابستریت‌های آلیلی تقریباً به اندازه سابستریت‌های اشباع شده نوع اول فعال هستند (اغلب سابستریت‌های آلکیل تا اندازه‌ای - تا ۴۰ برابر یا بیشتر - فعالیت‌ترند). این موضوع نیز قابل درک است: عامل عمده تعیین‌کننده قدرت واکنش‌دهندگی S_N2 ممانعت فضائی است و گروه آلکیل به اندازه یک گروه غیر شاخه‌دار نوع اول بزرگ می‌باشد.

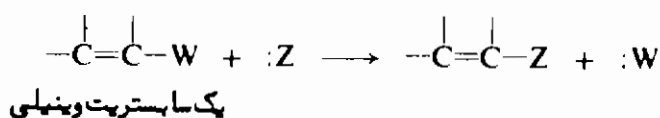
گروه آلکیل تا اندازه‌ای هردو مورد را به بهترین وجهی داراست؛ یعنی گنجایش پراکندگی بار بوسیله آن قابل مقایسه با گروه نوع دوم است، ولیکن آنقدر حجیم نیست که مانع حمله مستقیم نوکلئوفیلی شود. به همان میزانی که پیوند کربن - کربن خصلت پیوند دوگانه را پیدا می‌کند کربن با

مسأله ۱۲ - ۹ در سولولیز دیدیم (مساله ۱۰-۹ صفحه ۵۷۰) که ۲-کلرو-۱-بوتن ۵۶۰۰ بار از آلایل کلرید فعالیت بیشتر است. برعکس در واکنش درجه دوم با سدیم اتوکسید در اتانول، فقط یک بیستم فعالیت آلایل کلرید را دارد. چه توجیهی برای این قدرت های واکنش دهندگی نسبی غیرعادی دارید؟

۱۸-۹ جایگزینی نوکلئوفیلی در سابستریت های وینیلی

Nucleophilic substitution in vinylic substrates

بررسی خود را از اثر پیوند دوگانه بر روی جایگزینی نوکلئوفیلی ادامه می دهیم و نگاهی به سابستریت هایی می اندازیم که گروه ترک کننده به کربن با پیوند دوگانه متصل است. اینها سابستریت های وینیلی هستند.

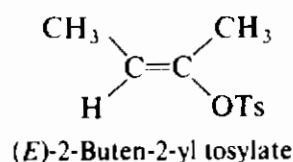


دیدیم (بخش ۳۳-۶) که یک آلکیل هالید در اثر گرم شدن با نیترات نقره الکنی و در نتیجه رسوب کردن هالید نقره غیر قابل محلول بسادگی قابل شناسایی است. این واکنش یک مثال از جایگزینی نوکلئوفیلی - سولولیز - است که در آن یون نقره کمک به خارج ساختن یون هالید می نماید. این واکنش با سرعت با برومیدهای نوع سوم، آلیلی و بنزیلی (بخش ۱۸-۱۶) انجام می شود. واکنش با برومیدهای نوع اول و دوم پنج دقیقه طول می کشد. بهرحال هالیدهای وینیلی (یا آریل هالیدها، بخش ۵-۲۵) تحت این شرایط هالید نقره ایجاد نمی کنند. وینیل برومید را می توان روزها با $AgNO_3$ الکی حرارت داد. بدون اینکه $AgBr$ تشخیص داده شود. بطور کلی هالیدهای وینیلی در مقابل جایگزینی نوکلئوفیلی خیلی از هالیدهای اشباعی همترازشان فعال تر هستند. آنها معمولاً در سنتز ترکیبات آلی بر پایه واکنشهای جایگزینی آلکیل هالیدها (بخش ۱۰-۶) بکاربرده نمی شوند. چگونه این قدرت واکنش دهندگی کم وینیل هالیدها را می توان توجیه نمود؟ برای فهم این مطلب، این حقیقت را که آنها شامل پیوند گرین - هالوژن فوق العاده قوی هستند باید اساس قرارداد. جدول ۳-۱ (صفحه ۲۹) نشان می دهد که انرژی تفکیک ناهمگن پیوند وینیل کلرید 207 kcal است که در مقایسه با 19 kcal برای اتیل کلرید و 227 kcal برای متیل کلرید مقداری کمتر است. این مقادیر برای فلوریدها، کلریدها و یدیدها نیز اختلاف مشابهی را نشان می دهد. برای شکستن پیوند کربن - هالوژن در وینیل هالید در مقایسه با اتیل هالید

۱۶-۱۸ kcal انرژی بیشتر مورد لزومست. بجز پیوند در متیل هالیدها این قویترین پیوند کربن - هالوژنی است که تا کنون با آن مواجه شده ایم.

پیشنهاد شده است که دو عامل مسئول قدرت غیرمعمول پیوند وینیل - هالوژن است: (الف) این پیوند از همپوشانی یک اوربیتال sp^2 کربن بجای اوربیتال sp^3 کربن اشباعی به دست آمده است (بخشهای ۴-۷ و ۳-۹)؛ (ب) بوسیله رزونانس بعضی از خصوصیات پیوند دوگانه را دارد. ما این مطلب را مفصلتر مورد بحث قرار خواهیم داد (بخش ۶-۲۵).

فعلًا فقط می توانیم بگوییم که به نظر می رسد هر دو عامل دست اندرکار باشند. همچنین کاملاً به نظر می رسد که این دو عامل باعث قوی شدن پیوند دوگانه کربن و اکسیژن گروههای ترک کننده ای مانند توسیلاتها هستند. در هر حالت سبستریتهای وینیلی شامل گروههای ترک کننده معمول، در فعالیت کم هالیدهای وینیلی سهم دارند. بنا بر این سرعت واکنش (E) -۲- بوتن -۲- ایل توسیلات با متانول آبکی فقط یک میلیونیم سرعت واکنش بوتیل توسیلات نوع دوم با متانول است.

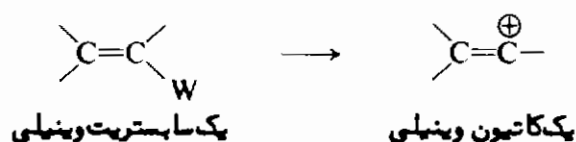


حقیقت این است که پیوند وینیل - هالوژن بسیار قوی است. واکنش از هر مسیر S_N1 یا S_N2 اتفاق بیفتد مرحله تعیین کننده سرعت شامل شکستن پیوند کربن - هالوژن است. هرچه این پیوند قوی تر باشد، سخت تر شکسته شده و واکنش کندتر است. با این مطلب به عنوان نقطه شروع اجازه دهید این واکنشها را مورد بررسی بیشتر قرار دهیم.

۹-۱۹ جایگزینی نوکلئوفیلی در سبستریتهای وینیلی: کاتیونهای وینیلی

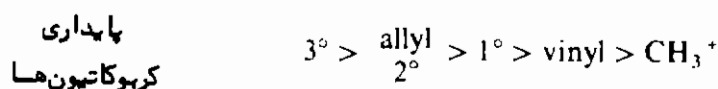
Nucleophilic substitution in vinylic substrates: vinylic cations

همان طور که بزودی در خواهیم یافت سبستریتهای وینیلی از نوع خاصی از طریق S_N1 و نه از طریق S_N2 وارد واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی می شوند جایگزینی از نوع S_N1 را مورد بررسی قرار می دهیم. البته چنین واکنش سبستریتهای وینیلی شامل کاتیونهای وینیلی است.



قدرت واکنش دهنده‌گی فوق‌العاده کم هالیدهای وینیلی به وسیله S_N1 نشان دهنده‌های این حقیقت است که کاتیونهای وینیلی بکندی از این سبستریتها نتیجه می‌شوند. تاکنون مشاهده کردیم که بین پایداری کربوکاتیونها و سرعت تشکیل آنها رابطه مستقیمی وجود دارد. پس باید سؤال کنیم که آیا کاتیونهای وینیل بطور نسبی ناپایدارند؟

ما شاهدی دیدیم که چنین است. اگر برای تشکیل آن $18-16$ kcal انرژی بیشتر از تشکیل کاتیونهای اتیل لازمست پس طبق تعریف کاتیونهای وینیل پایداری کمتری نسبت به کاتیونهای اتیل داشته - نسبت به هالیدی که از آن تشکیل می‌شوند - و نسبت به کاتیونهای متیل به اندازه $20-16$ kcal پایدارترند. از این روی می‌توانیم ترتیب بخش $12-9$ را وسعت



دهیم (باید تاکید نمود که تا مادامی که اختلافی مشاهده نکرده‌ایم، محل کاتیون وینیل در این ترتیب نسبت به پایداری سبستریتها مربوط به تفکیک نا همگن است. ما اهمیت این محدودیت را در بخش ۹-۱۳ خواهیم دید)

چگونه می‌توانیم این پایداری کم کاتیون وینیل را توجیه کنیم؟ اجازه دهید به خود یادآور شویم که چگونه می‌توانیم با این نوع مسائل برخورد کنیم. اندازه پایداری یک کربوکاتیون بسادگی مقدار انرژی است که برای ایجاد آن از هر سبستریتی که انتخاب کنیم، لازمست. این مقدار انرژی برای کاتیونهای مختلف، متفاوت است.

حال مرحله ذهنی آغاز می‌شود. ما این اختلاف را بنحوی تشریح می‌کنیم تا یک الگوی عمومی برای قرارداد آنها داشته باشیم. ما در جستجوی عواملی هستیم که توجیه‌کننده این اختلافات و منطبق بر بقیه اصول نظریه ساختمانی باشد. تا کنون در تجزیه ذهنی خود در مورد پایداری کربوکاتیونها ما نظر خود را بر روی اختلاف بین کاتیونها معطوف کرده‌ایم. به عنوان مثال صعود انرژی از بوتیل کلرید نوع دوم به کاتیون نوع سوم کم‌تر از صعود انرژی از ایزوپروپیل کلرید به کاتیون ایزوپروپیل است زیرا می‌توان گفت که سطح انرژی کاتیون بوتیل نوع سوم به وسیله پخش بار پائینتر است. عامل خاصی برای این که ببینیم بوتیل کلرید نوع سوم با ایزوپروپیل کلرید اختلاف دارد وجود ندارد؛ ولیکن عاملی برای اختلاف گذاردن بین کاتیونها وجود دارد و آن پخش بار است. این طرز برخورد خوبی عمل می‌نماید.

ولیکن در ایجاد کاتیونهای وینیل شرائط متفاوت است. ابتدا همان‌طور که در بخش ۹-۱۳ خواهیم دید کاتیونهای وینیل می‌توانند به وسیله واکنشهایی غیر از هترولیز ایجاد شوند. ثانیا واضح است که وینیل‌ها "کاملا" با آلکیل‌ها هالیدهای اشباعی از هر طبقه

اختلاف دارند. علی‌رغم اختلاف در پایداری بین کاتیونهای 1° ، 2° ، 3° پیوندهای کربن-هالوژن در هالیدهای ما در تقریباً "دارای طولهای مشابهی هستند. به‌عکس دروینیل‌هالیدها پیوند کربن-هالوژن کوتاه‌تر است. مطابق با این مورد که هرچه پیوند کوتاه‌تر باشد قوی‌تر است و بدین‌علت که کربن از اوربیتالهای هیبریدی sp^2 استفاده کرده است واضح است که پیوند کربن-هالوژن دروینیل‌هالیدها دارای خصوصیات پیوند دوگانه است (بخش ۶-۲۵). بنابراین تفسیر ما چنین است. هنگامی که از هالیدهای آلی شروع می‌کنیم صعود به تپه انرژی برای کاتیون وینیل بیشتر از صعود به تپه انرژی برای کاتیون اتیل است. نه به‌علت این که عواملی دست‌اندرکارند تا سطح انرژی کاتیون وینیل را بالا ببرند بلکه عواملی وجود دارند تا سطح انرژی وینیل‌هالید را پایین ببرند.

احتمالاً " یک عامل غیرپایدارکننده برای کاتیون وینیل وجود دارد ولیکن تخمین اهمیت آن مشکل است. گرچه هیدروکربنها عموماً "اسیدهای بسیار ضعیفی هستند ولیکن قدرت اسیدی نسبی آنها قابل اندازه‌گیری است. هیدروژن متصل به کربن پیوند دوگانه اسیدی‌تر از هیدروژن متصل به کربن با پیوند ساده است. (هنگامی که هیدروژن به کربن متصل به پیوند سه‌گانه اتصال داشته باشد اسیدی‌تر است بخش ۱۱-۱۳) کربن متصل به پیوند دوگانه بصورت عنصری متفاوت با کربن متصل به پیوند ساده رفتار می‌کند. یعنی الکترو-نگاتیوتر است. الکترونگاتیویته بیشتر آنرا قادر می‌سازد تا بار منفی را در باز مزدوجش بهتر اسکان دهد. از این‌رو ما ممکن است انتظار داشته باشیم که کمتر قادر باشد تا بار مثبت کاتیون را اسکان دهد.

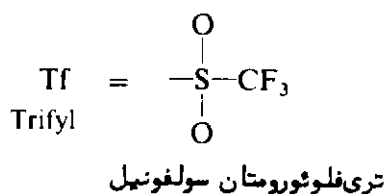
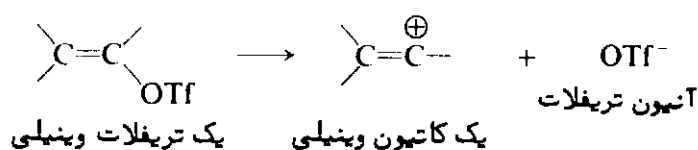
این نمایش یک اصل اساسی شیمی است. برای توجیه اختلافات تغییر قدرت واکنش-دهندگی نگاهی به عواملی می‌اندازیم که یک حالت گذرا نسبت به دیگری پایدارتر می‌سازند. عموماً "انعکاس آن بر روی خصوصیت محصول-یعنی کاهش E_{act} است و اغلب و نه همیشه این روش کارساز است. بنابراین ما بایستی همیشه نسبت به عواملی که می‌توانند واکنش-دهنده‌ای را بیشتر از واکنش‌دهنده دیگر پایدار کرده و باعث افزایش E_{act} شوند، چشمانی باز داشته باشیم.

چیزی که تا کنون گفته‌ایم مربوط به مشکل بودن ایجاد کاتیونهای وینیلی بوسیله هترولیز بود. تعجب‌آور نیست که این مشکل برای شیمیدان آلی همراه با درگیری باشد و در بعضی از کارهایی که از حدود ۱۹۷۰ شده است کاتیونهای وینیلی واسطه‌هایی با خصوصیات اعجاب‌آور بوده‌اند. بسیاری از شیمیدانها از کشورهای مختلف سرگرم تحقیق^{۱۰} در این زمینه بوده‌اند که از میان آنها می‌توان از مایکل هناک^۱ (دانشگاه توبینگن)؛ زاوی راپاپورت^۲ (دانشگاه ایرو،

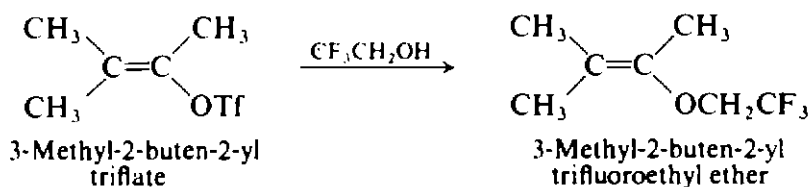
۱- Michael Hanack

۲- Zvi Rappaport

اورشلیم ، گیورگی مدنا^۱ (دانشگاه پادوا) ، و پیتر استانگ^۲ (دانشگاه یوتا) نام برد . کاتیونهای وینیلی بسادگی از سولولیز از نوع S_N۱ ایجاد می شوند؛ اگر دو شرط حفظ شود : (a) گروه ترک کننده بسیار خوب باشد و ، (b) گروه وینیلی شامل استخلافات الکترون دهنده باشند . بیشتر برای این مقصود از گروه ترک کننده بسیار خوب تری فلوروئورومتان سولفونات OSO₂CF₃ - بنام تری فلات استفاده می شود .



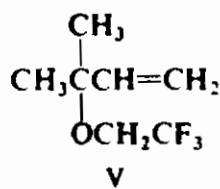
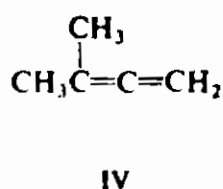
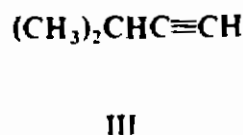
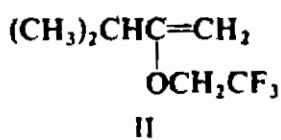
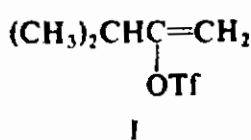
اتمهای فلوروئور بسیار الکترون کشنده (از طریق پخش بار منفی) کمک به پایداری آنیون تری فلات CF₃SO₂O⁻ می نماید و اسید آن را CF₃SO₂OH بصورت یکی از قویترین اسیدهای لوری - برونستد شناخته شده در می آورد . این اسید حتی قویتر از H₂SO₄ و HClO₄ است . آنیون تری فلات بازی فوق العاده ضعیف بوده و از این رو یکی از بهترین گروههای ترک کننده است . در مقابل سولولیز آلکیل تری فلاتهای اشباعی در مقابل سولولیزه ۱۰۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ بار فعالیت از توسیلاتهای مربوطه بوده و یک بیلیون بار فعالیت از کلریدها و برومیدها می باشد . استخلافات الکترون دهنده در گروههای وینیلی معمولاً "گروههای آریل (بخش ۱۸-۱۶) می باشند ولیکن گروههای آلکیل کافی هستند تا واکنش به وسیله S_N۱ انجام شود . بعنوان مثال :



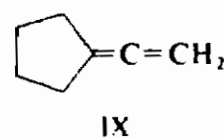
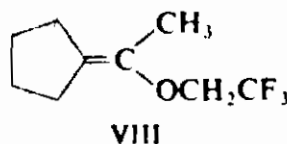
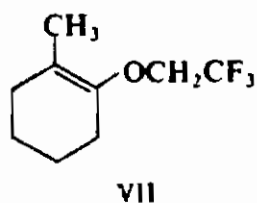
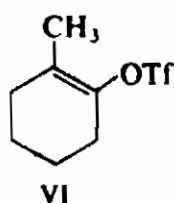
ما نمی‌توانیم بیش از این وقت صرف بحث کاتیونهای وینیلی نمائیم بجز این که بگوییم مانند کاتیونهای آلکیل اشباعی آنها دارای شیمی غنی و گوناگونی هستند. آنها را می‌توان از سبستریت‌های مختلف و از واکنش‌های مختلف به دست آورد. آنها واکنش‌های حذفی را علاوه بر جایگزینی انجام می‌دهند. آنها می‌توانند نوآرایی کنند. ما با آنها دوباره در فصل ۹-۱۳ برخورد خواهیم نمود.

شاید مهمترین درسی که می‌گیریم شیمی کاتیونهای وینیلی نباشد بلکه حل مساله به طریقی منطقی از راه تشخیص مستقیم اصولی است که تا کتون فرا گرفته‌ایم باشد. اهمیت فرآیند هتروولتیک به وجود (الف) بازضعیف، گروه ترک‌کننده و (ب) وجود گروه الکترون‌دهنده در کاتیون، دارد.

مسأله ۹-۱۳ در اثر واکنش با $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، تری فلات I نه تنها II بلکه III و IV و V را نیز ایجاد می‌کند. (الف) چگونه ایجاد III و IV را توجیه می‌نمائید (ب) چگونه ایجاد V را؟



مسأله ۹-۱۴ واکنش تری فلات VI با $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ نه تنها VII بلکه VIII و IX را نیز ایجاد می‌کند. (الف) چگونه تشکیل VIII را توجیه می‌کنید؟ (ب) چگونه IX را؟



چیزی که مورد بحث قرار دادیم، جایگزینی نوکلئوفیلی یک مولکولی $\text{S}_{\text{N}}1$ بود. قبلاً نشان دادیم واکنش به وسیله $\text{S}_{\text{N}}2$ در مورد سبستریت‌های وینیلی انجام نمی‌شود. این قدرت واکنش

دهندگی کم به ممانعت فضایی حمله از پشت به وسیله نوکلئوفیل نسبت داده می شود. ممانعت به وسیله ابر π ایجاد می گردد. چنانچه نوکلئوفیل های قوی به کار برده شوند و چنانچه سابستریت وینیلی شامل گروه های الکترون گاتیو باشد، جایگزینی دو مولکولی اتفاق می افتد اما واکنش S_N2 نیست. هنگامی واکنش از طریق S_N2 مشکل باشد واکنش از طریق ساده تری اتفاق می افتد، یعنی از مکانیسمی مختلف که در آن در مرحله تعیین کننده سرعت شکستن پیوند از گروه ترک کننده اتفاق نمی افتد. این مکانیسم بسیار شبیه مکانیسم جایگزینی نوکلئوفیلی در آریل هالیدهاست (فصل ۲۵). آریل هالیدها دسته دیگری از ترکیبات هستند که دارای پیوند محکم غیر معمول کربن - هالوژن می باشند. (مساله ۱۵ صفحه ۶۲۸ را ببینید).

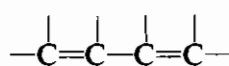
Dienes: structure and properties

۲۰ - ۹ دیان ها: ساختمان و خواص

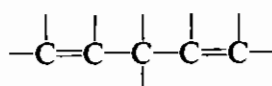
تا کنون در این فصل، ما پیوند دوگانه را به عنوان یک استخلاف در نظر گرفتیم و دیدیم که بر یک سری واکنشهایی که در ملکول رخ می دهد: جایگزینی رادیکالی آزاد و جایگزینی نوکلئوفیلی تاثیر می گذارد. حال اجازه دهید نگاهی به تاثیر آن در شیمی آلکن داشته باشیم. یعنی اجازه دهید که نگاهی به تاثیر پیوند دوگانه روی شیمی یک پیوند دوگانه دیگر در همان ملکول روی تشکیل آنها و روی واکنشهایی که آنها انجام می دهند، داشته باشیم.

برای این کار ما خصوصا "دیان ها" را مورد بررسی قرار خواهیم داد، آلکن هایی که دارای دو پیوند دوگانه کربن - کربن هستند. از آنچه که ما بحث خواهیم کرد بطور ایده آل در ترکیباتی با بیشتر از دو پیوند دوگانه نیز استفاده می شود. پیوند دوگانه در یک دیان اساسا همان خواصی را دارد که ما قبلا در باره پیوند دوگانه در یک آلکن راجع به آن مطالبی آموختیم. ولی به طور حتم در دیان ها، این خواص به وسیله حضور دو پیوند دوگانه اصلاح شده هستند. ما بایستی توجه خود را معطوف به این اصلاحات نمائیم.

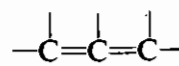
دیان ها بر حسب آرایش پیوندهای دوگانه به سه قسم تقسیم می شوند. پیوندهای دوگانه ای که به طور متناوب با پیوندهای ساده قرار می گیرند مزدوج نام دارند. پیوندهای



Conjugated
double bonds

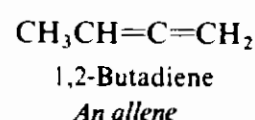
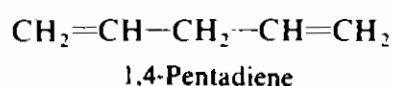
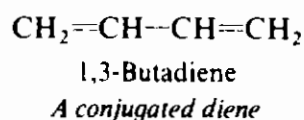


Isolated
double bonds



Cumulated
double bonds

پیوندهای دوگانه‌ای که به وسیله بیش از یک پیوند ساده از یکدیگر جدا شده باشند مجزا نام دارند. پیوندهای دوگانه که یک کربن مشترک دارند متوالی هستند و این ترکیبات آلن خوانده می‌شوند. به عنوان مثال:



خواص شیمیایی یک دی‌ان بستگی به آرایش پیوندهای دوگانه‌اش دارد. پیوندهای دوگانه مجزا اثر کمی بر روی یکدیگر دارند و از این رو هر کدام بنحوی عمل می‌کنند که گویا تنها پیوند دوگانه در مولکول هستند. بجز این که مقدار بیشتری از واکنشگر مصرف می‌نمایند، خواص شیمیایی دی‌انهای غیر مزدوج مشابه آلکنهای ساده است. آلنها از اهمیت خاصی در شیمی آلی برخوردارند ولیکن ما فرصت کمی برای مطالعه آنها داریم.

ما نظر خود را بیشتر بر روی دی‌ان‌های مزدوج معطوف می‌کنیم. آنها چهار اختلاف عمده آلکنهای ساده دارند: (الف) آنها پایدارترند (ب) آنها محصولات ارجح واکنشهای حذفی می‌باشند؛ (ج) آنها وارد واکنشهای افزایشی ۱،۴ الکتروفیلی و رادیکال آزاد می‌شوند. (د) در مقابل افزایش رادیکال آزاد فعالترند.

Stability of conjugated dienes

۲۱-۹ پایداری دی‌ان‌های مزدوج

اگر ما بدقت به جدول ۱-۸ (صفحه ۴۶۰) نگاه کنیم، متوجه می‌شویم که گرمای هیدروژناسیون آلکنهایی که ساختمان مشابه دارند به طور قابل ملاحظه‌ای ثابت است. برای آلکنهای تک استخلافی ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) این مقادیر خیلی نزدیک به ۳۰ کیلوکالری بر مول است؛ برای آلکنهای دو استخلافی $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ یا $\text{RCH}=\text{CHR}$ حدود ۲۸ کیلوکالری بر مول و برای آلکنهای سه استخلافی ($\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$) ۲۷ کیلوکالری بر مول است. برای ترکیبی که بیش از یک پیوند دوگانه دارد ممکن است انتظار داشته باشیم که گرمای هیدروژناسیون برابر مجموع گرمای هیدروژناسیون پیوندهای دوگانه باشد.

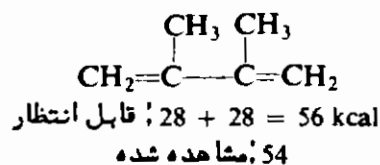
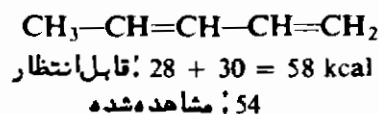
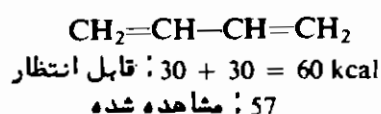
برای دی‌ان‌های غیر مزدوج این نسبت افزایشی صادق است. به عنوان مثال در جدول ۱-۹، ۱۰، ۴-پنتادی‌ان و ۱، ۵-هگزادی‌ان دارای گرمای هیدروژناسیون خیلی نزدیک به ۲×۳۰ کیلوکالری یا ۶۰ کیلوکالری بر مول می‌باشند.

جدول ۹-۱ گرمای هیدروژناسیون دیان‌ها

دیان	ΔH هیدروژناسیون · kcal/mol
۴،۱- پنتادیان	۶۰/۸
۵،۱- هگزادیان	۶۰/۵
۳،۱- بوتادیان	۵۷/۱
۳،۱- پنتادیان	۵۴/۱
۲- متیل-۳،۱- بوتادیان (ایزوپرن)	۵۳/۴
۳،۲- دی‌متیل-۳،۱- بوتادیان	۵۳/۹
۳،۱- پروپادیان (آلن)	۷۱/۳

برای دیان‌های مزدوج مقادیر اندازه‌گیری شده کمتر از مقادیر مورد انتظار ما است. برای ۳،۱- بوتادیان ان ممکن است انتظار داشته باشیم که این مقدار ۲×۳۰ یا ۶۰ کیلوکالری باشد. مقدار واقعی ۵۷ کیلوکالری یعنی ۳ کیلوکالری کمتر است به همین ترتیب مقادیر برای ۳ و ۱- پنتادیان و ۳،۲- بوتادیان به اندازه ۲-۴ کیلوکالری کمتر از انتظار ما می‌باشد.

گرمای هیدروژناسیون



این گرماهای هیدروژناسیون دیان‌های مزدوج به ما چه می‌گویند؟ با استفاده از مطالب بخش ۴-۸، اجازه دهید به عنوان مثال ۳،۱- پنتادیان را (با گرمای هیدروژناسیون ۵۴ کیلوکالری) با ۴،۱- پنتادیان (با گرمای هیدروژناسیون ۶۱ کیلوکالری) مقایسه کنیم. هر دو ترکیب برای ایجاد محصول یکسان یعنی n -پنتان دومول هیدروژن مصرف می‌کنند. اگر ۱،۳- پنتادیان انرژی کمتری از ۴،۱- پنتادیان آزاد کند، فقط می‌تواند به این معنی باشد که

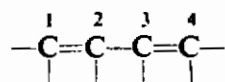
انرژی کمتری دارد، یعنی ۱، ۳-پنتادی ان مزدوج پایدارتر از ۱، ۴-پنتادی ان است. ما در سه قسمت آینده خواهیم دید که چگونه دو عامل متفاوت پایداری نسبی دی ان های مزدوج و آلکن های ساده را توجیه می کنند: (a) جابجایی الکترونها π ، و (b) افزایش قدرت پیوندهای σ از طریق تغییراتی که در هیبریداسیون کربن به وجود می آید.

مسئله ۱۵-۹ (a) گرمای هیدروژناسیون آلن $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ را پیش بینی کنید. (b) مقدار واقعی آن ۷۱ کیلوکالری است. در مورد پایداری دی ان متوالی چه چیزی می توانید بگوئید؟

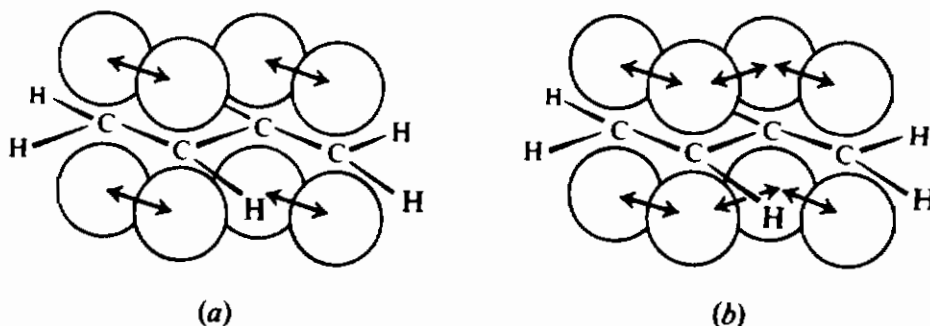
Resonance in conjugated dienes

۲۲-۹ رزونانس در دی ان های مزدوج

اجازه دهید که توجه خود را به چهار اتم اصلی سیستم دی ان مزدوج معطوف داریم. ما بطور معمول پیوندهای C_1-C_2 و C_3-C_4 را به شکل پیوندهای دوگانه و پیوند C_2-C_3 را به صورت پیوند ساده رسم می کنیم.



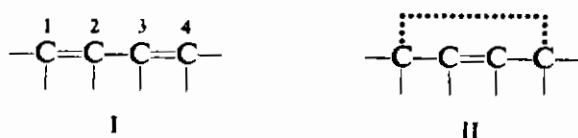
این شکل با تصویر اربیتالهای ملکول (شکل ۵-۹ را ببینید) که در آن پیوندهای π از هم پوشانی اربیتالهای p ، C_1 و C_2 و همپوشانی اربیتالهای p و C_3 و C_4 تشکیل می شوند، مطابقت دارد.



شکل ۵-۹ دی ان مزدوج (a) همپوشانی اربیتالهای p برای تشکیل دو پیوند دوگانه (b) همپوشانی اربیتالهای p برای تشکیل سیستم مزدوج؛ نامستقر بودن الکترونها π

مشاهده کردیم که در رادیکال و کاتیون آلیل، رزونانس از همپوشانی اربیتال p اتم کربن با اربیتالهای p هر دو طرف نتیجه می شود. ما ممکن است انتظار داشته باشیم به همین طریق مقداری از همپوشانی بین اربیتالهای p ، C_2 و C_3 بصورتی که در شکل b ۵-۹ نشان داده شده اند، وجود داشته باشد. نتیجه آن نامستقر بودن الکترونهای π است که ملکول پایدارتری را می سازد. هر زوج از الکترونها نه فقط دو هسته کربن، بلکه چهار هسته کربن را جذب می کند و جذب می شوند.

اصطلاح قراردادی ساختمانهای ظرفیت - پیوند را به کار برده و می گوئیم که دیان مزدوج یک هیبرید رزونانسی از I و II است. نقطه چین در II یک پیوند فرمال را نشان می دهد و به این معنی است که یک الکترون در C_1 و یک الکترون در C_4 اسپینهای مخالف دارند؛ به بیان دیگر، زوج می باشند.



به نسبتی که II در ساختمان شرکت می کند، به پیوند C_2-C_3 مقداری خصلت پیوند دوگانه و به پیوندهای C_1-C_2 و C_3-C_4 خصلت پیوند ساده می دهد و در نتیجه ملکول را از آنچه که برای فرم I (پایدارترین ساختمان شرکت کننده) انتظار می رود پایدارتر می کند. تشکیل پیوند، انرژی آزاد کرده و سیستم را پایدار می کند؛ وقتی که چیزهای دیگر برابر باشند ساختمانهای که پیوند بیشتری داشته باشد پایدارتری دارد. بررسی تعداد پیوندها معیاری است (بخش ۱۰-۹) که می تواند جهت تخمین پایداری نسبی و بنابراین اهمیت نسبی ساختمان شرکت کننده به کار رود. بر این اساس ما انتظار داریم که فرم I با ۱۰ پیوند پیوند فرمال به حساب نمی آید) پایداری کمتری از فرم I با ۱۱ پیوند داشته باشد. انرژی رزونانسی برای چنین هیبریدی با ساختمانهای غیر یکسان باید کمتر از هیبریدی باشد که از ساختمانهای یکسان تشکیل می شود. ساختمان دیان مزدوج باید بیشتر به فرم I شبیه باشد تا به فرم II زیرا ساختمان پایدارتر I مشارکت بیشتری در هیبرید دارد.

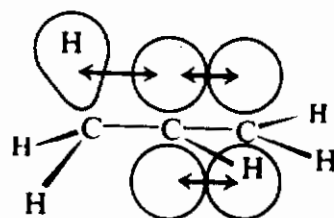
در مطابقت با خصلت جزئی پیوند دوگانه، پیوند C_2-C_3 در ۱،۳-بوتادیان $1/48$ آنگستروم طول دارد، در مقایسه با طول $1/53$ آنگستروم با پیوند ساده. انرژی رزونانس دیان مزدوج فقط ۴-۲ کیلوکالری بر مول است، در مقایسه با آن رادیکال آلیل انرژی رزونانس برابر با ۱۰ کیلوکالری بر مول دارد (برای توجیه دیگر بخش ۲۴-۹ را بنهید).

۹-۲۳ رزونانس در آلکن ها . فوق مزدوج شدن

Resonance in alkenes. Hyperconjugation

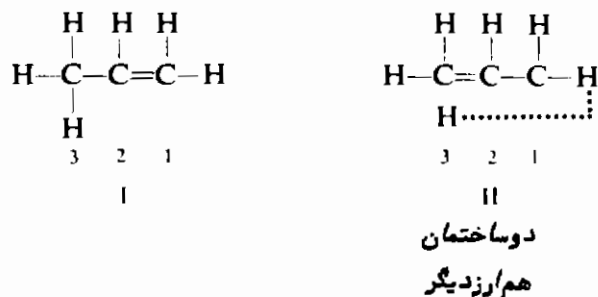
گرماهای هیدروژناسیون به ما نشان می دهد (بخش ۴-۸) که آلکن ها نه فقط به وسیله زوج شدن بلکه به وسیله گروههای آلکیل نیز پایدار می شوند: هر چه تعداد گروههای آلکیل متصل به اتمهای کربن پیوند دوگانه بیشتر باشند، آلکن پایدارتر است. ساده ترین مثال را در نظر می گیریم؛ گرمای هیدروژناسیون پروپیلن به اندازه $2/7$ کیلوکالری کمتر از اتیلن است و این نشان می دهد که (در مقایسه با آلکن همردیف خود) پروپیلن به اندازه $2/7$ کیلوکالری از اتیلن پایدارتر است.

افزایش پایداری توسط گروههای آلکیل، به همان عامل اساسی نسبت داده می شود که در مورد افزایش پایداری توسط پیوند دوگانه دوم عمل می کند: جابجایی الکترونها، اما در این مورد از طریق همپوشانی بین اربیتال π و اربیتال σ گروه آلکیل به وجود می آید (شکل ۶-۹) از طریق این همپوشانی، الکترونها منفرد می توانند تا حدی به مرتبط کردن چهار هسته کمک کنند. این نوع جابجایی الکترون را که شامل اربیتالهای پیوندی σ می باشد "فوق مزدوج شدن" می نامیم (بخش ۱۱-۹).



شکل ۶-۹ فوق مزدوج شدن در یک آلکن: همپوشانی بین اربیتالهای σ و π .

هنگامی که آنرا به اصطلاح رزونانس بر می گردانیم، چنین رزونانس خفیفی به وسیله مشارکت ساختمانهایی مانند II نشان داده می شود. (مانند قبل، نقطه چین در II پیوند فرمال را نمایش می دهد و نشان می دهد که الکترونها دو اتم زوج می باشند). ساختمانسی مانند II واقعا "عجیب است"، زیرا در آن پیوندی که هیدروژن را به کربن متصل می کند یک پیوند واقعی نیست. به هر حال آن نشان دهنده این مطلب است که پیوند کربن-هیدروژن مقداری ضعیف تر از یک پیوند ساده است و نیز پیوند C_2-C_3 مقداری خصلت پیوند دوگانه و پیوند C_1-C_2 مقداری خصلت پیوند ساده دارد.



در مطابقت با خصلت پیوند دوگانه نسبی، پیوند ساده کربن - کربن در پروپیلن ۱/۵۰ آنگستروم طول دارد (مقایسه شود با طول پیوند ساده که ۱/۵۳ آنگستروم می‌باشد). هرچه تعداد گروههای آلکیل متصل به کربنهای پیوند دوگانه بیشتر باشند، تعداد بیشتری از ساختمانهایی مانند II در آن شرکت می‌کنند، در نتیجه الکترونها بیشتر نامستقر بوده و آلکن پایداری بیشتری دارد.

فوق مزدوج شدن که در بالا توصیف شده از نوعی است که "فوق مزدوج شدن فداکار نامیده می‌شود، زیرا ساختمانی مانند II، یک پیوند واقعی کم‌تراز فرم I دارد. در مقابل آن، نوعی از فوق مزدوج شدن که در ارتباط با رادیکال‌های آزاد و کربوکاتیونها است شامل "فداکاری" پیوند نبوده و "فوق مزدوج شدن هم‌ظرفیت نامیده می‌شود.

۲۴ - ۹ پایداری دی‌ان‌ها و آلکن‌ها: تفسیری دیگر

Stability of dienes and alkenes: an alternative interpretation

قبلاً مشاهده کرده‌ایم که طول پیوند کربن - هیدروژن، هرچه در طول سری‌های اتان، اتیلن و استیلن پیش می‌رویم کاهش می‌یابد. ما این تغییرات را به هیبرید شدن کربن نسبت می‌دهیم. (جدول ۹-۲ را ببینید). هراندازه خصلت P اربیتال پیوندی کاهش یابد، به همان نسبت اندازه اربیتال نیز کاهش یافته و در نتیجه کوتاه‌تر می‌شود (بخش ۴-۷).

جدول ۹-۲ طول و هیبریداسیون پیوند ساده

کربن - هیدروژن

ترکیب	طول A _{۱۲}	هیبریداسیون
CH ₃ -CH ₃	1.112	sp ³ -s
CH ₂ =CH ₂	1.103	sp ² -s
HC≡CH	1.079	sp-s

طول پیوند ساده کربن - کربن در طول سری‌های هم‌رده، اتان، پروپیلن، پروپین کاهش می‌یابد (جدول ۳-۹). متذکر می‌شویم که اختلاف‌های طولی در این سری از تفاوت‌های طولی مربوط به پیوندهای کربن - هیدروژن بیشتر است. در این جا، این کوتاه‌شدن بیشتر پیوند به‌فوق مزدوج‌شدن نسبت داده می‌شود که در بخش ۲۳-۹ بحث شده.

جدول ۳-۹ طول و هیبریداسیون پیوند ساده کربن

ترکیب	طول A،	هیبریداسیون
CH_3-CH_3	1.53	sp^3-sp^3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	1.50	sp^2-sp^3
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	1.46	$sp-sp^3$

جالب توجه‌ترین بحث در این باره توسط ام‌جی. اس دوار از دانشگاه تگزاس ارائه شده است، در این بحث گفته شده است که در این قبیل ملکولها احتیاجی به میان‌آوردن (فوق مزدوج‌شدن) نداریم و تغییرات در طول پیوند C-C (مانند تغییرات در طول پیوند C-H) بسادگی در اثر تغییراتی است که در هیبریداسیون کربن وجود دارد.

علاوه بر این دوار پیشنهاد کرد که چنین کوتاه‌شدن پیوندها همراه با افزایش نسبی در انرژی‌های پیوند (E) می‌باشد؛ یعنی کوتاه‌شدن پیوند ملکول را پایدارتر می‌سازد. تغییر در هیبریداسیون در صورتی که شامل پیوندهای کربن - کربن باشد طول پیوندها را (در نتیجه پایداری ملکول) بیش از حالتی که شامل پیوندهای کربن - هیدروژن باشد تحت تاثیر قرار می‌دهد. یک استخلاف آلکیل، آلکن را پایدار می‌سازد، در مقایسه با آلکان همدیف خود، زیرا هیبریداسیون sp^2 پیوند کربن - کربن را بیش از پیوند کربن - هیدروژن محکم می‌سازد. به همین دلیل، پایداری غیرعادی آن‌های مزدوج به‌نام مستقر بودن الکترونهای π بستگی نداشته، بلکه به این پدیده که هیبریداسیون sp^2-sp^2 پیوند C_2-C_3 را کوتاه ($1/48^\circ \text{A}$) و قوی می‌کند بستگی دارد.

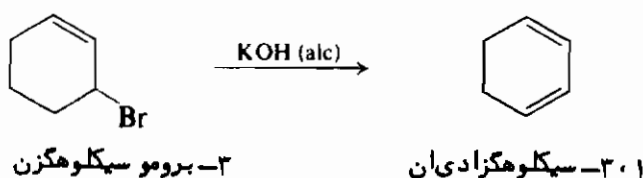
در این مطلب که جابجایی الکترونهای π و تغییر در پیوندهای σ هر دو موثر هستند اندکی شک وجود دارد. سؤال این است اهمیت نسبی هر یک از آنها چقدر است؟ جواب ممکن است چنین باشد: هر دو اهمیت دارند.

در مورد ملکولهایی مانند رادیکال آلیل که به نحو آشکاری هیچ ساختمان منفردی برای آن مورد قبول نیست، دوار اهمیت جابجایی الکترونیهای π را مورد سؤال قرار نداده است، اگرچه او، برای پایداری پیوند σ نقشی بیش از آنچه که خود در نظر گرفته است قائل است. اما او همچنین به نقش مهمتر فوق مزدوج شدن هم ظرفیت - در رادیکالهای آزاد و کربوکاتیونها - نسبت به فوق مزدوج شدن فداکار که ما تا کنون مورد بحث قرار داده ایم معترف است.

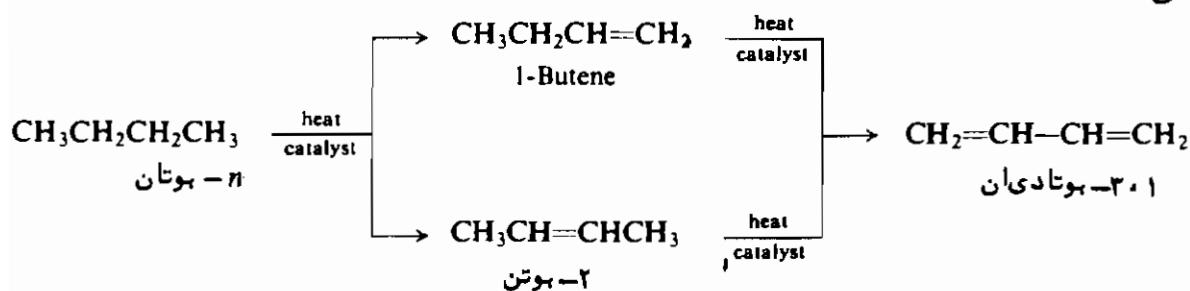
۲۵ - ۹ سهولت تشکیل دیانهای مزدوج - جهت گیری حذف

Ease of formation of conjugated dienes: orientation of elimination

پایداری بیشتر دیانهای مزدوج در سهولت تشکیل آنها انعکاس می یابد. آنها دیانهای ارجح محصولات واکنشهای حذفی هستند، به عنوان مثال:



مهمترین دیان یعنی ۳،۱-بوتادیان (در ساختن جانشینی برای کائوچو از آن استفاده می شود، بخش ۳۲-۹) در صنعت به مقدار زیادی از عمل کراکینگ هیدرو کربن ها به دست می آید:



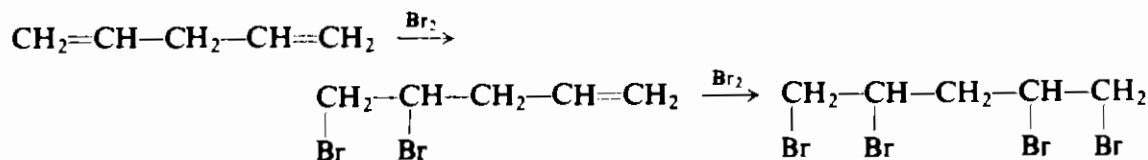
مسأله ۱۶-۹ محصول اصلی واکنش: (a) دهیدروهالوژناسیون ۴-برومو-۱-هگزن و (b) دهیدراسیون ۴،۱-سیکلوهگزان دیول را پیش بینی کنید.

۲۶ - ۹ افزایش الکتروفیلی به دیانهای مزدوج - افزایش ۴،۱

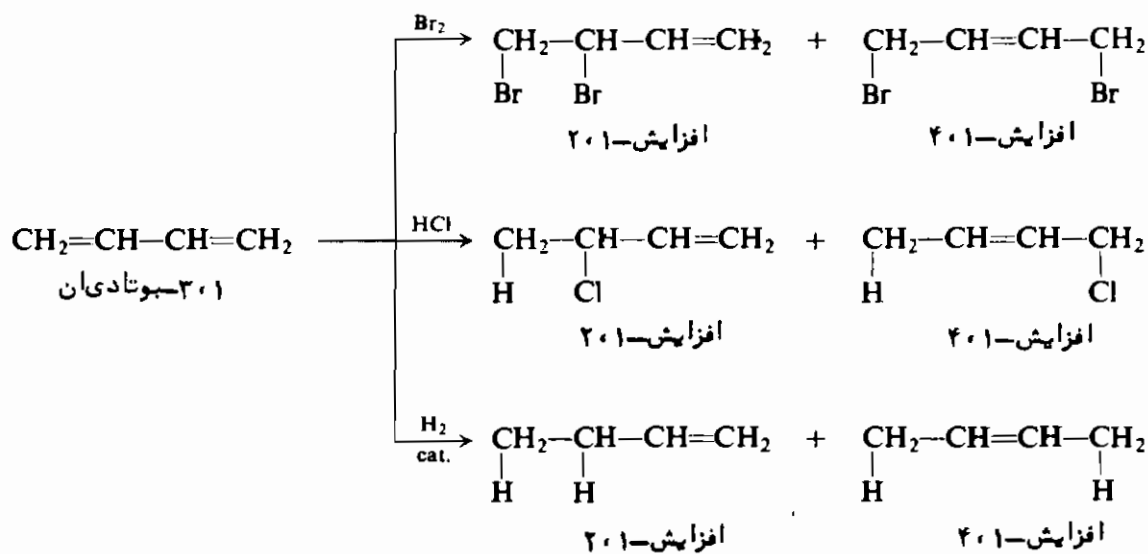
Electrophilic addition to conjugated dienes. 1,4-Addition

هرگاه ۴،۱-پنتادیان را با برم تحت شرایطی (آنها چه هستند؟) که مناسب تشکیل دی هالید است قرار دهیم، ترکیب مورد نظر ۴،۵-دی پرومو-۱-پنتن به دست می آید.

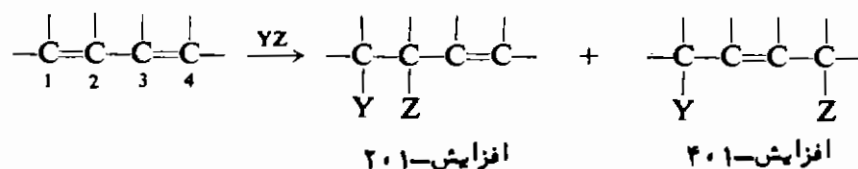
افزایش برم بیشتر محصول ۱،۲،۴،۵-تترابروموپنتان را ایجاد می‌کند. این واکنش همانند واکنش ویژه دی‌ان‌هائی می‌باشد که دارای پیوندهای دوگانه مجزا هستند: پیوندهای دوگانه به‌طور مستقل به‌نحوی که آنها در ملکول‌های مجزا هستند عمل می‌کنند.



وقتی که ۱،۳-بوتادی آن را تحت شرایط مشابه با برم مجاور نمائیم نه تنها ترکیب مورد نظر ۳،۴-دی برومو - ۲-بوتن بلکه ۱،۴-دی برومو - ۲-بوتن نیز تشکیل می‌شود. در مورد HCl هم نه فقط ۳-کلرو - ۱-بوتن بلکه ۱-کلرو - ۲-بوتن نیز حاصل می‌شود. در اثر هیدروژناسیون آن نه فقط ۱-بوتن بلکه ۲-بوتن نیز ایجاد می‌شود.

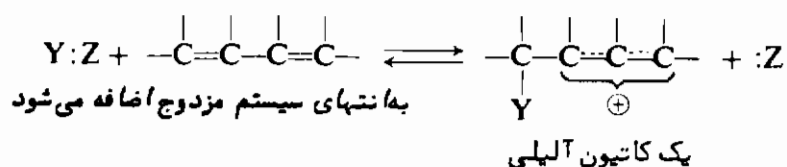


مطالعه تعداد زیادی از دی‌ان‌ها و واکنشگرها نشان می‌دهند که چنین رفتار و روشی در آن‌ها عمومیت دارد. یک واکنش دهنده در اضافه شدن به‌دی‌ان‌های مزدوج ممکن است خود را نه تنها به یک زوج کربن مجاور (افزایش - ۲،۱) بلکه به کربن‌های دو انتهای سیستم مزدوج (افزایش - ۴،۱) نیز متصل کند. در غالب اوقات محصول اصلی محصول افزایشی - ۱،۴ است.

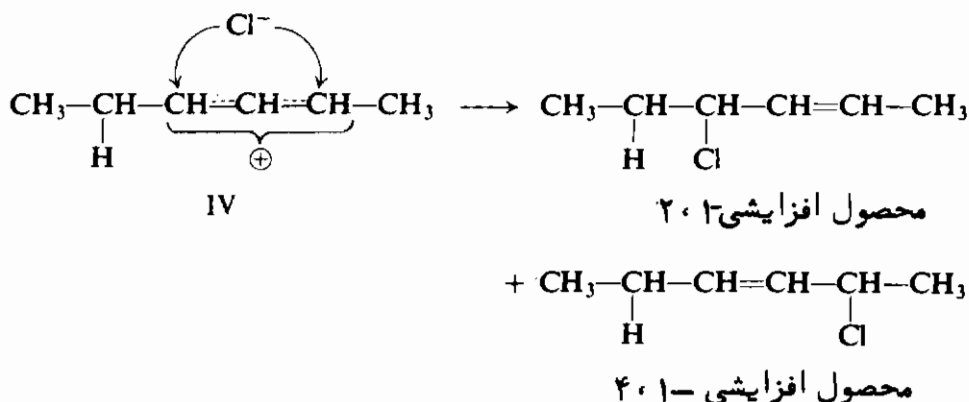


در بین کاتیونهای نوع دوم و آلیلی، I پایدارتر از II است و همچنین کاتیونهای واسطه ارجح می‌باشند.

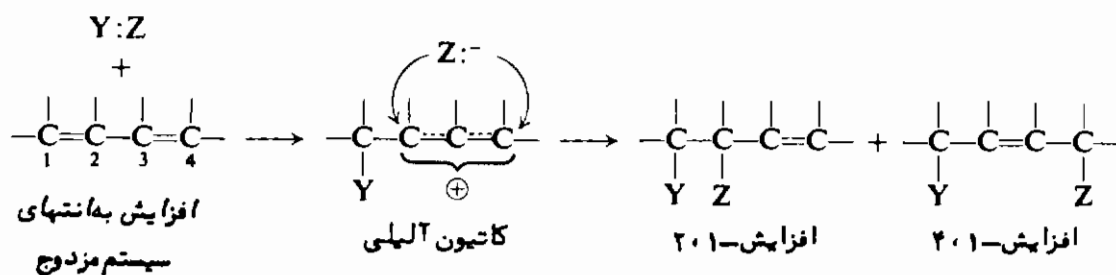
محصولاتی که از واکنش افزایش دی‌ان‌های مزدوج به دست می‌آیند همیشه با تشکیل پایدارترین کربوکاتیون حد واسطه (کاتیون آلیلی) مطابقت می‌کنند. این عمل احتیاج به مرحله اول که، اضافه شدن به یک انتهای سیستم مزدوج است، دارد. حال، در مرحله دوم کاتیون



IV با یون کلر به هم می‌پیوندند تا محصول را ایجاد کنند. یون کلرید می‌تواند خود را به یکی از این کربن‌ها متصل کرده و محصول افزایشی-۲،۱ یا ۴،۱ را ایجاد کند.



شبه نوارائی آلیلی (بخش ۱۳-۹) ما می‌بینیم که بوقوع پیوستن افزایش-۴،۱ یک نتیجه مسلم همپیرید شدن کاتیون آلیل واسطه است.



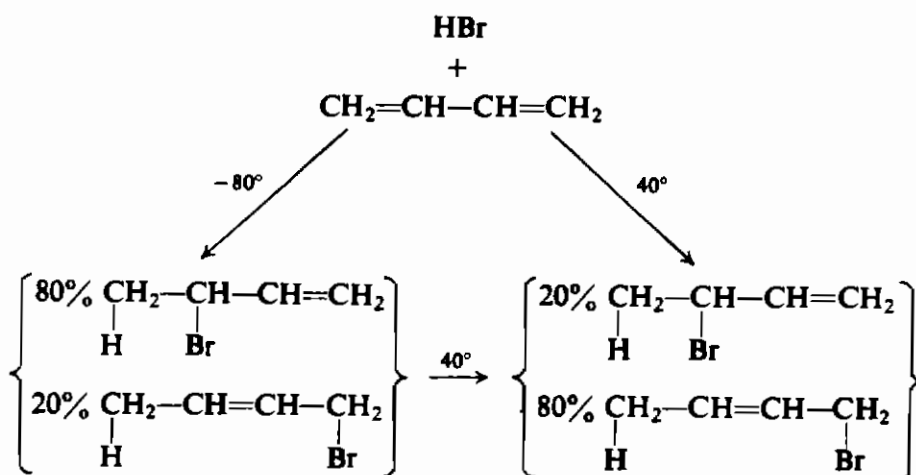
بنابراین طبیعت همپیرید کاتیون آلیلی به هر دو مرحله واکنش الکتروفیلی دی‌ان‌های مزدوج، تسلط دارد؛ اول از طریق پایداری کاتیون و دوم با اجازه دادن برای اتصال به یکی از دو اتم کربن.

مسأله ۱۷-۹ این حقیقت را که -متیل-۱-۳-بوتادی ان (a) با HCl برای ایجاد فقط ۳-کلرو-۳-متیل-۱-بوتن و ۱-کلرو-۳-متیل-۲-بوتن؛ (b) با برم فقط برای تولید ۴،۳-دی برومو-۳-متیل-۱-بوتن و ۴،۱-دی برومو-۲-متیل-۲-بوتن بکار می رود توجیه کنید.

۲۷-۹ مقایسه افزایش ۴،۱ و افزایش ۲،۱، سرعت در مقایسه با تعادل

1,2- vs. 1,4-Addition. Rate vs. equilibrium

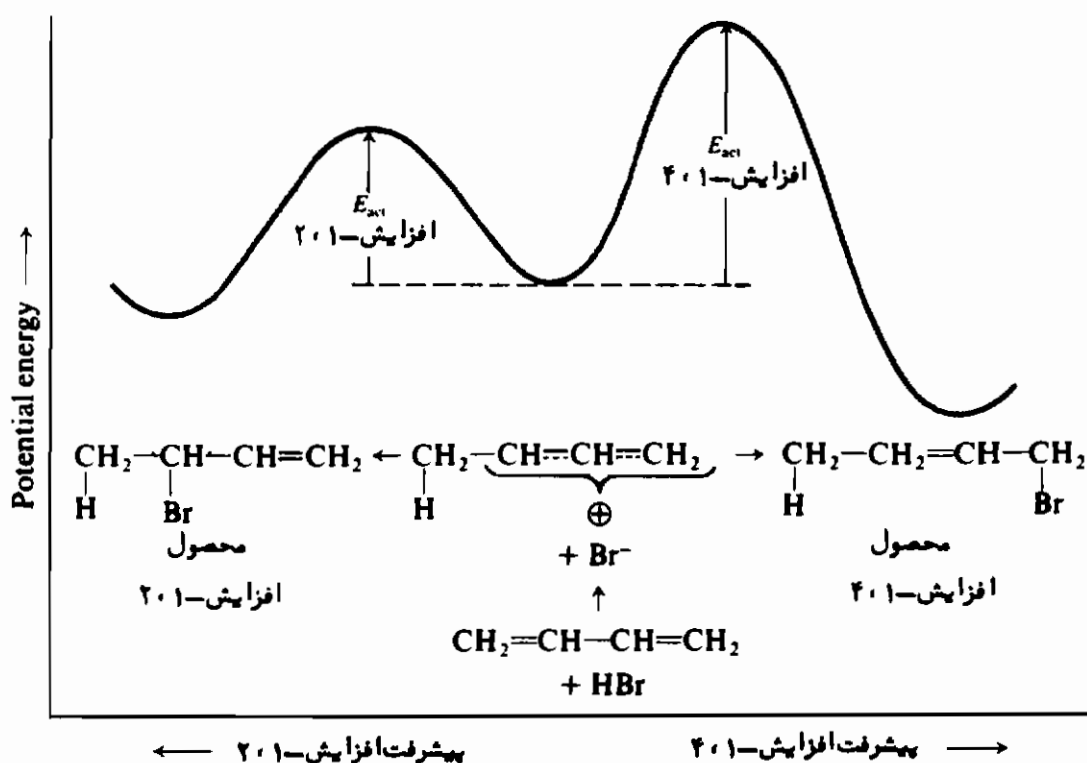
اگر به مقادیر نسبی محصولاتی که از افزایش ۲،۱ و افزایش ۴،۱ به دست می آیند توجه کنیم، اصول خیلی مهمی را متوجه می شویم. اضافه شدن HBr به ۳،۱-بوتادی ان دو محصول ۲،۱ و ۴،۱ را ایجاد می کند. نسبت محصولات به دست آمده به طور قابل ملاحظه ای تحت تاثیر درجه حرارتی که در آن واکنش انجام می شود، قرار دارد.



واکنشی که در درجه حرارت پائین (-80°) انجام شود مخلوطی می دهد که ۲۰٪ آنرا محصول ۴،۱ و ۸۰٪ آنرا محصول ۲،۱ تشکیل می دهد. واکنش در درجه حرارت بالاتر (40°) مخلوطی با درصد کاملاً متفاوت، ۸۰٪ محصول ۴،۱ و ۲۰٪ محصول ۲،۱ را ایجاد می کند. در درجه حرارت های بین آن دو مخلوطی به نسبت های بین این دو به دست می آید. با وجود این که هر دو ایزومر در درجه حرارت پائین پایدارند، حرارت دادن طولانی هر یک از ترکیبات ۴،۱ یا ۲،۱ همان مخلوط را ایجاد می کند. چگونه این مشاهدات را تفسیر می کنیم؟ این واقعیت که هر یک از ترکیبات فوق در اثر حرارت به مخلوط یکسان تبدیل می شوند نشان می دهد که این مخلوط نتیجه تعادل بین دو ترکیب است و این واقعیت هم که ترکیب

۴،۱- در مخلوط تعادلی غالب است نشان می‌دهد که پایدارترین ترکیب بین آن دو است این واقعیت که در 80° - ترکیب ۲،۱- بیشتر از ۴،۱- بدست می‌آید نشان می‌دهد که محصول ۲،۱- سریعتر از ۴،۱- تشکیل می‌شود، زیرا آنها در 80° - بدون تغییر باقی می‌مانند. نسبت دو ترکیبی که در این شرایط جدا می‌شوند نشان‌دهنده نسبت‌های اولیه است؛ با افزایش درجه حرارت واکنش، ممکن است نسبت محصولات که در ابتدا تشکیل شده‌اند ثابت بماند، اما تبدیل این محصولات به مخلوط در حال تعادل سریعتر انجام می‌شود. نسبت‌های واقعی محصولاتی که از واکنش افزایشی در درجه حرارت پائین جدا می‌شوند به وسیله سرعت افزایش تعیین می‌گردند، در صورتی که افزایش در درجه حرارت بالا از تعادل بین دو ایزومر تعیین می‌شوند.

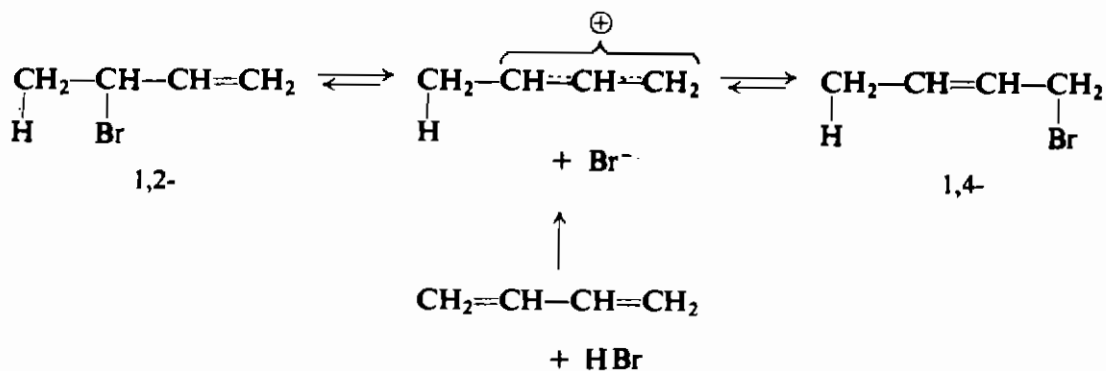
اجازه دهید که موضوع ۲،۱ و ۴،۱- را به‌طور دقیقتر با ترسیم منحنی انرژی پتانسیل برای واکنش‌های مورد نظر بررسی کنیم (شکل ۲-۹). کربوکاتیونی که در ابتدا تشکیل می‌شود محصول ۲،۱- را سریعتر از ۴،۱- تولید می‌کند، در نتیجه انرژی فعالیت تشکیل محصول ۱، ۲- باید کمتر از انرژی فعالیت تشکیل محصول ۴،۱- باشد. ما آن را به وسیله تپه کوتاهتری که از کاتیون به سوی محصول ۲،۱- می‌رود، نشان می‌دهیم. برخورد‌های بیشتری انرژی کافی



شکل ۲-۹ انرژی پتانسیل در مدت پیشرفت واکنش تغییر می‌کند، افزایش ۲،۱ در مقایسه با افزایشی ۴،۱.

جهت صعود به تپه پائین را دارند، به طوری که ترکیب ۲،۱- سریعتر از ترکیب ۴،۱- تشکیل می شود. محصول ۴،۱- پایدارتر از محصول ۲،۱- بوده و بنابراین باید در آن را در سطح پائینتر از دره محصول ۲،۱- قرار داد.

آن چنانکه می دانیم (بخش ۹-۱۳)، هالیدهای آلیلی به طور غیر یکنواخت به سهولت تجزیه می شوند که به آن یونیزاسیون می گویند. یونیزاسیون هر یک از دو ترکیب بروم-تولید کربوکاتیون یکسانی می کنند؛ تشکیل این کاتیون محتملترین و ساده ترین طریقی است که تولید آن محصولات ۲،۱- و ۴،۱- به حالت تعادل می رسند.



یونیزاسیون برومیدها مستلزم صعود از تپه های پتانسیل به سوی این کربوکاتیون است. اما تپه های که کاتیون را از محصول ۴،۱- جدا می کند بلندتر از تپه های است که محصول ۲،۱- را از کاتیون جدا می کند. در نتیجه محصول ۴،۱- کندتر از محصول ۲،۱- یونیزه می شود. هنگامی که سرعت واکنشهای مخالف برابر شوند تعادل برقرار می شود. محصول ۲،۱- سریعتر تشکیل می شود ولی به سرعت هم یونیزه می شود. محصول ۴،۱- به کندی تشکیل شده ولی کندتر هم یونیزه می شود؛ محصول ۴،۱- وقتی که تشکیل شد تمایل دارد که در محیط باقی بماند. در درجه حرارت هایی که به اندازه کافی برای رسیدن به حالت تعادل بالا باشند - یعنی برای یونیزاسیون خیلی سریع به اندازه کافی بالا باشد - محصول پایدارتر ۴،۱- غالب است.

ما تاکنون کوشش نکرده ایم که این پدیده را که محصول ۲،۱- سریعتر از محصول ۴،۱- تشکیل می شود، با این پدیده را که محصول ۴،۱- پایدارتر از محصول ۲،۱- می باشد توجیه کنیم. (اگرچه ما توجه کرده ایم که با قاعده کلی قبلی مان که آلکن های دو استخلافی پایدارتر از آلکن های یک استخلافی می باشد مطابقت می کند). ما این پدیده ها را قبول کرده و به سادگی کوشش کرده ایم که مقصود خود را از طریق بررسی انرژی ها نشان دهیم. روابط مشابهی برای دیان ها و واکنشگرها دیگر نیز مشاهده شده اند.

این پدیده‌ها دونکته مهم را توضیح می‌دهند. اول ما باید هنگامی که ترکیبات تشکیل دهنده محصول را بر مبنای سرعت واکنش تفسیر می‌کنیم محتاط باشیم؛ باید مطمئن بود که یک محصول پس از تشکیل به دیگری تبدیل نمی‌شود. دوم، محصول پایدارترین معنی را نمی‌دهد که همیشه سریعتر تشکیل می‌شود. بر اساس شواهد عدیده، ما نتیجه‌گیری کرده‌ایم که عموماً "هر چه کربوکاتیون یا رادیکال آزاد پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌شود؛ بررسی حالات گذرا واکنشهای مختلف نشان داده‌اند که این مطلب منطقی است. در هر حال ما نباید این اصل را به واکنشهای دیگر تعمیم دهیم مگر دلیلی در موافقت با آن داشته باشیم.

مسأله ۱۸ - ۹ افزایش یک مول برم به ۵،۳،۱ - هگزاتریان فقط ۵،۶ - دی برومو - ۳،۱ هگزادیان و ۶،۱ - دی برومو - ۴،۲ - هگزادی به دست می‌آیند (a) آیا این محصولات به دست آمده با تشکیل پایدارترین کربوکاتیون واسطه مطابقت می‌کند؟ (b) چه محصول یا محصولهایی دیگری هم با تشکیل آن مطابقت دارد؟ (c) در واقع کدام یک از عوامل سرعت یا موقعیت تعادل قابل کنترل می‌باشند؟

۲۸ - ۹ افزایش رادیکال آزاد به دیان‌های مزدوج: جهت‌گیری

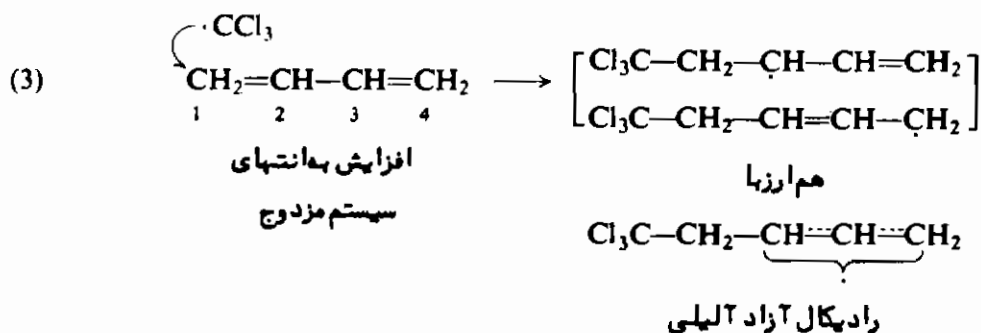
Free-radical addition to conjugated dienes: orientation

دیان‌های مزدوج مانند آلکن‌های دیگر، نه تنها با واکنش‌های الکتروفیلی بلکه با رادیکال‌های آزاد نیز واکنش می‌دهند. دیان‌های مزدوج در واکنش افزایشی رادیکالی آزاد دو پدیده ویژه را نشان می‌دهند: آنها واکنش افزایشی ۴،۱ - را به خوبی افزایشی ۲،۱ - انجام داده و بسیار فعالتر از آلکن‌های معمولی می‌باشند. ما می‌توانیم هردو پدیده - جهت‌گیری و قدرت واکنش‌دهندگی - را با بررسی ساختمان رادیکال آزاد واسطه توجیه کنیم. اجازه دهید که به عنوان مثال، اضافه شدن BrCCl_3 را به ۳،۱ - بوتادیان در حضور یک پراکسید بررسی کنیم. همان‌طور که مشاهده کردیم (بخش ۲۴-۸) پراکسید تجزیه شده (مرحله ۱) و رادیکال آزاد می‌دهد. این رادیکال برم را از BrCCl_3 جدا کرده (مرحله ۲) و رادیکال CCl_3 را ایجاد می‌کند.

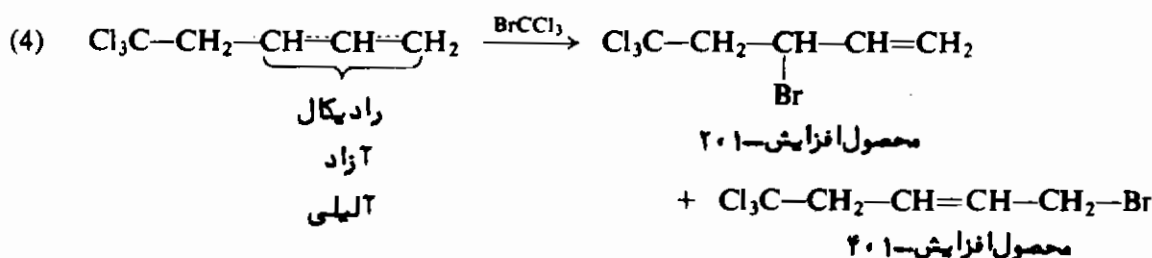


بنابراین رادیکال CCl_3 تشکیل شده به بوتادیان اضافه می‌شود (مرحله ۳). محصولات به دست آمده نشان می‌دهند که این افزایش به یکی از دو انتهای سیستم مزدوج است چراچنین

است؟ در افزایش رادیکال آزاد به دی‌ان‌های مزدوج این مسأله واضح به نظر می‌رسد که جهت‌گیری بهمین‌طور قدرت واکنش‌دهندگی به وسیله پایدرای رادیکال تشکیل شده کنترل می‌شود نه به وسیله عوامل قطبی. (بخش ۲۳-۸)، بنابراین رادیکال CCl_3 به آنجا اضافه می‌شود زیرا در این طریق یک رادیکال آزاد آلیلی که به وسیله رزونانس پایدار شده، تشکیل می‌شود.



سپس رادیکال آزاد آلیلی برای کامل کردن افزایش برم را از ملکول BrCCl_3 (مرحله ۴) جدا می‌کند و در ضمن رادیکال جدید CCl_3 را که می‌تواند زنجیر را ادامه دهد، ایجاد می‌کند. در مرحله ۴ برم می‌تواند به یکی از کربنهای ۲-C یا ۴-C برای ایجاد هریک از محصولات افزایشی ۲،۱- یا ۴،۱- اضافه شود.



۲۹-۹ افزایش رادیکال آزاد به دی‌ان‌های مزدوج: قدرت واکنش‌دهندگی

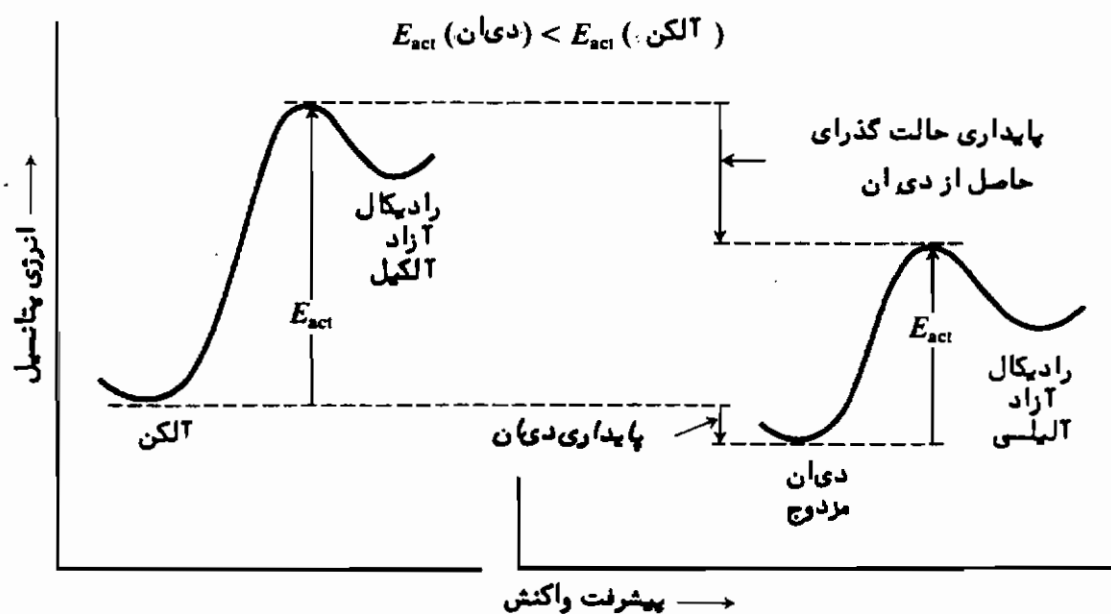
Free-radical addition to conjugated dienes: reactivity

اگر BrCCl_3 را با مخلوط ۵۰:۵۰ ترکیب ۱،۳-بوتادی‌ان و آلکن ساده‌ای مانند ۱-اکتن مجاور کنند، عمل اضافه شدن به‌طور تقریباً انحصاری بر روی ۱،۳-بوتادی‌ان انجام می‌شود. واضح است که رادیکال CCl_3 خیلی سریعتر از آلکن ساده به دی‌ان مزدوج اضافه می‌شود. نتایج مشابهی را از اضافه شدن تعداد خیلی زیادی از رادیکالهای دیگر به دست آورده‌اند. چگونه می‌توانیم این فعالیت غیر معمولی دی‌ان‌های مزدوج را توجیه کنیم؟ ما در بحث هالوژناسیون آلکن‌های ساده (بخش ۲۷-۳) دریافته‌ایم که نه فقط جهت‌گیری بلکه قدرت واکنش

دهندگی نسبی هم بستگی به پایداری رادیکال آزادی دارد که در مرحله اول تشکیل می شود . تنها بر این اساس ما ممکن است انتظار داشته باشیم که اضافه شدن به دیان مزدوج که رادیکال آزاد یا آلیلی پایدار ایجاد می کند ، سرعت از اضافه شدن به آلکن ساده انجام شود . (شواهدی وجود دارد که نشان می دهد عوامل قطبی (بخش ۲۳-۸) فقط در اینجا اهمیت کمی دارند) .

از سوی دیگر مشاهده کرده ایم (بخش ۲۱-۹) که دیان های مزدوج از آلکن های ساده پایدارترند . تنها بر این اساس ما ممکن است انتظار داشته باشیم که اضافه شدن به دیان های مزدوج آهسته تر از اضافه شدن به آلکن های ساده انجام شود .

سرعت های نسبی دو واکنش عمدتاً به E_{act} آنها بستگی دارند . پایداری رادیکال آزاد آلیلی اولیه سطح انرژی حالت گذرا را پائین می آورد . پایداری دیان ، سطح انرژی عمل کننده ها را پائین می آورد . این مطلب که جمع جبری E_{act} در اضافه شدن به آلکن ساده کمتر از زیادتر می شود بستگی دارد به اینکه کدام یک از آنها پایداری بیشتری دارند . (شکل ۸-۹ را ببینید) .



شکل ۸-۹ ساختمان ملکولی و سرعت واکنش، حالت گذرا دیان بیشتر از خود دیان پایدار می شود ، E_{act} کم شده (جهت آسانی در مقایسه نمودارها در امتداد یکدیگر ترسیم شده اند) .

واقعیت این است که دیان های مزدوج از آلکن های ساده فعالیت ترند . پس در این مورد - و در بیشتر مواردی که شامل آلکن ها و رادیکال های آزاد ، یا آلکن ها و کربوکاتیونهاست - عواملی

که حالت واسط را پایدار می‌کنند از عواملی که واکنش‌دهنده را پایدار می‌کنند مهم‌ترند .
بهر حال ، این مطلب همیشه صحیح نیست . (مثلاً در افزایش الکتروفیلی به دی‌ان‌های مزدوج
به نظر نمی‌رسد که صحیح باشد.)

پلیمرها و پلیمریزاسیون

Macromolecules

۳۰-۹ ماکرومولکول‌ها

حال که معلوماتی راجع به آلکن‌های ساده و دی‌ان‌های مزدوج کسب کرده‌ایم اجازه دهید
به یکی از جنبه‌های شیمی آنها یعنی پلیمریزاسیون بپردازیم ، که در خلال ۵۰ سال گذشته با
بیشتر تحول عظیمی در زندگی روزمره ما ایجاد نموده است . همان‌طور که بعداً خواهیم دید
پلیمریزاسیون شامل واکنشهای پیوند دوگانه کربن - کربن جدیدی نیست بلکه اصلاحی است
در واکنشهای افزایشی ، هم واکنشهای هترولتیک و هم واکنشهای رادیکال آزاد ، که قبلاً مطرح
شده است . در ابتدا بپردازیم به زمینه قبلی .

تا کنون ، مطالعه ما در مورد شیمی آلی اساساً "محدود به ملکول‌های نسبتاً کوچک ، که
احتمالاً شامل ۵۰ تا ۷۰ اتم می‌باشند ، بوده است ولی ملکول‌های نسبتاً بزرگی که ماکرو-
مولکولها نامیده می‌شوند نیز وجود دارند که شامل صدها هزار اتم می‌باشند . بعضی از این
مولکولها بطور طبیعی یافت می‌شوند ، و گروهی از ترکیبات را تشکیل می‌دهند که بدون هیچ
اغراقی حیاتی هستند ، مانند پلی‌ساکاریدها ، نشاسته و سلولز ، که منابع غذایی و پوشاک و
سرپناه را فراهم می‌کند (فصل ۲۹) ، پروتئینها که قسمت اعظم بدن حیوانات را تشکیل داده
اعضاء و جوارح را محکم کرده و باعث کارآیی آنها می‌شوند (فصل ۳۰) و نوکلئیک اسیدها ،
که توارث را در سطح ملکولی کنترل می‌کنند (فصل ۳۱) .

ماکرومولکولها ساخت بشرو وجود دارند . سنتزهای اولیه با هدف جایگزینی ماکرومولکولهای
طبیعی مانند کائوچو و ابریشم به انجام رسیدند ، ولی موجب به وجود آمدن تکنولوژی بسیار
وسعی گشتند که امروزه منجر به تولید صدها ماده جدید شده که همانند طبیعی ندارند .
ماکرومولکولهای سنتزی شامل الاستومرها ، که دارای ویژگی‌های کشسانی کائوچو می‌باشند ، الیاف
بلند ، نازک ، و نخ مانند ، با مقاومت بسیار زیاد در طول لیف که جایگزین پنبه ، پشم و ابریشم
می‌شوند و پلاستیکها ، که می‌توان آنها را بصورت ورق و لوله اکستروود کرد ، با آنها سطوح را

رنگ آمیزی نمود ، و یا برای بدست آوردن اشیاء بیشماری قالب زد ، ما این مواد ساخت بشر را می پوشیم ، به وسیله آنها می خوریم و می آشامیم ، از آنها به عنوان وسایل خواب استفاده می کنیم ، روی آنها نشسته یا راه می رویم ، دکمه ، سویچ ها و دستگیره ها از آنها ساخته می شوند به کمک این مواد صداهایی را می شنویم و تصاویری را می بینیم که از نظر زمانی و محلی از ما دورند ، ما در منازل زندگی می کنیم و با وسائلی حرکت می کنیم که قطعات آنها بیشتر از این مواد ساخته شده اند .

گاهی اوقات ، نگران مقاومت عناصر این مواد که به نظر فنا نا پذیر می رسند ، می گردیم و از این می ترسیم که ممکن است روزی فرا برسد که تمدن بشری زیر توده زباله های پلاستیک دفن شود - فیلترهای پلاستیکی سیگار در دریای سارگاسو یافت شده اند - ولی به وسیله این مواد کارهایی را می توانیم به انجام برسانیم که قبلاً امکان پذیر نبوده اند . به کمک پلاستیکها نابینایان توان دیدن و معلولین توان راه رفتن یافته اند ؛ به توسط آنها دریچه های قلب قابل تعویض بوده و شریانها قابل وصل شدن هستند ؛ نای ، حنجره و میزنا ی صدمه دیده تعویض گشته ، و شاید روزی تمام قلب را بتوان جایگزین نمود . این مواد ما را در مقابل گرما و سرما شوک الکتریکی و آتش ، زنگ زدن و پوسیدگی حفظ می کنند . به عنوان حلالهای مناسب ، ممکن است برای شیرین سازی آب دریا بکار گرفته شوند . مطمئناً "خلاقیتی که موجب تهیه این مواد گشته است قادر به دست یافتن به طرق از بین بردن زباله های آنها نیز خواهد بود . این مساله مربوط به تکنولوژی نبوده ، بلکه به جامعه و در نهایت به سیاست باز می گردد .

ما در این جا و در فصل های بعدی اساساً به واکنشهای شیمیایی که باعث تشکیل ماکرو ملکولها می گردند و ساختارهای حاصل از این واکنشها پرداخته و نگاه کوتاهی به چگونگی خواص حاصله از این ساختارها که مورد استفاده ماکرو ملکولها به آن مربوط می گردد ، خواهیم داشت : نظیر مباحثی مانند چرا کائوچو کشسان بوده و چرا نایلون مقاوم است ؟ سپس در فصل های مربوط به ملکولهای بیولوژیکی (بیوملکولها) در مورد ماکرو ملکولهای طبیعی - پلی ساکاریدها ، پروتئین ها و نوکلئیک اسیدها - به بحث پرداخته و به همین شیوه آنها را مورد مطالعه قرار خواهیم داد .

در تمام این مباحث بایستی به خاطر داشته باشیم که آنچه به ماکرو ملکولها ویژگی می بخشد ، اندازه بزرگ آنهاست . این اندازه بزرگ موجب پیچیدگی های بخصوص ساختاری ، نه تنها در سطح مولکول بلکه در سطح ثانوی که شامل جایجایی ملکولها (نوع قرار گرفتن مولکولها) نسبت به یکدیگر است می گردد . آیا این ملکولها در جوار یکدیگر به صورتی منظم کشیده شده اند و یا به شکل حلقه وار وجود دارند و یا هر کدام "بخود پیچیده اند؟ چه نیروهایی بین ملکولهای مختلف عمل می کنند؟ چه اتفاقی در مورد جمعی از ملکولهای بزرگ می افتد ،

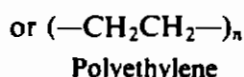
زمانی که گرم، سرد، یا کشیده می‌شوند؟ همان‌طور که خواهیم دید، جواب سئوالاتی از این قبیل در نهایت، به آن ترتیبی که می‌دانیم در ساختار، طبیعت گروه‌های عاملی و استخلافات، توالی آنها در ملکول، و نظم فضایی آنها نهفته است.

۳۱-۹ پلیمریزاسیون آلکن‌ها به روش رادیکال آزاد

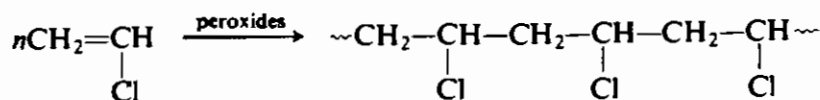
Free-radical polymerization of alkenes

ماکروملکولها، هم طبیعی و هم ساخت بشر، اندازه بزرگ خود را به این واقعیت که پلیمر (در زبان یونانی، یعنی قسمت‌های زیاد)، می‌باشند مدیونند؛ بدین معنی که هر کدام از آنها از بسیاری از واحدهای ساده‌تر - مشابه یکدیگر یا حداقل مشابه شیمیایی یکدیگر - که بطور منظمی بیکدیگر متصل گشته‌اند، تشکیل شده‌اند. این ملکولها به وسیله پلیمریزاسیون یعنی اتصال ملکولهای کوچک بیشتر بیکدیگر برای تشکیل ملکولهای بزرگ شکل یافته‌اند این ترکیبات ساده را که پلیمرها از آنها ساخته می‌شوند مونومر می‌گویند.

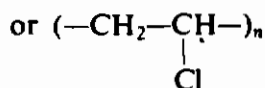
زمانی که اتیلن تحت فشار و در حضور اکسیژن حرارت داده می‌شود، ترکیبی با وزن مولکولی بالا (در حدود ۲۰۰۰۰۰) بدست می‌آید که اساساً "یک آلکان با یک زنجیر طولانی می‌باشد. این ترکیب از واحدهای اتیلن ساخته شده و لذا پلی‌اتیلن نامیده می‌شود. این



ماده به عنوان فیلم‌های بسته‌بندی نزد بسیاری از ما شناخته شده است. پلیمریزاسیون ترکیبات استخلافی اتیلن منجر به ترکیباتی که ساختار آنها حاوی زنجیر بلند پلی‌اتیلن، با استخلافاتی که در توالی‌های کم و بیش منظم به زنجیر متصل شده‌اند، می‌گردد. به عنوان مثال، وینیل کلرید به پلی‌وینیل کلرید منجر می‌شود، که در ساخت نوار ضبط صوت، لوله پلاستیکی و - زمانی که به وسیله استرهای دارای نقطه جوش بالا نرم می‌شوند - بارانی، پرده دوش، پوشش فلزات و پارچه پرده و مهبل بکار می‌رود.



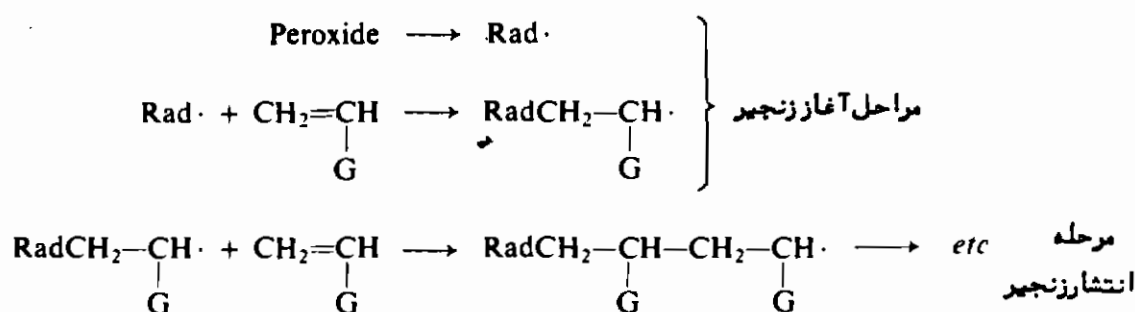
Vinyl chloride



Poly(vinyl chloride)

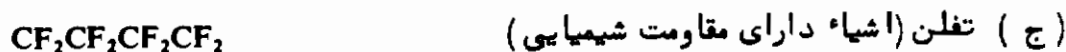
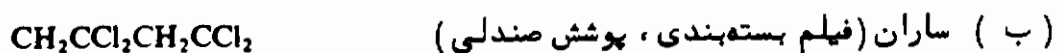
گروه‌های بسیار دیگری (مثلاً $-\text{C}_6\text{H}_5$ ، $-\text{CH}_3$ ، $-\text{COOCH}_3$) ممکن است به کربن‌های دارای پیوند دوگانه متصل شوند. این ترکیبات استخلافی اتیلن کم و بیش به آسانی پلیمریزه شده، و پلاستیکهایی با خواص و موارد استفاده کاملاً متفاوت به وجود می‌آورند. ولی فرآیند پلیمریزاسیون و ساختار پلیمر اصولاً مشابه اتیلن یا وینیل کلرید است.

پلیمریزاسیون نیاز به مقدار کمی شروع‌کننده دارد. پراکسیدها که به وسیله شکسته شدن و به وجود آوردن رادیکالهای آزاد عمل می‌کنند از معمولترین آنها می‌باشند. این رادیکال‌ها به یک مولکول آلکن اضافه شده، و بدین ترتیب یک رادیکال به وجود می‌آورند. این رادیکال به یکی از مولکولهای آلکن‌ها اضافه می‌شود تا رادیکال بزرگتری را تشکیل دهد، که بعداً خود را به آلکن دیگری متصل کرده و بدین ترتیب واکنش را به پیش می‌برند. این زنجیره در نهایت به وسیله مراحل مانندی اتصال دو رادیکال، که رادیکالها را به مصرف رسانده ولی رادیکال جدیدی به وجود نمی‌آورند خاتمه می‌یابد.



این نوع پلیمریزاسیون که در هر مرحله از آن یک جزء فعال به مصرف رسیده و جزء مشابه دیگری ایجاد می‌کند، مثالی از پلیمریزاسیون زنجیری می‌باشد. در قسمت‌های بعدی، به پلیمریزاسیون زنجیری را مورد بحث قرار خواهیم داد که از طریق رادیکال آزاد انجام شده بلکه بروش یونهای آلی و یا در محدوده کوردیناسیونی کمپلکس‌های عناصر واسطه انجام می‌گردند در فصلهای بعدی پلیمریزاسیون مرحله‌ای را مورد بحث قرار می‌دهیم که شامل واکنشهایی است که هر کدام از آنها اصولاً با یکدیگر ارتباطی ندارند.

مساله ۹ - ۱۹ ساختار مونومری را که از آن هر کدام از پلیمرهای زیر تهیه شده‌اند تعیین نمایید.

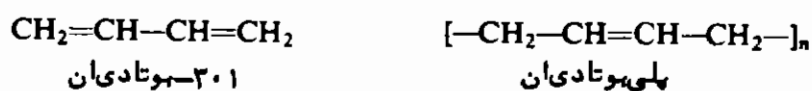


مسأله ۲۰ - ۹ آیا می‌توانید دلیلی ارائه دهید که چرا پلیمریزاسیون بایستی بصورتی (سربه‌ته) انجام شود که منجر به پلیمری با گروه‌های منظم متناوب گردد؟

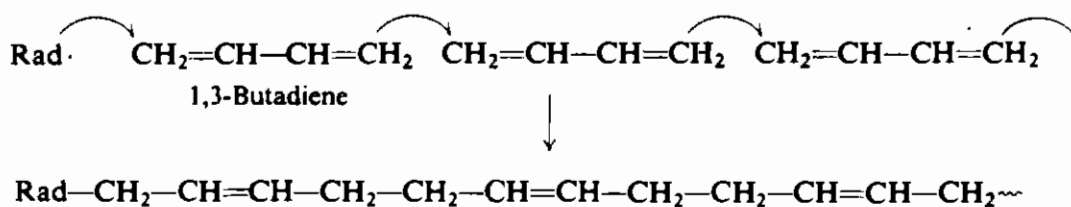
۳۲ - ۹ پلیمریزاسیون رادیکال آزاد دی‌ان‌ها، کائوچو و مواد جایگزین شونده آن

Free-radical polymerization of dienes. Rubber and rubber substitutes

مانند ترکیبات استخلافی اتیلن دی‌ان‌های مزدوج نیز به‌روش رادیکال آزاد پلیمریزه می‌شوند، به‌عنوان مثال، از ۱،۳-بوتادی‌ان پلیمری به‌دست می‌آید و ساختار آن نشان

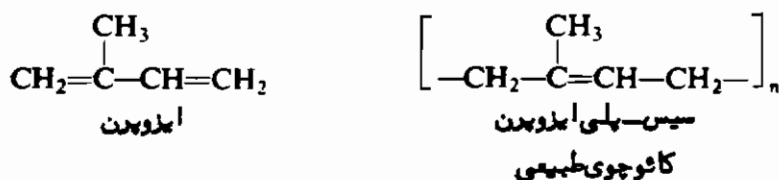


می‌دهد که افزایش ۱،۴ ترجیح داده می‌شود:

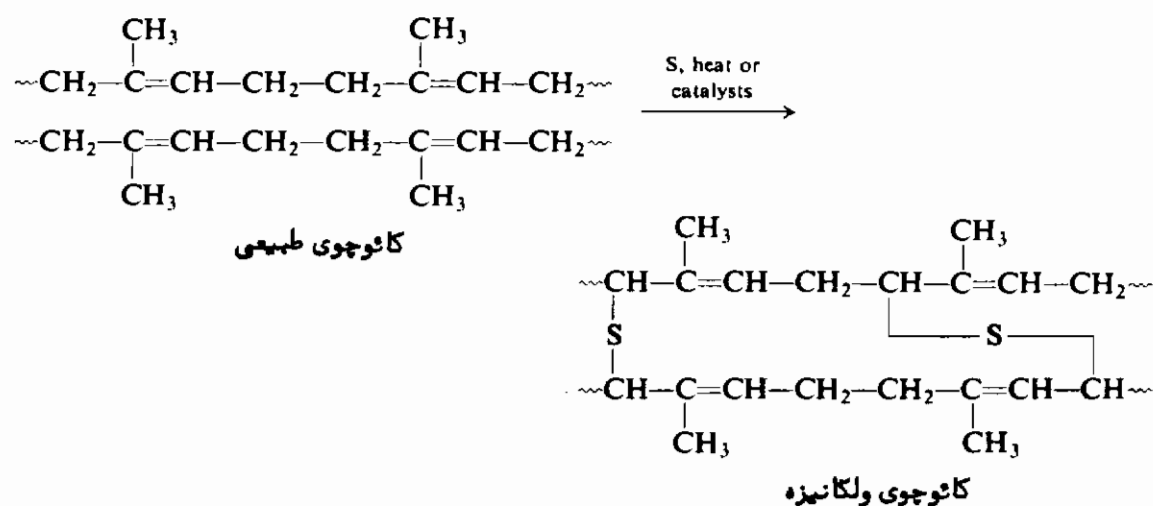


چنین پلیمری با پلیمرهای حاصل از آلکن‌های ساده در یک مساله بسیار مهم فرق می‌کند و آن این‌که هر واحد هنوز حاوی یک پیوند دوگانه است.

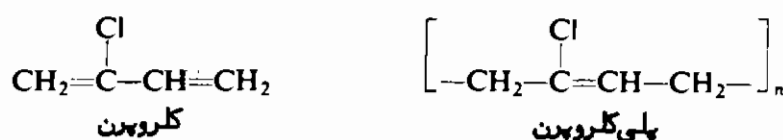
کائوچوی طبیعی ساختاری دارد که قویاً شبیه به این پلی‌دی‌ان‌های سنتزی است کائوچوی طبیعی را می‌توان پلیمر دی‌ان مزدوج ۲-متیل-۱،۳-بوتادی‌ان، ایزوپرن، فرض نمود.



پیوندهای دوگانه در ملکول کائوچو از اهمیت بالایی برخوردارند، چرا که -ظاهراً- به‌وسیله‌ایجاد هیدروژن‌های آللی فعال - باعث ولکانیزاسیون، یعنی تشکیل پلهای گوگردی بین زنجیرهای مختلف می‌شوند. این اتصالات عرضی کائوچورا سخت‌تر و محکم‌تر نموده، و حالت چسبندگی کائوچوی ولکانیزه نشده را از بین می‌برند.

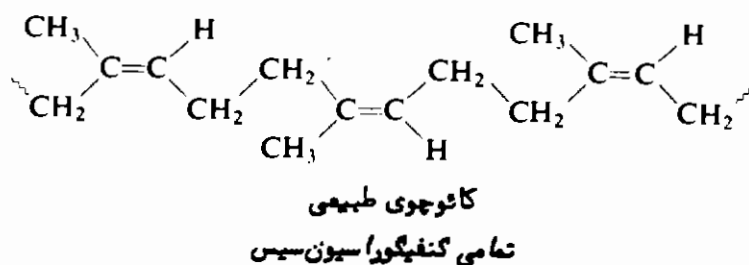


پلیمریزاسیون دی‌ان‌ها برای به وجود آمدن ماده‌ای که بتواند جایگزین کائوچو شود پیش‌آهنگ صنایع عظیم پلاستیک امروزه بوده است. پلی‌کلروپرن (نئوپرن، دوپرن) اولین ماده‌ای بود که در ایالات متحده جایگزین کائوچو گشت و موفقیت اقتصادی یافت.



خواص مواد جایگزین شدن کائوچو - مانند خواص دیگر پلیمرها - تا حدودی، به وسیله طبیعت گروه‌های استخلافی تعیین می‌شود. به عنوان مثال، پلی‌کلروپرن، در بعضی خواص نسبت به کائوچوی طبیعی نامرغوب بوده، ولی مقاومت بهتری در برابر روغن، بنزین و دیگر حلال‌های آلی دارد.

پلیمرهای ایزوپرن را نیز می‌توان بصورت مصنوعی ساخت. این پلیمرها حاوی همان زنجیره اشباع نشده و همان استخلاف (گروه $-\text{CH}_3$) کائوچوی طبیعی می‌باشند. ولی پلی‌ایزوپرن ساخته شده به وسیله فرآیند رادیکال آزاد، که راجع به آن گفتگو کردیم - از نظر خواص که مساله اصلی است - بسیار نامرغوبتر از کائوچوی طبیعی می‌باشد. این ماده با کائوچوی طبیعی از نظر استرئوشیمی تفاوت دارد؛ کائوچوی طبیعی در (تقریباً) هر پیوند دوگانه کنفیگوراسیون سیس دارد، در حالی که ماده مصنوعی مخلوطی از سیس و ترانس می‌باشد. تا ۱۹۵۵ یک کائوچوی سنتزی واقعی ساخته نشده بود؛ چیزی که مورد احتیاج بود یک کاتالیزور کاملاً جدید و یک مکانیزم کاملاً تازه پلیمریزاسیون بود (بخش ۳۶-۹). به کمک این عوامل امکان انجام یک پلیمریزاسیون استرئوانتخابی ایزوپرن که منجر به ماده‌ای کاملاً مشابه کائوچوی طبیعی یعنی سیس ۱،۴-پلی‌ایزوپرن می‌گشت، به دست آمد.

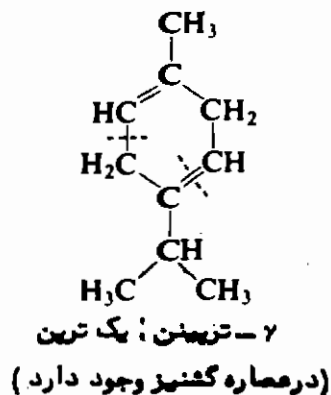
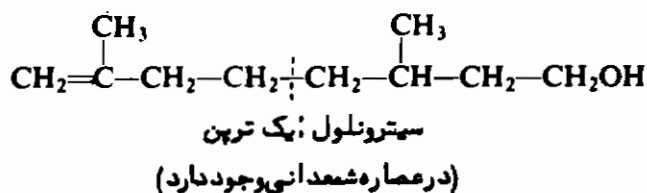
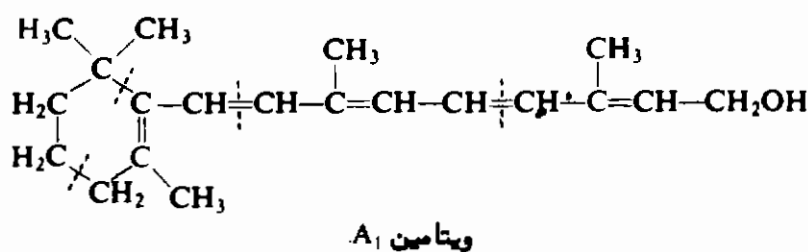


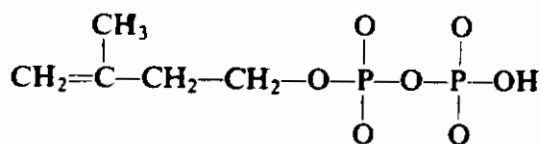
Isoprene and the isoprene rule

۳۳-۹ ایزوپرن و قانون ایزوپرن

واحد ایزوپرن یکی از واحدهای مطلوب ساختمانی در طبیعت است. این واحد نه تنها در کائوچو، بلکه در انواع وسیعی از ترکیبات جدا شده از منابع گیاهی و حیوانی یافت می شود. به عنوان مثال، تقریباً تمام ترپن ها (که در اساس بسیاری از گیاهان یافت می شوند) دارای اسکلت کربنی متشکل از واحدهای ایزوپرن هستند که بطور منظمی از سر به دم متصل شده اند. شناخت این واقعیت - که قانون ایزوپرن نامیده می شود - کمک فراوانی در به دست آوردن ساختارهای ترپن ها نموده است.

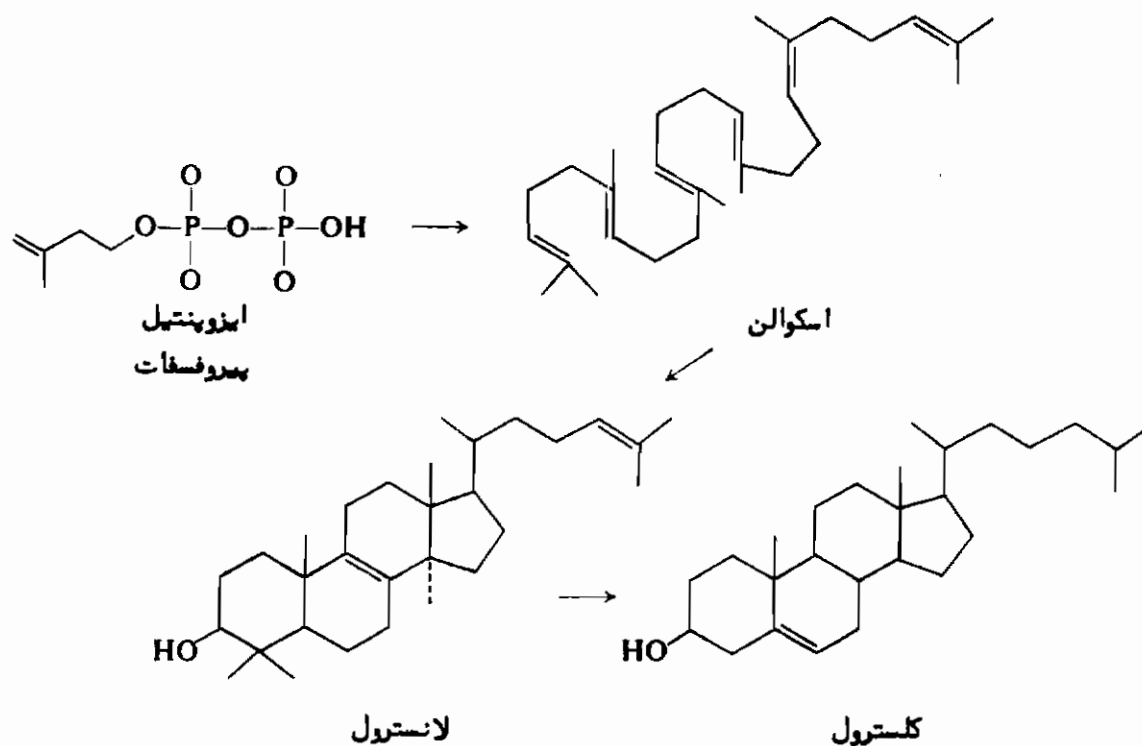
یک زمینه تحقیقی بسیار جالب که شیمی آلی را به زیست شناسی مربوط می کند، مطالعه بیوژنی محصولات طبیعی یعنی جزئیات توالی واکنشهایی است که به وسیله آنها یک ترکیب در سیستمهای زنده گیاهان یا حیوانات تشکیل می گردد. به نظر می رسد که تمام واحدهای ایزوپرن در طبیعت از "ایزوپنتیل" پیروفسفات مشتق می شوند. کار انجام شده از ۱۹۵۰ به بعد





ایزوپنتیل پمروفسفات

نشان داده است که چگونه ترکیباتی مانند کلسترول (صفحه ۶۵۵) که به نظر می‌رسد با کاتوچو متفاوت باشد، قدم به قدم از واحدهای ایزوپرن ساخته می‌شود.



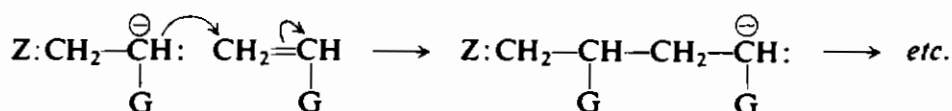
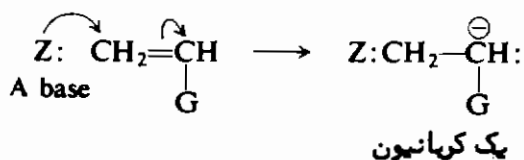
مسأله ۲۱-۹ (a) واحدهای ایزوپرنی که ملکول اسکوالن را می‌سازند نشان‌گذاری کنید. (b) یک انحراف از توالی سر به دم وجود دارد. این انحراف در کجا واقع است؟ آیا وضعیت بخصوص آن چیزی - از نظر کلی - در مورد بیوژن این ملکول بخاطر شما می‌آورد؟ (c) چه تغییرات اسکلتی، در صورتی که وجود داشته‌باشد، با تبدیل اسکوالن به لانوسترول و لانوسترول به کلسترول همراه است؟

Copolymerization

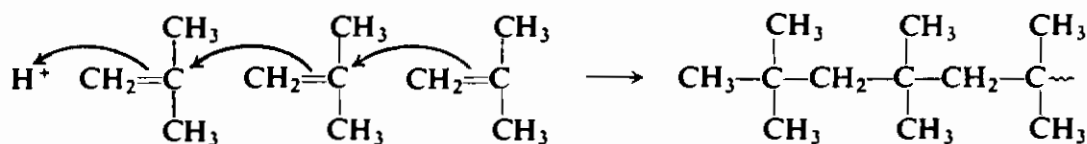
۹-۳۴ کوپلیمریزاسیون

تا کنون، به بحث در مورد پلیمریزاسیون یک ترکیب مونومری که تشکیل یک هوموپلیمر یک پلیمر ساخته شده از - البته، به جز دو انتهای ملکول طویل - واحدهای مشابه می‌دهد،

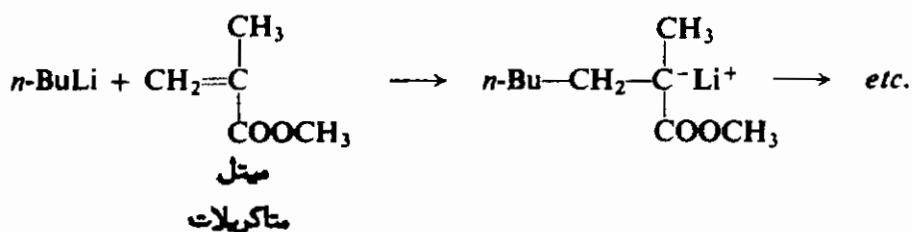
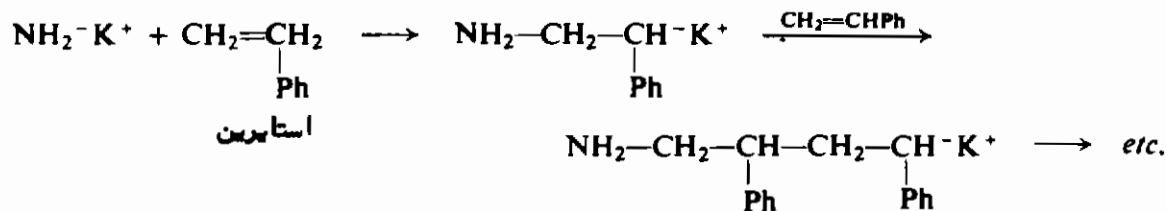
پلیمریزاسیون آنیونی



پلیمریزاسیون کاتیونی، به وسیله اسیدها شروع می‌شود. به عنوان مثال، ایزوبوتیلن به وسیله روش پلیمریزاسیون کاتیونی به ماده‌ای چسبنده تبدیل می‌شود که در چسبها کاربرد دارد. کوپلیمریزاسیون این ماده با مقدار کمی ایزوپرن گائوچوی بوتیل می‌دهد، که برای ساخت تیوب و آستری تاثیر اتومبیل بکار می‌رود. از انواع اسیدها: اسید سولفوریک AlCl_3 یا BF_3 به علاوه مقدار کمی آب می‌توان استفاده نمود. ما این فرآیند را به عنوان ادامه دیمریزاسیون که در بخش ۲۰-۸ مورد بحث قرار گرفته است در نظر می‌گیریم.



پلیمریزاسیون آنیونی، همان‌طور که ممکن است انتظار داشته باشیم، به وسیله، بازها، مثل $\text{Li}^+ \text{NH}_2^-$ یا ترکیبات اورگانومتالیک مانند n -بوتیل لیتیم، شروع می‌شود. به عنوان مثال:



Coordination polymerization

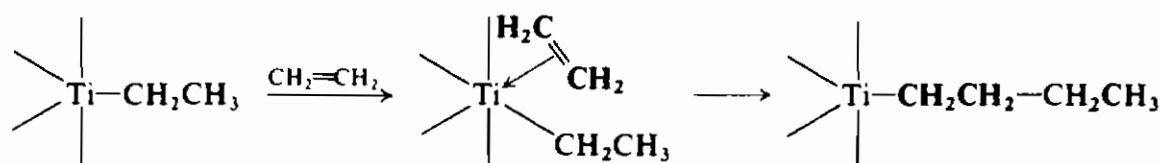
۳۶ - ۹ پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی

تا ۱۹۵۳ تقریباً تمام روشهای پلیمریزاسیون وینیل که اهمیت تجاری داشتند از نوع رادیکال آزاد بودند. در هر صورت از آن زمان به بعد، یک نوع جدید پلیمریزاسیون، پلی-مریزاسیون کوئوردیناسیونی، انقلابی در این زمینه ایجاد کرده است. به دنبال کشفیات کارل زیگلر^۱ (انستیتوی ماکس پلانک برای تحقیقات زغال سنگ) و جولیانو^۲ (انستیتوی پلی تکنیک میلان) که هر دو به اتفاق هم جایزه نوبل را دریافت کردند - کاتالیزورهایی توسعه پیدا نمود که کنترل فرآیند پلیمریزاسیون را به اندازه‌ای که قبلاً ممکن نبود امکان پذیر می ساخت.

ما در بخش مربوط به کاتالیزور ویلکینسون (بخش ۵ - ۸ تا ۷ - ۸) نمونه‌ای از قدرت قابل ملاحظه کمپلکس‌های فلزات واسطه را در انجام و کنترل واکنشهای آلی ملاحظه نمودیم. اینجا در این کاتالیزورهای پلیمریزاسیون نمونه‌ای دیگر را ملاحظه خواهیم کرد.

کاتالیزورهای زیگلر - ناتا از یک نمک فلز واسطه - معمولاً تیتانیم تری کلرید - و یک آلکیل فلزی مانند تری اتیل آلومینیوم ساخته می شوند. این مواد با یکدیگر واکنش می نمایند تا یک کاتالیزور فعال یعنی یک کمپلکس تیتانیم که یک گروه اتیل را به همراه دارد، تشکیل دهند.

حال یک آلکن - مثلاً، اتیلن - به این محیط اضافه می شود. بر طبق مکانیسمی که عموماً مورد قبول است، این آلکن خود را به وسیله یک پیوند π به تیتانیم متصل می نماید. این آلکن با یک اربیتال خالی این فلز همپوشانی می کند (بخش ۵ - ۸). در قدم بعدی، که اتیل و آلکن هر دو به وسیله فلز نگه داشته شده اند، اولین مرحله از مراحل بیشتر بعدی به وقوع می پیوندد.

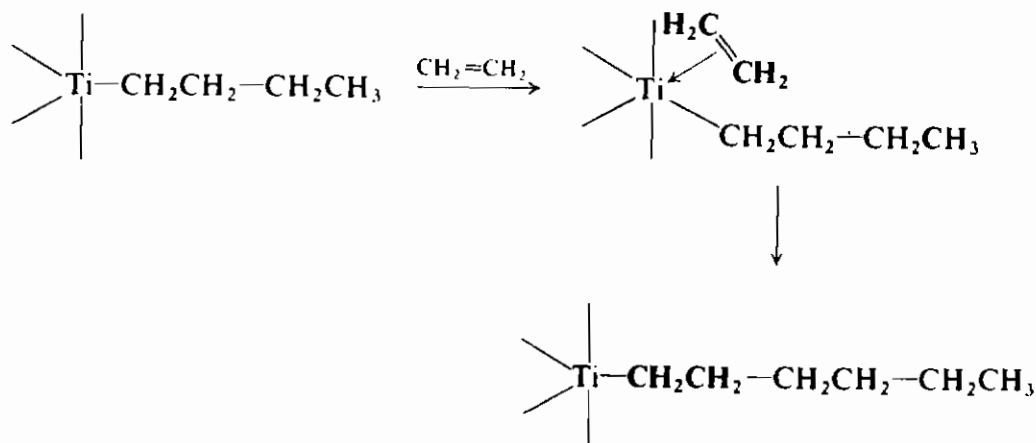


و آن این که واحد اتیلن خود را بهین فلز و گروه اتیل جا می کند. حال به جای اتیل یک گروه n - بوتیل به تیتانیم چسبیده است. نقطه اتصال که اتیلن در آن قرار داشت دوباره خالی شده، و کاتالیزور دوباره برای کار آماده است. ملکول دیگر اتیلن با فلز، پیوند π ایجاد کرده، و سپس خود را بهین فلز و آلکیل جا می کند تا، این بار، یک گروه n - هگزیل را به وجود

۱- Karl Ziegler

۲- Giulio Natta

آورد. و بدین ترتیب این فرآیند بارشد گروه آلکیل به وسیله دوکربن در هردوره، ادامه می‌یابد.

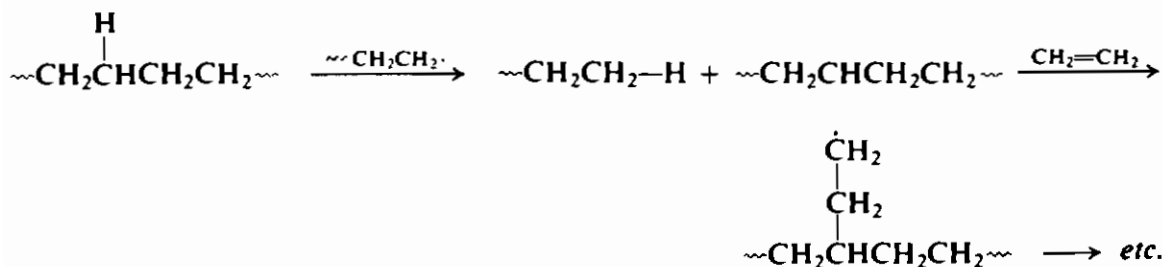


در نهایت، احتمالاً در اثر افزایش یک هیدروژن، این زنجیره طولانی از فلز جدا شده و یک ملکول پلی اتیلن تشکیل می‌گردد.

تشابه اصلی این مکانیسم با مکانیسم هیدروژناسیون همگن (قسمت ۵-۸) قابل توجه است. تیتانیم یک گروه آلکیل را نگه داشته در حالی که رودیم هیدروژن را نگه می‌دارد. در هردو مورد یک نقطه پیوندی خالی - یک اربیتال خالی - روی فلز وجود دارد، که از طریق آن این آلکن می‌تواند قبل از جا نمودن خود در داخل یک پیوند، از طریق پیوند π بین تیتانیم و آلکیل یا بین رودیم، هیدروژن وصل شود. در اینجا مانند هیدروژناسیون، فرآیند صرفاً افزایش است. بدین معنی که جاسازی بواسطه افزایش فلز و آلکیل به پیوند دوگانه انجام می‌شود.

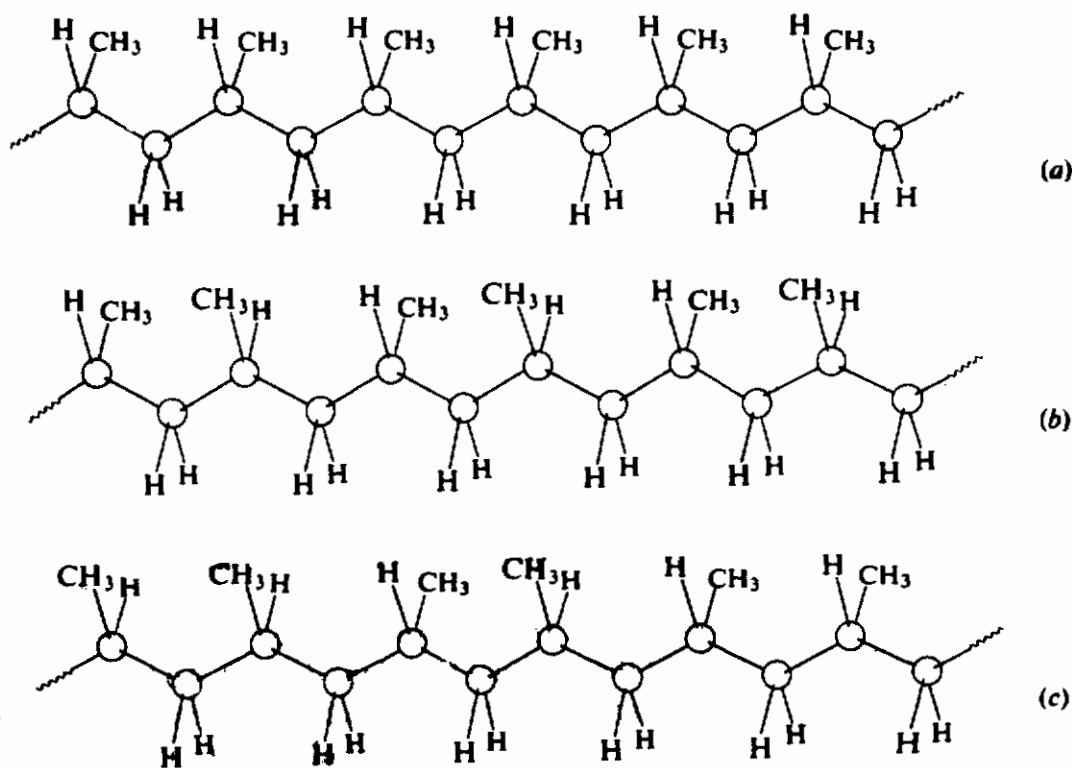
پلیمریزاسیون کاتالیزورهای زیگلر-ناتا دو امتیاز مهم بر پلیمریزاسیون رادیکال آزاد دارد (الف) منجر به پلیمری با ملکولهای خطی می‌شود، و (ب) کنترل استرئوشیمیایی را امکان پذیر می‌سازد.

پلی اتیلن ساخته شده به وسیله فرآیند رادیکال آزاد دارای زنجیره‌های شاخه‌ای فراوانی است. در درجه حرارت‌های بالایی که برای این پلیمریزاسیون بخصوص مورد نیاز است، رادیکال‌های آزاد تشکیل شده نه تنها به پیوند دوگانه مونومر اضافه می‌شوند بلکه همچنین از یک زنجیره تشکیل شده هیدروژن جدا می‌نمایند. این جداسازی یک مرکز رادیکال آزاد به وجود می‌آورد که از آن یک شاخه رشد می‌یابد. این ملکولهای پلی اتیلن که دارای شاخه‌های زیاد هستند بصورت اتفاقی و ضعیفی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. گفته می‌شود که این ترکیب دارای درجه کریستالی پائینی است ترکیب ذکر شده نقطه ذوب پائینی داشته و از نظر مکانیکی ضعیف است.



برخلاف آن، پلی اتیلن ساخته شده به وسیله فرآیند کوئوردیناسیون واقعاً "بدون شاخه" است. این ملکول‌های بدون شاخه بخوبی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و، پلیمر دارای درجه کریستالی بالایی بوده، نقطه ذوب و چگالی بیشتری از پلی اتیلن (دارای چگالی پایین) قدیمی داشته و از نقطه نظر مکانیکی قویتر می‌باشد (مادر بخش ۳۷-۹ نگاهی به درجه کریستالی) پلیمرها و اثر آن بر خواص آنها خواهیم داشت.)

دومین دست‌آورد دوران انتظار در پلیمریزاسیون کوئوردیناسیون کنترل استرئوشیمیایی می‌باشد به عنوان مثال، پلی پروپیلن را به وسیله این روش می‌توان به هر کدام از سه ترتیب (شکل ۹-۹) پلیمریزه نمود؛ ایزوتاکتیک که در آن تمامی گروه‌های متیل در یک سمت زنجیر هستند، سندیوتاکتیک با گروه‌های منظم و یک در میان متیل در این و آن سمت و آتاکتیک، که گروه‌های متیل به صورت اتفاقی توزیع شده‌اند.

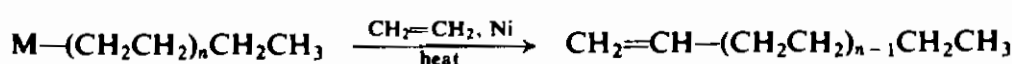


شکل ۹-۹ پلی پروپیلن (a) ایزوتاکتیک (b) سندیوتاکتیک (c) آتاکتیک

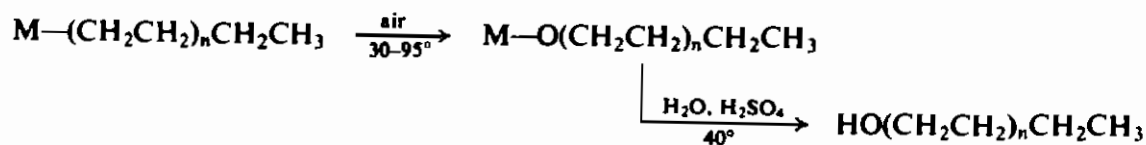
هرکدام از این پلیمرهای استرئو ایزومری به وسیله انتخاب دقیق شرایط آزمایش - کاتالیزور درجه حرارت ، حلال - ساخته شده اند . پلی پروپیلن آتاکتیک ماده ای نرم ، کشسان و لاستیکی است . پلی پروپیلن ایزوتاکتیک و سندیوتاکتیک به میزان زیادی کریستالی می باشند . نظم ساختاری این مواد به ملکول های آنها اجازه می دهد که بخوبی درهم روند . هر ساله بیش از سه میلیارد پوند از پلی پروپیلن ایزوتاکتیک ساخته می شود ، که برای قالب گیری یا اکسترود ورقه ها ، لوله ها و تک نخها به مصرف می رسد ؛ این ماده یکی از الیاف سنتزی اصلی است .

کاتالیزورهای کوئوردیناسیونی نیز امکان کنترل استرئوشیمیایی پیوند دوگانه کربن - کربن را فراهم می سازند . با استفاده از آنها ، ایزوپرن را به ماده ای کاملاً شبیه به کائوچوی طبیعی سیس - ۱ ، ۴ - پلی ایزوپرن ، پلیمریزه نموده اند . (بخش ۳۲-۹ را ببینید) این عمل را ما مانند تشکیل پلی پروپیلن ایزوتاکتیک - و مانند هیدروژناسیون با کاتالیزور ویلکینسون به عنوان مثالی از سنتز استرئو انتخابی در نظر می گیریم (بخش ۱۷-۶) .

پلیمریزاسیون زیگلمر - ناتای اتیلن را می توان طوری تنظیم نمود که تنها ملکولهای با اندازه کوچک (C₆-C₂₀) و حاوی گروههای عاملی معینی بوجود آورد . به عنوان مثال اگر آلکیل فلزهای به دست آمده حرارت داده شوند (در حضور اتیلن و یک کاتالیزور نیکل) ، گروههای هیدروژنی به صورت زنجیره مستقیم ۱- آلکن با تعداد زوج کربن جانشین می شوند . مقادیر زیادی از چنین آلکنها در حد فاصل C₁₂-C₂₀ در ساخت مواد شوینده به مصرف



می رسند . (قسمت ۵-۲۷) ، از طرف دیگر ، این آلکیل فلزها را می توان به وسیله هوا اکسیده کرد تا تبدیل به الکل های نوع اول دارای زنجیره مستقیم گردند .



"شیمیدانی که می خواهد یک ملکول بزرگ بسازد در همان موقعیت آرشیتکتی قرار دارد که یک ساختمان را طراحی می کند . او تعدادی بلوکهای ساختمانی با شکل و اندازه معین در اختیار دارد ، و هدفش جمع آوری آنها در ساختاری است که مقصودی ویژه را برآورد . . . آن چیزی که شیمی پلیمرهای دارای وزن ملکولی بالا را شکفت انگیز می سازد این است که هم اکنون تقریباً"

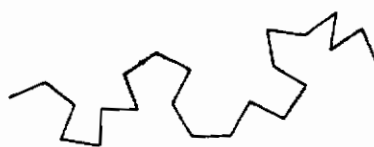
هر روزه در خلال چند سال گذشته ، روشهای تازه کنار هم قراردادن بلوکهای ساختمانی کشف می شوند کشفیاتی که به دست آوردن مواد زیادی را که هرگز در کره زمین وجود نداشته اند امکان پذیر می سازد ."

(جولیو ناتا ، *Scientific American* ، سپتامبر ۱۹۵۲ ، صفحه ۹۸)

۲۷-۹ ساختار و خواص ماکرو ملکولها Structure and properties of macromolecules

گفتیم که ویژه گی ماکرو ملکولها در اندازه بزرگ آنهاست . این اندازه اثر ناچیزی بر خواص شیمیایی دارد . یک پیوند دوگانه مورد افزایش یا شکستن قرار می گیرد ؛ یک هیدروژن آلیلی در معرض حذف به وسیله رادیکال های آزاد می باشد .

ماکرو ملکولها به خاطر خواص فیزیکی شان است که با مولکولهای معمولی تفاوت دارند ، و کارآیی ویژه آنها نیز به این خواص بستگی دارد . برای شروع اجازه بدهید نگاهی به خاصیت کریستالی داشته باشیم . ما می دانیم ، که در یک جامد کریستالی ، واحدهای ساختاری ملکولها در مورد یک ترکیب غیر یونی به صورتی بسیار منظم و قرینه با یک زمینه هندسی که مرتباً تکرار می شود ترتیب یافته اند . اگر یک ملکول بلند بخواهد در چنین الگویی جای گیرد ، این ملکول نمی تواند در یک کنفیگوراسیون اتفاقی به صورت حلقه یا مارپیچ نظام یافته ، بلکه بایستی در یک زاگ منظم قوام پیدا کند . (نگاه کنید به شکل ۱۰-۹) .



(a)



(b)

شکل ۱۰-۹ زنجیر طویل (a) در یک کنفیگوراسیون اتفاقی ، و (b) گسترده

این فقدان قرارگیری اتفاقی با انتروپی نامساعد سیستم ارتباط پیدا می کند (بخش های ۲۳-۲ و ۱۱-۱۹) از طرف دیگر ، نظم و قرارگیری نزدیک این ملکولها در یک کریستال عمل نیروهای قوی درون ملکولی را - پیوندهای هیدروژنی ، جاذبه های دو قطبی - دو قطبی ، نیروهای واندروالس - که منجر به یک آنتالپی (گنجایش گرمایی) مساعد می شوند ، امکان پذیر می سازد . همان طور که بعداً خواهیم دید ، کشش و کوشش بین آنتروپی و آنتالپی یک عامل

کلیدی در تعیین مورد استفاده ماکرو ملکول می باشد .

حال به طور کلی باید گفت که یک پلیمر دارای وزن ملکولی بالا بصورت کریستالی کامل وجود ندارد - نه حتی پلیمری که درجه منظم ساختار مولکولی آن به صورتی باشد که این تبلور را امکان پذیر سازد . مساله در اندازه ملکول نهفته است . به محض شروع سخت شدن ، گرانی ماده افزایش یافته و حرکت ملکولها به اشکال انجام شده و لذا این ملکولها زنجیره های بلند خود را در زمینه منظمی که برای تشکیل کریستال لازم است قرار می دهند . زنجیره ها در هم گره می خورند ، هرگونه تغییری در شکل یک زنجیر بایستی شامل چرخشی حول پیوندهای ساده باشد ، و این به علت ممانعتی که در مورد نوسانات گروه های جانبی وجود دارد مشکل می نماید . لذا ، پلیمرها ، جامداتی را به وجود می آورند که از نواحی کریستالی به نام کریستالیت تشکیل یافته اند و به وسیله ماده بی شکل محاط می باشند ، اما از درجه کریستالی یک پلیمر به معنی مقدار کریستالیت های آن پلیمر گفتگو می کنیم .

مسأله ۲۲ - ۹ گرچه هردو پلیمر پلی وینیل کلرید و پلی وینیلیدین کلرید به وسیله فرآیندهای رادیکال آزاد تهیه می شوند ، پلی وینیل کلرید بی شکل بوده و پلی وینیلیدین کلرید (ساران Saran) به مقدار زیادی کریستالی می باشد . نظر شما در باره این اختلاف چیست ؟ (وینیلیدین کلرید ، ۱،۱ - دی کلرواتان می باشد .)

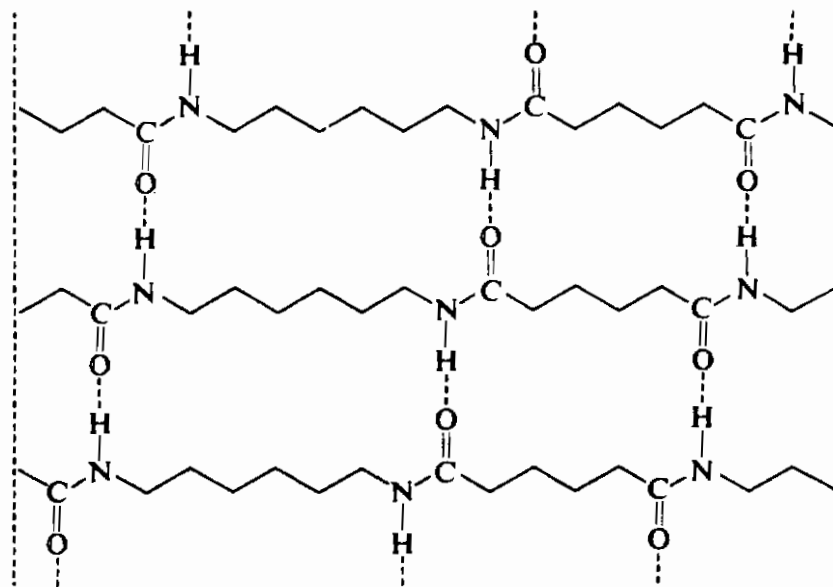
اجازه بدهید مورد استفاده مختلف پلیمرها را مورد مطالعه قرار داده ، و ببینیم که چگونه این خواص به ساختار این پلیمرها - ملکولی و درون ملکولی - بستگی پیدا می کنند ؟ الیاف قطعاتی بلند ، نازک و نخ مانند از مواد می باشند که به وسیله مقاومت کشش بسیار زیادشان در راستای لیف مشخص می شوند . الیاف طبیعی - پنبه ، پشم ، ابریشم - شبیه به این الیاف می باشند . این الیاف بیکدیگر پیچیده می شوند تا به صورت نخ درآیند ، که این نخها بافته و تبدیل به پارچه شده ، یا برای تقویت مقاومت شان در مواد پلاستیک قرار داده می شوند . مقاومت کششی به دست آمده بدین طریق بسیار زیاد است ، و بعضی از الیاف سنتزی از این نظر هر یک مبنای وزنی با فولاد رقابت می کنند .

مشخصات برجسته الیاف ، در سطح ملکولی منعکس می شوند . ملکولها نیز ، بلند ، نازک و نخ مانند می باشند . گذشته از این ، مساله اساسی در این است ، که این ملکولها به صورت کشیده شده در کنار یکدیگر ، با یک سوی در راستای لیف قرار می گیرند ؛ مقاومت این لیف در نهایت ، در مقاومت پیوندهای شیمیایی زنجیره های پلیمر نهفته است . در یک راستا قرار دادن بوسیله کشیدن ماده پلیمری حاصل می شود . به محض قرار گرفتن در یک راستا ، ملکولها در همان حالت قرار می گیرند . تمایل ملکولها به بازگشت به صورت حلقه یا مارپیچ

اتفاقی به وسیله جاذبه‌های قوی بین ملکولی دفع می‌شوند. در یک لیف، آنتالپی بر آنتروپی غلبه می‌کند. این درجه بالای جهت‌گیری ملکولی معمولاً "گرچه، نه همیشه - با مقدار قابل توجهی از کریستال شدن همراه است.

لذا نیازمندیهای کلیدی یک لیف عبارتند از، یک شکل مولکولی - خطی - که قرارگیری کنار هم را اجازه دهد، و نیروهای قوی بین ملکولی که این قرارگیری را نگه دارد. به علاوه، این نیروهای بین ملکولی از لغزش یک ملکول روی دیگری ممانعت می‌نماید. حال، ببینیم این نیروهای بین ملکولی چه هستند؟

الیاف سنتزی اصلی عبارتند از پلی‌آمیدها (نایلون‌ها)، پلی‌استرها (داکرون، تریلن ویکرون)، پلی‌آکریلونیتریل (الیاف آکریلیک، اورلون، آکریلان)، پلی‌اورتان‌ها (اسپندکس ویکرا) و پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک. اکنون می‌دانیم که آمیدها و اورتانها حاوی N-H بوده و قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی می‌باشند؛ و استرها و نیتریل‌ها حاوی گروههای بسیار قطبی کربونیل (C=O) و سیانو (C≡N) هستند. در نایلون و پلی‌اورتانها، زنجیره‌های ملکولی بوسیله پیوندهای هیدروژنی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند (شکل ۱۱-۹). در پلی‌استرها و پلی‌اکریلونیتریل‌ها، جاذبه‌های قوی دوقطبی - دوقطبی وجود دارند. زنجیره‌های دارای نظم فضایی پلی‌پروپیلن آنقدر به خوبی کنار یکدیگر قرار می‌گیرند که نیروهای واندروالس دارای قدرت کافی برای حفظ هم‌جواری گردند.

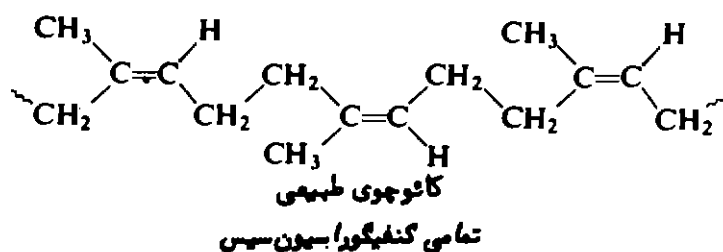


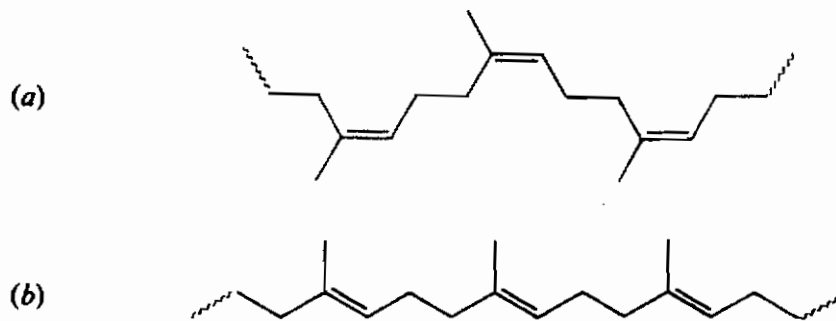
شکل ۹-۱۱ پیوند هیدروژنی در کریستالیت‌های نایلون ۶۶

یک الاستومر دارای درجه بالایی از کشسانی است که از ویژه‌گیهای کائوچو می‌باشد . الاستومر می‌تواند به‌میزان زیادی تغییر شکل پیدا کند - به‌عنوان مثال ، به‌اندازه هشت برابر طول اصلی‌اش کشیده شود- و هنوز به‌شکل اصلی خود باز گردد . در این‌جا نیز مانند مورد الیاف ، ملکولها بلند و نازک می‌باشند و در صورت کشیده‌شدن در یک راستا قرار می‌گیرند . تفاوت اصلی در این است که وقتی نیروی کشش حذف شود ، زنجیره‌های ملکولی یک‌الاستومر به‌صورت کشیده شده و در یک راستا باقی نمانده و به‌کنفورم‌اسیون اتفاقی اصلی خود که مورد تمایل انتروپی نیز می‌باشد باز می‌گردند . این ملکولها به‌دلیل آنکه نیروهای بین ملکولی لازم برای نگهداری آنها در یک راستا ضعیف‌تر از این نیروها در یک لیف می‌باشند ، در یک راستا قرار نمی‌گیرند . بطور کلی ، الاستومرهای حاوی گروههای بسیار قطبی دارای نقاطی برای ایجاد پیوند هیدروژنی نیستند ، زنجیره‌های بسط یافته بخوبی در کنار یکدیگر قرار نمی‌گیرند تا نیروهای واندروالس کار خود را انجام دهند . در یک الاستومر انتروپی بر آنتالپی غلبه می‌کند .

یک نیازمندی دیگر این است که : زنجیره‌های بلند یک الاستومر با پستی بوسیله پیوندهای عرضی اتفاقی بیکدیگر متصل شوند . این پیوندها باید تا آن اندازه باشند که مانع از لغزش ملکولها بر یکدیگر گردیده ، نه بحدی که از قابلیت ارتجاع زنجیره که برای کشیده‌شدن سریع و بازگشت به‌حالت اتفاقی لازم است ممانعت به‌عمل آورند .

کائوچوی طبیعی نمایانگر این نیازمندیهای ساختاری یک الاستومر است یعنی دارای زنجیره‌های بلند و قابل ارتجاع ، نیروهای بین ملکولی ضعیف و پیوندهای عرضی اتفاقی می‌باشد . کائوچوی سیس -۱، ۴- پلی‌ایزوپرن استخلافات قطبی قوی نداشته و جاذبه بین ملکولی آن به‌میزان زیادی محدود به نیروهای واندروالس می‌گردد ، که این نیروها به‌علت آنکه کنفیگوراسیون حول پیوند دوگانه تماما "سیس می‌باشد ضعیف هستند . در شکل ۱۲-۹ زنجیره‌های کشیده شده کائوچوی را با زنجیره‌های ایزومر فضائی ترانس آن مقایسه می‌کند . همانطور که می‌بینیم ، کنفیگوراسیون ترانس زیگ - زاگهای کاملا " منظم را که بخوبی در یکدیگر قرار می‌گیرند امکان پذیر می‌سازد ، در صورتیکه کنفیگوراسیون - سیس این اجازه را نمی‌دهد تمام ایزومر فضایی ترانس موجود در طبیعت به‌صورت گوتا‌پرچا است : این ماده به مقدار زیادی کریستالی و غیرکشسان است .





شکل ۱۲-۹ زنجیره‌های کشیده شده در (a) کائوچوی طبیعی، سیس-۱،۴-پلی‌ایزوپرن و (b) گوتا‌پرچا، استرئوایزومر ترانس.

همان‌طور که در قسمت ۳۲-۹ دیده‌ایم، ایجاد پیوند عرضی در کائوچو به وسیله ولگانیزاسیون حاصل می‌شود - حرارت دادن با گوگرد - که باعث تشکیل پلهای گوگردی بین ملکولها می‌گردد. این واکنش شامل مواضع فعال آلیلی بوده، و لذا بستگی به پیوند دوگانه در پلیمر دارد.

مهمترین الاستومر سنتزی SBR است، کوپلیمری از بوتادین (۷۵٪) و استایرین (۲۵٪) که در شرایط رادیکال - آزاد تولید می‌شود (بخش ۳۴-۹)؛ این ماده در موارد استفاده اصلی الاستومرها یعنی ساخت تایر اتومبیل، با کائوچوی طبیعی رقابت می‌کند. سیس-پلی-بوتادین و پلی‌ایزوپرن را می‌توان به وسیله پلیمریزاسیون زیگلر - ناتا تهیه نمود. البته، الاستومری که کاملاً یا غالباً پلی‌دی‌ان می‌باشد، به میزان زیادی غیر اشباع است، در هر صورت، تمام انتظاری که از الاستومر می‌رود، این است که غیر اشباعی نباشد - به حدی باشد که ایجاد پیوندهای عرضی را ممکن سازد. به عنوان مثال، در ساخت کائوچوی بوتیل، تنها ۵٪ از ایزوپرن با ایزوبوتیلن کوپلیمریزه می‌شود.

مسئله ۲۳-۹ (a) یک الاستومر قابل انعطاف به وسیله کوپلیمریزاسیون زیگلر - ناتای اتیلن و پروپیلن در حضور مقدار کمی دی‌ان و بدنال آن ولکانیزاسیون به دست آمده است. چگونه استفاده از اتیلن و پروپیلن - به جای فقط یکی یا دیگری - کمک به کشسانی پلیمر می‌نماید؟

(b) کوپلیمر مشابهی را می‌توان بدون دی‌ان ساخت. این کوپلیمر به وسیله حرارت نه به وسیله گوگرد، بلکه با بنزوئیل پراکسید پخت می‌شود. این عمل چرا اتفاق می‌افتد؟ طبیعت پیوندهای عرضی به وجود آمده در این‌جا چیست؟

گرچه مقادیر عظیمی از الیاف و الاستومرهای ساخت بشر هر ساله تولید می‌گردند، اصلیتزین مصرف پلیمرهای سنتزی بصورت پلاستیکهاست، موادی که به صورت ورق، لوله فیلم و مهمتر از همه اشیاء قالب گرفتنی نظیر اسباب بازی، بطری، دسته، سوئیچ، ظروف، خودنویس، مسواک، شیر، دنده، بلبرینگ، جعبه‌های رادیو و تلویزیون، کفش، بدنساز، اتومبیل و حتی خانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

ساختار ملکولی پلاستیکها از دونوع اصلی تشکیل یافته: ملکولهای بلند یا خطی یا شاخه‌ای، و ملکولهای با شبکه فضائی.

پلیمرهای خطی و شاخه‌ای ممکن است کم و بیش کریستالی باشند، و شامل بعضی از مواد که به مصرف الیاف می‌رسند، مانند نایلون، نیز می‌گردند. این مواد شامل پلی آلکن‌های مختلفی که اشاره شد مانند پلی اتیلن، پلی وینیل کلرید، پلی استایرین و غیره می‌شوند. این پلیمرها در اثر حرارت نرم می‌شوند، به همین علت آنها را ترموپلاستیک نامیده‌اند. در این وضعیت نرم است که آنها را می‌توان قالب‌گیری یا اکستروود نمود.

پلیمرها (یا رزین‌های) با شبکه فضائی به میزان زیادی دارای پیوندهای عرضی می‌گردند تا یک ساختار سخت ولی نامنظم سه بعدی را مانند رزینهای فنل-فرم‌آلدئید (بخش ۱۵-۲۴) یا اوره فرم‌آلدئید (بخش ۲۴-۲۵) به وجود آورند. یک نمونه از چنین ماده‌ای اساساً یک ملکول عظیم است، حرارت آنرا نرم نمی‌کند، چرا که نرم شدن نیاز به شکسته شدن پیوندهای کوالان دارد. در حقیقت، حرارت ممکن است باعث تشکیل پیوندهای عرضی بیشتری شده و در نتیجه ماده را سخت‌تر نماید، به همین علت، این پلیمرها را پلیمرهای ترموست می‌نامند. این تداوم فرآیند پلیمریزاسیون از طریق حرارت اغلب با شکل‌گیری محصول همراه است.

پلیمرهای ترموپلاستیک خطی معینی وجود دارند مانند پلیمرهای با شبکه فضایی، و اساساً بنا بر علت مشابهی بی‌شکل می‌باشند. ملکولهای این پلیمرها، در هنگام سرد شدن یک ساختار سخت ولی نامنظم سه بعدی را تشکیل می‌دهند؛ این ملکولها، قبل از آنکه فرصت یابند تا آرایش یک کریستال را بیابند، بوسیله نیروهای قوی دوقطبی و نه پیوندهای عرضی در وضعیت ثابتی قرار می‌گیرند. این مواد را شیشه‌ای می‌نامند. پلی (متیل متاکریلات) - پلیکسی گلاس، لوسیت - معمول‌ترین نوع این مواد می‌باشند. مانند شیشه (معدنی) معمولی، این مواد فاقد صفحات کریستالی برای انعکاس نور بوده و شفاف هستند. مانند شیشه معمولی - و مانند پلیمرهای با شبکه فضایی - این مواد شکننده می‌باشند؛ هنگامی که مورد ضربه قرار می‌گیرند، این ملکولها نمی‌توانند ضربه را از طریق لغزش صفحات کریستالی پرروی یکدیگر دفع نمایند بنابراین در مقابل ضربه مقاومت می‌کنند یا می‌شکنند.

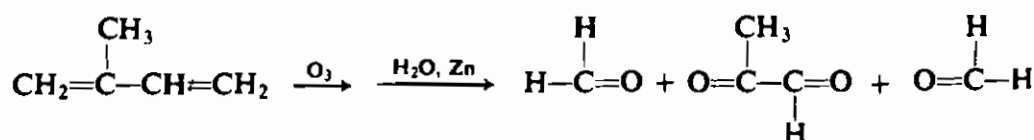
در فصول بعد ما به ترکیبات آلی دارای اهمیت زیستی خواهیم پرداخت. بسیاری از این ترکیبات ماکروملکول هستند. درخواهیم یافت که، درست همان طور که عامل تکنولوژیکی یک ملکول - لیف، الاستومر، پلاستیک - بستگی به ساختار آن دارد عامل بیولوژیکی نیز برای نگهداری ارگانیزم، کشت، کنترل و برای خود تولیدی دارای چنین ارتباطی است.

Analysis of dienes

۳۸ - ۹ تجزیه دیانها

دیانها به همان صورت آلکنها در مقابل تستهای مشخصی از خود عکس العمل نشان می دهند آنها رنگ برم را در کربن تتراکلرید بدون آزادسازی هیدروژن برومیدازبین می برند، و نیز پرمنگنات سرد خنثی و خالص را بیرنگ می سازند این مواد به وسیله کرومیک انیدرید اکسیده می شوند. این ملکولها در هر صورت، غیراشباع تر از آلکنها می باشند. این خاصیت را می توان به وسیله تعیین فرمول آنها (C_nH_{2n-2}) و به وسیله یک هیدروژناسیون کمی (دوملکول هیدروژن به وسیله هر مول هیدرو کربن جذب می شوند) ردیابی کرد.

بهترین شکل اثبات ساختار به وسیله روشهای تنزلی که در مطالعه آلکنها بکار می روند فرم می شوند. از ونولیز دیانها منجر به آلدئیدها و کتونها، و یک ملکول دارای دو پیوند دوگانه حاوی دو گروه $C=O$ در هر ملکول، می شود. به عنوان مثال:



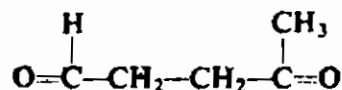
(تجزیه و تحلیل طیفی دیانها در فصل ۱۷ مورد بحث قرار گرفته است)

مسأله ۲۴ - ۹ محصولات از ونولیز ایزومرهای زیر با یکدیگر مقایسه کنید

(a) ۳،۱ - پنتادیان (b) ۴،۱ - پنتادیان (c) ایزوپرن (۲) - متیل - ۳،۱ - بوتادیان
ان.

مسأله ۲۵ - ۹ محصولات از ونولیز پلی بوتادیان $(C_4H_6)_n$ را پیش بینی کنید:
(a) اگر افزایش - ۲،۱ - در پلیمریزاسیون واقع شود (b) اگر افزایش - ۴،۱ - واقع شود.

مسأله ۲۶ - ۹ از ونولیز کائوچوی طبیعی اصولاً (۹۵٪) منجر به ترکیب زیر می شود.
این عمل در مورد ساختار کائوچو به ما چه می گوید؟



مسأله ۲۷-۹ رنگینه‌های گیاهی زرد α - و β - و γ - کاروتن و رنگینه قرمز گوجه فرنگی ، لیکوپن ، در تبدیل به ویتامین A می‌شوند . هر چهارتا دارای فرمول مولکولی $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ می‌باشند . در اثر هیدروژناسیون کاتالیتیکی ، α - و β - کاروتن منجر به $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$ و γ - کاروتن منجر به $\text{C}_{40}\text{H}_{80}$ ، و لیکوپن منجر به $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ می‌شود . در صورت امکان چند حلقه ، در هر ترکیب وجود دارد ؟

مسأله ۲۸-۹ سیکلو هگزن و ۱،۷-اوکتادی ان در اثر ازونولیز تولید دی-آلدئید $\text{OHC}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ می‌کنند . چه واقعیه‌های دیگری شمارا قادر خواهد ساخت که این دو ترکیب را از یکدیگر باز شناسید ؟

مسائل

۱- ساختمان ۶-متیل-۲-هپتن را رسم کنید . هر مجموعه از اتمهای هیدروژن را طوری مشخص کنید که قدرت واکنش دهندگی نسبی در مقابل اتمهای کلر را (۱) برای واکنش پذیرترین و (۲) برای بعدی و غیره نشان دهد .

(۲) (a) ساختمانهای دی‌انهای ایزومری با فرمول C_6H_{10} را بدون در نظر گرفتن دی‌انهای مجاور کدام یک رسم کنید (b) هر کدام را نامگذاری نمائید (c) مشخص کنید کدامها مزدوجند (d) مشخص کنید کدام یک ایزومری هندسی دارند و ساختمانهای ایزومری مربوطه را رسم کنید . (e) ساختمانهای محصولات قابل انتظار از ازونولیز هر یک را رسم کنید . (f) کدام ایزومرها (پس از جفت‌های سیس و ترانش) را نمی‌توان براساس (e) تشخیص داد . ؟

۲- ساختمانها و نامهای محصولات آلی قابل انتظار (اگر وجود دارند) از واکنش ۱،۳-بوتادیان را با واکنشگرهای زیر بنویسید :

(a) 1 mol H_2 , Ni
(b) 2 mol H_2 , Ni

(c) 1 mol Br_2
(d) 2 mol Br_2

(e) 1 mol HCl
(f) 2 mol HCl

(g) O_3 , then H_2O
(h) hot KMnO_4

- ۴ - مساله ۳ را برای ۴، ۱ - پنتادیان به جای ۳، ۱ - بوتادیان پاسخ دهید .
- ۵ - ساختمان و نام محصولات حاصل از د هیدروهاالوژناسیون هریک از هالیدهای زیر را بوسیله باز قوی بنویسید : هنگامی که بیش از یک محصول قابل انتظار است ، مشخص نمائید که کدام یک محصول اصلی خواهد بود .
- (a) ۱ - کلرو بوتان ؛ ۲ - کلرو بوتان
- (b) ۱ - کلرو بوتان ؛ ۴ - کلرو - ۱ - بوتن
- (c) ۲ - برم - ۲ - متیل بوتان ؛ ۳ - برم - ۲ - متیل بوتان
- (d) ۱ - برم - ۲ - متیل بوتان ؛ ۴ - برم - ۲ - متیل بوتان
- (e) ۱ - کلرو - ۳، ۲ - دی متیل بوتان ؛ ۲ - کلرو ۳، ۲ - دی متیل بوتان
- (f) ۴ - کلرو - ۱ - بوتن ؛ ۵ - کلرو - ۱ - پنتن
- (g) ۵ - برم - ۳، ۱ - سیکلوهگزا دیان و برم - ۳، ۱ - سیکلوهگزان ، و ۳ - برم - ۳، ۱ - سیکلوهگزان
- ۶ - انتظار دارید کدام یک از الکل هالیدها در هر مجموعه ، در مساله ۵ سریعتر متحمل دهیدروهاالوژناسیون شوند ؟

۷ - ساختمانهای محصولات اصلی قابل انتظار از افزایش یک مول از HCl را به هریک به ترکیبات زیر بنویسید .

(a) ۳، ۱ - بوتادیان ؛ ۱ - بوتن

(c) ۳، ۱ - بوتادیان ؛ ۲ - متیل ۳، ۱ - بوتادیان

بوتادیان

(b) ۳، ۱ - بوتادیان ؛ ۴، ۱ - پنتادیان

پنتادیان

۸ - مساله ۷ را برای افزایش BrCCl_3 در حضور پراکسیدها ، بجای افزایش HCl ،

پاسخ دهید .

۹ - انتظار دارید کدام یک از ترکیبات در هر زوج در مساله ۸ در مقابل افزایش BrCCl_3

واکنش پذیرتر باشند ؟

۱۰ - ترکیبات هر مجموعه را بر حسب قدرت واکنش دهندگی در مقابل جایگزینی $\text{S}_{\text{N}}1$ مرتب کنید . (اگر انتظار دارید که دو ترکیب دارای قدرتهای واکنش دهندگی یکسان هستند ، ذکر نمائید) .

(a) ۱ - کلرو پروپن ؛ ۳ - کلرو پروپن ؛ n - پروپیل کلرید

(b) ۲ - برم بوتان ؛ ۳ - برم - ۱ - بوتن ؛ ۲ - برم - ۱ - بوتن

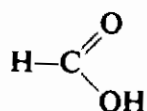
(c) ۴ - برم - ۲ - پنتن ؛ ۴ - برم - ۲ - متیل - ۲ - پنتن و ۴ - برم - ۳ - متیل - ۲ - پنتن

(d) ۲ - بوتن - ۱ - یل توسیلات ؛ ۲ - پنتن - ۴ - یل توسیلات و ۴ - متیل - ۲ - پنتن -

۴- یل توسیلات

(e) بوتیل توسیلات نوع دوم؛ بوتیل تریفلات نوع دوم؛ بوتیل کلرید نوع دوم، بوتیل برومید و نوع دوم

- ۱۱- به مساله ۱۰ برای قدرت واکنش دهنده‌گی در مقابل جایگزینی S_N2 پاسخ دهید.
- ۱۲- چگونه حقایق زیر را توجیه می‌کنید؟ فورمیک اسید $HCOOH$ شامل یک پیوند کربن-اکسیژن به طول A ۱/۳۶ و دیگری A ۱/۲۳ است، در حالی که سدیم فورمات $HCOO^- Na^+$ حاوی پیوندهای کربن-اکسیژن یکسان است و هر کدام A ۱/۲۷ می‌باشد. (جواب خود را در بخش (۱۳-۱۹) مورد بررسی قرار دهید)،



Formic acid

۱۳- (a) مدلی از آلن، $CH_2=C=CH_2$ یک دی‌ان همجوار بسازید، چه رابطه فضایی بین یک زوج هیدروژن در یک انتهای مولکول و جفت هیدروژن در انتهای دیگر مولکول وجود دارد؟ (b) انتهای استخلاف شده‌ای از نوع $RCH=C=CHR$ به صورت فعال نوری بدست آمده‌اند. آیا این مورد با شکل مولکول در (a) منطبق است؟ مراکز کایرال در آلن استخلاف شده در کجا قرار می‌گیرد؟ (c) آرایش الکترونی آلن را مشخص کنید. (راهنمایی: چند اتم به کربن میانی متصل است؟ به هر کدام از کربنهای انتهایی چطور؟) آیا این آرایش به اشکالی که در (a) و (b) به دست آورده‌اید، منجر می‌شود؟

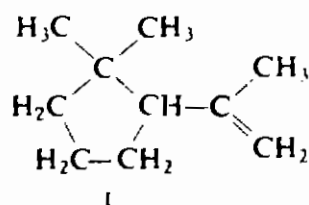
۱۴- هنگامی که ۳-بوتن-۲-ال $(CH_3CHOHCH=CH_2)$ با HBr مایمی وارد واکنش شود، نه فقط ۳-برمو-۱-بوتن $(CH_3CHBrCH=CH_2)$ بلکه همچنین ۱-برمو-۲-بوتن $(CH_3CH=CHCH_2Br)$ می‌دهد. (a) چگونه این نتایج را توجیه می‌کنید؟ (b) محصول واکنش بین HBr و ۲-بوتن، ۱-ال $(CH_3CH=CHCH_2OH)$ را پیش‌بینی کنید.

۱۵- در مجاورت قرارداد $CF_3(C_6H_5)C=CF_2$ با $EtONa/EtOH$ عموماً منجر به ایجاد $CF_3(C_6H_5)C=CF(OEt)$ می‌گردد. واکنش مشابه $CF_2Cl(C_6H_5)C=CF_2$ منجر به ایجاد $EtOCF_2(C_6H_5)C=CF_2$ می‌شود. سرعت دو واکنش تقریباً یکسان است. پیشنهاد شده است که هر دو واکنش از طریق مکانیسم مشابهی پیش می‌روند.

همه مراحل مکانیسم را نشان دهید که با طبیعت، این واکنش دهنده‌ها مطابقت داشته باشد و علیرغم اختلاف در محصول نهایی مشابهت در سرعت را توجیه کنید.

۱۶- الکلها مانند سایر ترکیبات حاوی اکسیژن، در H_2SO_4 سرد و غلیظ حل می‌شوند

- (بخش ۲۹-۸). در مورد الکل‌های نوع دوم و سوم، حل شدن همراه با جدا شدن تدریجی یک مایع غیرمحلول با نقطه جوش بالاست. چگونه این رفتار را توجیه می‌کنید؟
- ۱۷- ایزوبوتیلن انواع پلیمرهای استرغوایزومری (ایزوتانکینیک و غیره) را که پروپیلن به دست می‌دهد، تولید نمی‌کند. چرا نه؟ در باره ۱- بوتن چه می‌توانید بگوئید؟
- ۱۸- مشاهدات زیر را توجیه کنید. (a) در حضور پراکسید، CCl_4 ، با ۱-اکتن، $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ، وارد واکنش شده و نه فقط محصول افزایشی ۱:۱، $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_3$ همچنین محصول افزایشی ۲:۱، $\text{RCHClCH}_2\text{CH(R)CH}_2\text{CCl}_3$ را ایجاد می‌کند. (b) به عکس، CBr_4 به ۱-اکتن افزوده شده و فقط محصول ۱:۱ را ایجاد می‌کند. (c) استیرن با پراکسیدها در حضور CCl_4 واکنش داده و فقط پلیمر ایجاد می‌شود.
- ۱۹- (a) هنگامی که آلکان، ۸،۶،۴،۲- تترا متیل نونان به وسیله روشی مستقل سنتز شد (مساله (۱) ۲۵ صفحه ۷۳۶) محصولی بدست آمد که بوسیله گاز کروماتوگرافی بصورت دو جزء A و B جدا سازی گردید. این دو جزء دارای وزن مولکولی و ترکیب عنصری یکسان، ولیکن دارای نقطه ذوب، جوش و طیفهای مادون قرمز و NMR مختلف بودند. با توجه به ساختمان محصولات قابل انتظار، این اجزاء چه هستند؟
- (b) هنگامی که سنتز مشابهی از یک واکنش دهنده فعال نوری شروع شود، جزء B به صورت فعال نوری بدست می‌آید، در حالیکه خود A هنوز غیرفعال است. ساختمان A چیست؟ ساختمان B چیست؟
- (c) طیفهای NMR و مادون قرمز A و B با طیفهای مربوط به پلی پروپیلنهای ایزو- تاکتیک و سندیوتاکتیک مقایسه شد (شکل ۹-۹ صفحه ۶۱۷). با توجه به طیفهایشان، A یا یکی از پلیمرها و B با دیگری، تشابه قابل توجهی نشان داد. این نتایج مؤید ساختمانهای دو پلیمر کریستالی پروپیلن که بدواً پیشنهاد گردید، (به وسیله ناتا صفحه ۶۱۵) می‌باشد. کدام پلیمر به A و کدام پلیمر به B شباهت دارد؟
- ۲۰- هنگامی که ۴،۱- هگزان دیان-۳-ال در H_2SO_4 حل شود، کاملاً به ۳،۵- هگزا دیان-۲-ال تبدیل می‌شود. چگونه این مورد را توجیه می‌کنید.
- ۲۱- هنگامی که ۶،۳،۲- تترا متیل ۳،۱- سیکلو هگزا دیان در H_2SO_4 غلیظ حل شود، محلول کاهش نقطه انجمادی را نشان می‌دهد که در ارتباط با دو ذره برای هر مولکول از دیان حل شده، است. در اثر افزایش آب به محلول، دیان کاملاً "بازیابی می‌شود". چگونه این مشاهدات را توجیه می‌کنید؟ دقیقاً چه اتفاق می‌افتد و چرا؟
- ۲۲- ۷،۲- دی متیل ۶،۲- اکتا دیان در اثر مجاورت با فسفریک اسید به I تبدیل می‌شود.



1,1-Dimethyl-2-isopropenylcyclopentane

با استفاده از یک سری از مراحل واکنش که قبلاً با آن آشنایی دارید، مکانیسمی برای این واکنش پیش‌بینی نمایید.

۲۳- تست‌ها شیمیایی ساده‌ای برای تشخیص بین

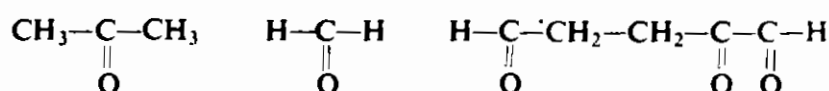
(a) ۳،۱-پنتادی‌ان و n-پنتان

(b) آلکیل برومید و ۳،۲-دی‌متیل-۳،۱-بوتادی‌ان

(c) ۱-کلرو-۲-بوتن و ۲-کلرو-۲-بوتن

پیشنهاد نمایید. بگوئید دقیقاً چه می‌بیند؟

۲۴- میرسن، $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ، ترپن ایزوله شده از عصاره درخت غار، سه‌مول هیدروژن را جذب نموده و به $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ تبدیل می‌شود. میرسن در اثر ازونولیز به ترکیبات زیر تبدیل می‌شود:

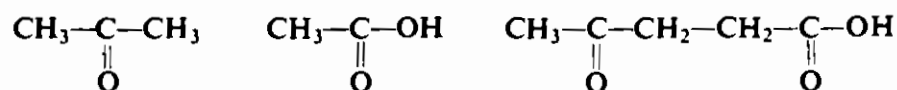


(a) چه ساختمان‌هایی منطبق با این حقایق هستند؟

(b) براساس قاعده ایزوپرن (بخش ۳۳-۹) محتمل‌ترین ساختمان میرسن چیست؟

۲۵- دی‌هیدرومیرسن، $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ، که از میرسن (مساله ۲۴) به دست می‌آید، در اثر

جذب دو مول هیدروژن به $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ تبدیل می‌شود. در اثر گسسته شدن به وسیله KMnO_4 دی‌هیدرو میرسن به ترکیبات زیر تبدیل می‌شود:



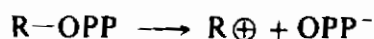
(a) با بخاطر داشتن قاعده ایزوپرن، ساختمان بسیار محتمل برای دی‌هیدرومیرسن چیست؟

(b) آیا تعجب‌آور است که ترکیبی با این ساختمان به وسیله احیای میرسن ایجاد شود؟

۲۶- در شروع بیوژنیز اسکوالن (بخش ۳۳-۹)، ایزوپنتیل پیروفسفات

، $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPP}$ بصورت آنزیمی به دی‌متیل آلکیل پیروفسفات،

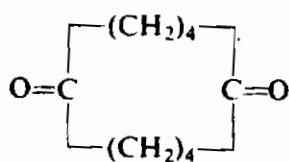
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OPP}$ ایزومریزه می شود. سپس این دو ترکیب با هم وارد واکنش شده و در نتیجه ژرانیل پیروفسفات، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OPP}$ ایجاد می گردد. (a) فرض کنید که آنیون پیروفسفات بازی ضعیف مانند، گروه هیدروکسی پرتونه شده، گروه ترک کننده خوبی باشد.



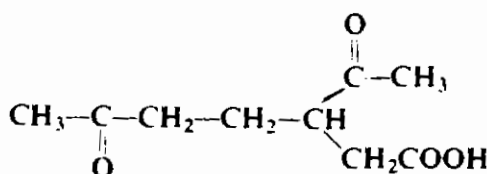
آیا می توانید یک سری از مراحل آشنا را برای ایجاد احتمالی ژرانیل پیروفسفات پیشنهاد کنید؟ (b) ژرانیل پیروفسفات سپس با یک مولکول دیگر از ایزوپنتیل پیروفسفات تولید فارنسیل پیروفسفات می کند. ساختمان فارنسیل پیروفسفات چیست؟

(c) چه رابطه ای بین فارنسیل پیروفسفات و اسکوالن وجود دارد؟ (d) یک سیستم آنزیمی از درخت کائوچو، تبدیل ایزوپنتیل پیروفسفات را به کائوچو، کاتالیز می کند یا ظاهراً در این فرآیند دی متیل آلیل پیروفسفات به عنوان یک آغازگر عمل می کند. آیا می توانید "مکانیسمی" برای تشکیل کائوچو پیشنهاد کنید؟

۲۷ - (a) هیدرو کربنی با فرمول $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ فقط یک مول H_2 را در هیدروژناسیون جذب می کند. چند حلقه در این ترکیب وجود دارد؟ (b) در اثر ازونولیز، ۱، ۶-سیکلو دکان دی اون (II) حاصل می شود. هیدروکربن چیست؟



II

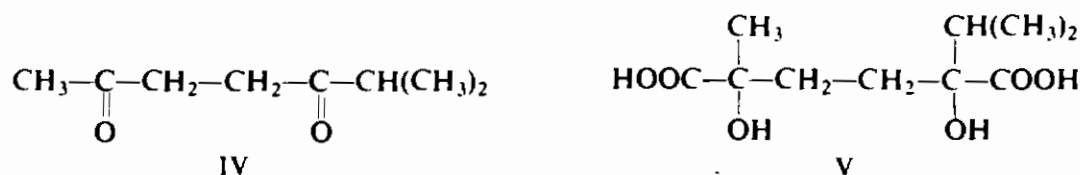


III

۲۸ - لیمون، $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ، ترپنی که در پوست پرتقال، لیمو و گریپ فروت یافت می شود فقط دو مول هیدروژن جذب کرده و p -منتان، $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ، ایجاد می گردد. اکسیداسیون به وسیله پرمنگنات لیمون را به III تبدیل می کند (a) چند حلقه، اگر وجود داشته باشد، در لیمون موجود است؟ (b) چه ساختمانهایی منطبق بر محصول اکسیداسیون هستند؟ (c) بر اساس قاعده ایزوپرن، چه ساختمانی بیشتر با لیمون محتمل است؟ برای p -منتان چطور؟ (d) افزایش یک مول H_2O لیمون را به یک الکل تبدیل می کند. ساختمان محتمل برای این الکل چیست؟ (e) افزایش دو مول H_2O به لیمون، ترپین هیدرات را ایجاد می کند. محتملترین ساختمان برای ترپین هیدرات چیست؟

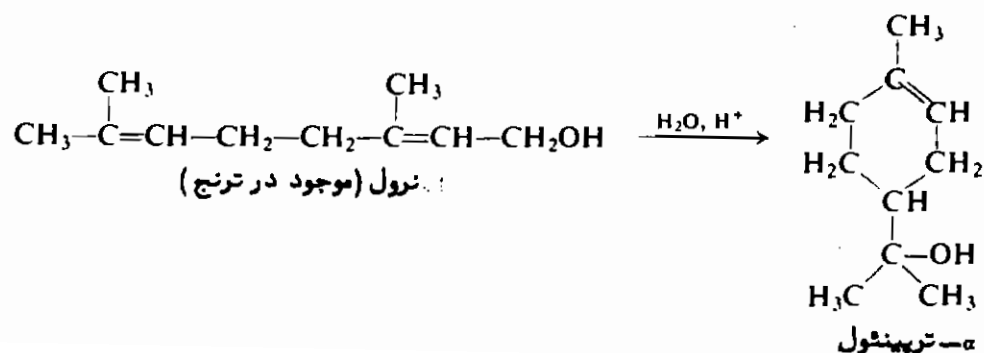
۲۹ - α - ترپنین $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ، ترپین موجود در عصاره درخت غار فقط دو مول هیدروژن را جذب

کرده و p - منتان $C_{10}H_{20}$ ایجاد می‌شود. از نولیز α - ترپینن IV را ایجاد می‌کند، گسسته شدن به وسیله پرمنگنات V را ایجاد می‌نماید



(a) چند حلقه، اگر وجود داشته باشد، در α - ترپینن موجود است؟ (b) بر اساس محصولات گسسته شدن IV و V و قاعده ایزوپرن، محتملترین ساختمان برای α - ترپینن چیست؟ چگونه حضور گروه OH - را در V توجیه می‌کنید؟

۳۵ - با استفاده از شیمی که تاکنون فرا گرفته‌اید، آیا می‌توانید مکانیسمی برای تبدیل نرول ($C_{10}H_{18}O$) به α - ترپینول ($C_{10}H_{18}O$)، در حضور H_2SO_4 رقیق، پیشنهاد کنید؟



الکها I. تهیه و خواص فیزیکی

Introduction

۱ - ۱۰ مقدمه

اگر به عنوان یک شیمیدان آلی اجازه انتخاب ده ترکیب آلیفاتیک را برای کار در یک جزیره دورافتاده داشته باشید به احتمال نزدیک به یقین الکها را انتخاب می‌نمایید. از آنها شما تقریباً می‌توانستید هر نوع ترکیب دیگر آلیفاتیک: آلکیل هالیدها، آلکنها، اترها، آلدهیدها، کتونها، اسیدها، استرها و سایر ترکیبات را بسازید. از آلکیل هالیدها می‌توان واکنشگرهای گرینیارد را ساخت و از واکنش بین اینها و آلدهیدها و کتونها، الکهای پیچیده‌تر و غیره حاصل می‌شوند. در این جزیره دورافتاده شما نه تنها می‌توانید از الکها به عنوان ماده خام بلکه اغلب به عنوان حلال در واکنشها استفاده نمائید که از آن محصولات متبلور می‌شوند.

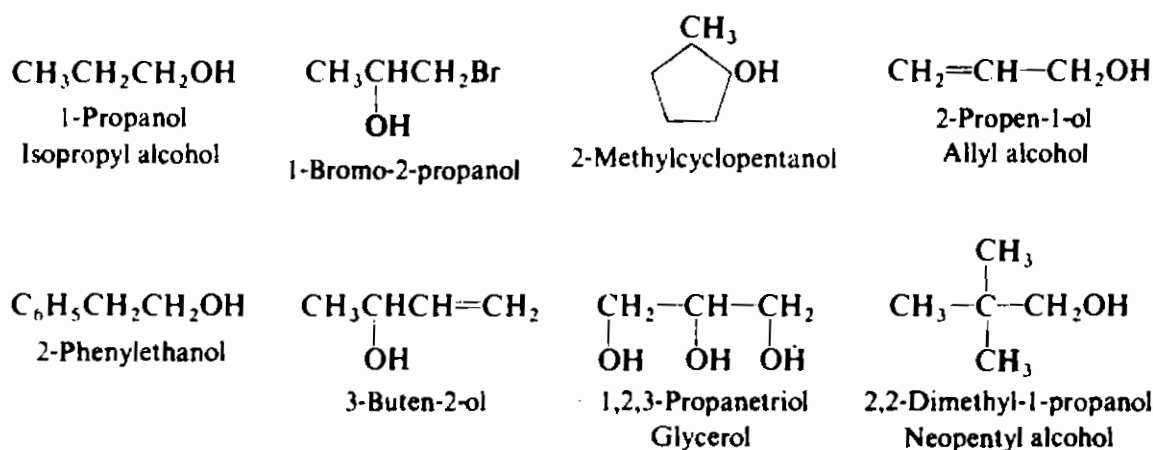
ما قبلاً با الکها که نقشهای مختلفی را اجرا می‌کنند، مواجه شده‌ایم: به عنوان سابستریت در جایگزینی نوکلئوفیلی (بخش ۳۲-۶) و در حذف (بخش ۲۸-۷)، به عنوان نوکلئوفیل (بخش ۱۱-۶) و به عنوان باز (بخش ۱۲-۷)؛ و تقریباً در همه جا به عنوان حلال. می‌دانیم که آنها بازی بوده، قابل پروتونه شدن هستند (بخش ۸-۶). می‌دانیم که آنها اسیدی هستند و می‌توانند به الکوکسیدها تبدیل شوند، و این الکوکسیدها به عنوان معرفهای نوکلئوفیلی و بازی به کار گرفته شوند. (بخشهای ۱۱-۶ و ۱۲-۷).

در این فصل و در فصل بعد ما الکها را بطور سیستماتیک مورد مطالعه قرار می‌دهیم؛ مطالبی را که قبلاً در باره آنها را فرا گرفته‌ایم جمع‌آوری و دوره نموده، نظری به جنبه‌های جدید شیمی غنی و متنوع آنها می‌اندازیم.

۲ - ۱۰ ساختمان ، طبقه‌بندی و نامگذاری

Structure, classification, and nomenclature

الکلها ترکیباتی با فرمول عمومی ROH هستند ، که R می‌تواند هر گروه آلکیل یا آلکیل استخلاف شده باشد این . گروه ممکن است زنجیر باز یا حلقوی باشد ؛ ممکن است گروه شامل پیوند دوگانه ، یک اتم هالوژن یک حلقه آروماتیک یا گروههای هیدروکسیل اضافی باشد .



همان طور که در بخش ۵ - ۶ دیدیم ، به الکلها ممکن است نامهای معمول (برای الکلهای ساده‌تر) ، یا نامهای آیوپاک داده شود . آنها براساس نوع کربن حامل OH - به صورت نوع اول ، دوم یا سوم طبقه‌بندی می‌شوند .

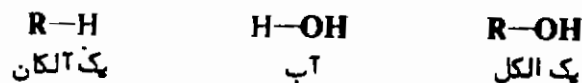
گروه هیدروکسیل (OH-) به عنوان گروه عاملی الکلها تعیین‌کننده خصوصیات ویژه این خانواده است ، تغییراتی در ساختمان گروه R منجر به تغییراتی در این خواص می‌شوند . به عنوان مثال الکلهای نوع اول ، دوم و سوم بیک واکنش معین را با سرعتهای مختلف و گاهی اوقات از طریق مکانیسمهای مختلف انجام می‌دهند . یک واکنش اکسیداسیون ، که در آن اتمهای هیدروژن متصل به کربن حامل گروه OH - مستقیماً دخالت دارند ، برای هر طبقه از الکلها دوره خاصی را طی می‌کند . برخی گروههای استخلافی ممکن است به طریقی در فعالیت موثر باشند که یک الکل در یک طبقه را شبیه الکی در طبقه دیگر بنماید . قبلاً دیده‌ایم که حضور Cl- (بخش ۳۲-۶) در یک الکل نوع دوم ، ۱ - کلرو ۲ - پروپانول را وادار می‌سازد تا مانند یک الکل نوع اول عمل کند . این اثر کلر ناشی از تعامیل شدید الکترون کشندگی آن است ، خواهیم دید که سایر تغییرات در خواص الکلها ، با ساختمان آنها مطابقت دارد .

ترکیباتی که در آنها گروه هیدروکسیل مستقیماً به یک حلقه آروماتیک متصل است ، الکل نیستند ؛ آنها فنل می‌باشند و کاملاً با الکلهائی که ما آنها را در یک فصل جداگانه مورد بررسی قرار می‌دهیم ، تفاوت دارند .

Physical properties

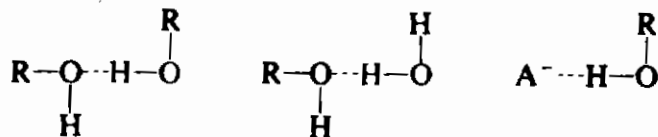
۳-۱۰ خواص فیزیکی

همانطور که دیدیم (بخش ۶-۷) خواص فیزیکی الکلها به‌بهترین وجه به‌وسیله این حقیقت ساده که یک الکل از نظر ساختمانی ترکیبی از یک آلکان و آب است ، قابل درک می‌باشد . یک الکل شامل یک گروه لیمپوفیلی (شبه آلکان) و یک گروه هیدروفیلی شبه‌گروه



هیدروکسیل آب است . از میان این دو واحد ساختمانی گروه OH است که به الکلها خواص فیزیکی خاصی می‌بخشد و گروه آلکیل که بستگی به اندازه و شکلش دارد این خواص را اصلاح می‌نماید .

گروه OH- فوق‌العاده قطبی است و از همه مهمتر این که قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی می‌باشد ؛ پیوند هیدروژنی با دیگر مولکولهای الکل (بخش ۱۹-۱) ، با دیگر مولکولهای -



خنثی (بخش ۲۱-۱) و با آنیونها (بخش ۲۲-۱) . خواص فیزیکی (جدول ۱-۱۵) بعضی از اثرات این پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهند .

اجازه دهید ابتدا به نقاط جوش نظری بپردازیم . در میان هیدروکربنها به‌نظر می‌رسد فاکتورهایی که تعیین‌کننده نقطه جوش هستند ، عموماً "وزن مولکولی و شکل باشد ؛ این مطلب برای مولکولهایی که عموماً بوسیله نیروهای واندروالسی بیکدیگر متصلند ، قابل انتظار است . الکلها ، همچنین با افزایش تعداد کربن ، افزایش در نقطه جوش و با شاخه‌دار شدن ، کاهش در نقطه جوش را نشان می‌دهند . ولیکن مطلب غیرمعمول در مورد الکلها این است که آنها در درجه حرارت بالایی می‌جوشند . همان‌طور که جدول ۲-۱۵ نشان می‌دهد نقاط جوش آنها بسیار بالاتر از هیدروکربنها با وزن مولکولی مشابه و حتی بسیاری از ترکیبات با قطبیت بالا می‌باشد . چگونه می‌توانیم این حالت را توجیه نمائیم ؟

جدول ۱ - ۱۰ الکها

Name	Formula	M.p., °C	B.p., °C	Density at 20°C	Solub., g/100 g H ₂ O
Methyl	CH ₃ OH	- 97	64.5	0.793	∞
Ethyl	CH ₃ CH ₂ OH	- 115	78.3	.789	∞
<i>n</i> -Propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	- 126	97	.804	∞
<i>n</i> -Butyl	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	- 90	118	.810	7.9
<i>n</i> -Pentyl	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	- 78.5	138	.817	2.3
<i>n</i> -Hexyl	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	- 52	156.5	.819	0.6
<i>n</i> -Heptyl	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	- 34	176	.822	.2
<i>n</i> -Octyl	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	- 15	195	.825	.05
<i>n</i> -Decyl	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	6	228	.829	
<i>n</i> -Dodecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	24			
<i>n</i> -Tetradecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ OH	38			
<i>n</i> -Hexadecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	49			
<i>n</i> -Octadecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ OH	58.5			
Isopropyl	CH ₃ CHOHCH ₃	- 86	82.5	.789	∞
Isobutyl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	- 108	108	.802	10.0
<i>sec</i> -Butyl	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	- 114	99.5	.806	12.5
<i>tert</i> -Butyl	(CH ₃) ₃ COH	25.5	83	.789	∞
Isopentyl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	- 117	132	.813	2
<i>active</i> -Amyl	(-)-CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH		128	.816	3.6
<i>tert</i> -Pentyl	CH ₃ CH ₂ C(OH)(CH ₃) ₂	- 12	102	.809	12.5
Cyclopentanol	<i>cyclo</i> -C ₅ H ₉ OH		140	.949	
Cyclohexanol	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ OH	24	161.5	.962	
Allyl	CH ₂ =CHCH ₂ OH	- 129	97	.855	∞
Crotyl	CH ₃ CH=CHCH ₂ OH		118	.853	16.6
Methylvinyl- carbinol	CH ₂ =CHCHOHCH ₃		97		
Benzyl	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	- 15	205	1.046	4
α -Phenylethyl	C ₆ H ₅ CHOHCH ₃		205	1.013	
β -Phenylethyl	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	- 27	221	1.02	1.6
Diphenylcarbinol (Benzhydrol)	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	69	298		.05
Triphenylcarbinol	(C ₆ H ₅) ₃ COH	162.5			
Cinnamyl	C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	33	257.5		
Ethylene glycol	CH ₂ OHCH ₂ OH	- 16	197	1.113	
Propylene glycol	CH ₃ CHOHCH ₂ OH		187	1.040	
1,3-Propanediol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH		215	1.060	
Glycerol	HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	18	290	1.261	
Pentaerythritol	C(CH ₂ OH) ₄	260			6

جدول ۲ - ۱۰ ساختمان و نقطه جوش

Name	Structure	Mol. Wt.	Dipole	
			Moment, D	B.p., °C
<i>n</i> -Pentane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	0	36
Diethyl ether	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	74	1.18	35
<i>n</i> -Propyl chloride	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	79	2.10	47
<i>n</i> -Butyraldehyde	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72	2.72	76
<i>n</i> -Butyl alcohol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	1.63	118

البته جواب این است که الکلها مانند آب مایعات مجتمع هستند (بخش ۲۰-۱)؛ نقاط جوش بالای غیر معمول آنها مربوط به انرژی زیادتر لازم برای شکستن پیوندهای هیدروژنی است که مولکولها را به یکدیگر نگه می‌دارد. گرچه اترها و آلدهیدها حاوی اکسیژن هستند، ولیکن شامل هیدروژنی هستند که فقط به کربن متصلند؛ این هیدروژنها به اندازه کافی مثبت نیستند که به نحو قابل ملاحظه‌ای با اکسیژن ایجاد پیوند نمایند.

طیف سنجی مادون قرمز (بخش ۶-۱۷) در مطالعه پیوند هیدروژنی نقش کلیدی دارد. در محلول رقیق در یک حلال غیرقطبی مانند کربن تتراکلرید (یا در فاز گازی) جایی که کمترین تجمع بین مولکولها برقرار است، به عنوان مثال، اتانول یک نوار کششی O-H در 3645 cm^{-1} نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اتانول این نوار بتدریج به وسیله نوار پهن تری در 3350 cm^{-1} جایگزین می‌شود. پیوند هیدروژن با دومین اکسیژن، پیوند O-H را ضعیف تر نموده، انرژی آنرا پایین آورده در نتیجه فرکانس ارتعاش را کم می‌نماید.

مسأله ۱ - ۱۰ طیف مادون قرمز سیس - ۱، ۲ - سیکلوپنتان دی‌ال دارای یک نوار کششی در فرکانس پایین تری از فرکانس مربوط به گروه OH آزاد است و این نوار حتی در رقت زیاد نیز ناپدید نمی‌شود. ترانس - ۱، ۲ - سیکلوپنتان دی‌ال دارای چنین نواری نیست. آیا توضیحی در این مورد دارید؟

رفتار الکلها به عنوان حل شونده همچنین منعکس کننده قدرت آنها در ایجاد پیوندهای هیدروژنی است. برخلاف هیدروکربنها، الکلها کوچکتر با آب مخلوط می‌شوند. از آنجا که مولکولهای الکل با همان نیروهای بین مولکولی که مولکولهای آب را نگه می‌دارد، نگه داشته می‌شوند، از این رو این دو نوع مولکول قادر به مخلوط شدن با یکدیگر هستند. انرژی لازم برای شکستن پیوند هیدروژنی بین دو مولکول آب یا دو مولکول الکل به وسیله ایجاد پیوند هیدروژنی بین یک مولکول آب و یک مولکول الکل فراهم می‌گردد.

ولیکن همان طور که در بخش ۲۱-۱ دیدیم، این مطلب فقط در مورد الکل‌های کوچک که گروه OH -هیدروفیلی قسمت بزرگی از مولکول را تشکیل می‌دهد. صادق است. با بزرگتر شدن گروه آلکیل لیپوفیلی، حلالیت در آب کاهش می‌یابد. برای مقاصد عملی مرز بین حلالیت و عدم حلالیت در آب را تقریباً ۴ تا ۵ اتم کربن برای الکل‌های نوع اول نرمال در نظر می‌گیریم.

پلی هیدروکسی الکلها دارای بیش از یک موضع در هر مولکول برای ایجاد پیوند هیدروژنی بوده و این مورد بر روی خواص آنها اثر می‌گذارد. ساده‌ترین دی‌ال، ۱، ۲-اتان دی‌ال - (اتیلن گلیکول) در 197°C درجه می‌جوشد. دی‌ال‌های کوچک با آب مخلوط شده و حتی آنهائیکه دارای هفت اتم کربن هستند حلالیت قابل ملاحظه‌ای در آب نشان می‌دهند (اتیلن گلیکول - به عنوان مثال نوع تجارتي پرستون، خاصیت ضدیخ‌بودن خود را مدیون نقطه جوش بالا، نقطه انجماد پائین و حلالیت بسیار زیاد در آب است).

مسأله ۲-۱۵ دی‌ساکارید، ساکارز، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ، یک مولکول بزرگ است (قند معمولی) و با وجود این فوق‌العاده در آب محلول می‌باشد. چه حدسی در باره ساختمان آن می‌زنید؟ (جواب خود را در فصل ۲۹ آزمایش‌نمائید.)

مسأله ۳-۱۵ چگونه این حقیقت را که دی‌اتیل اتر دارای نقطه جوش بسیار پائینتری از n -بوتیل الکل است ولیکن هردو دارای حلالیت یکسان در آب (۸ گرم در ۱۰۰ گرم آب) هستند، توجیه می‌کنید؟

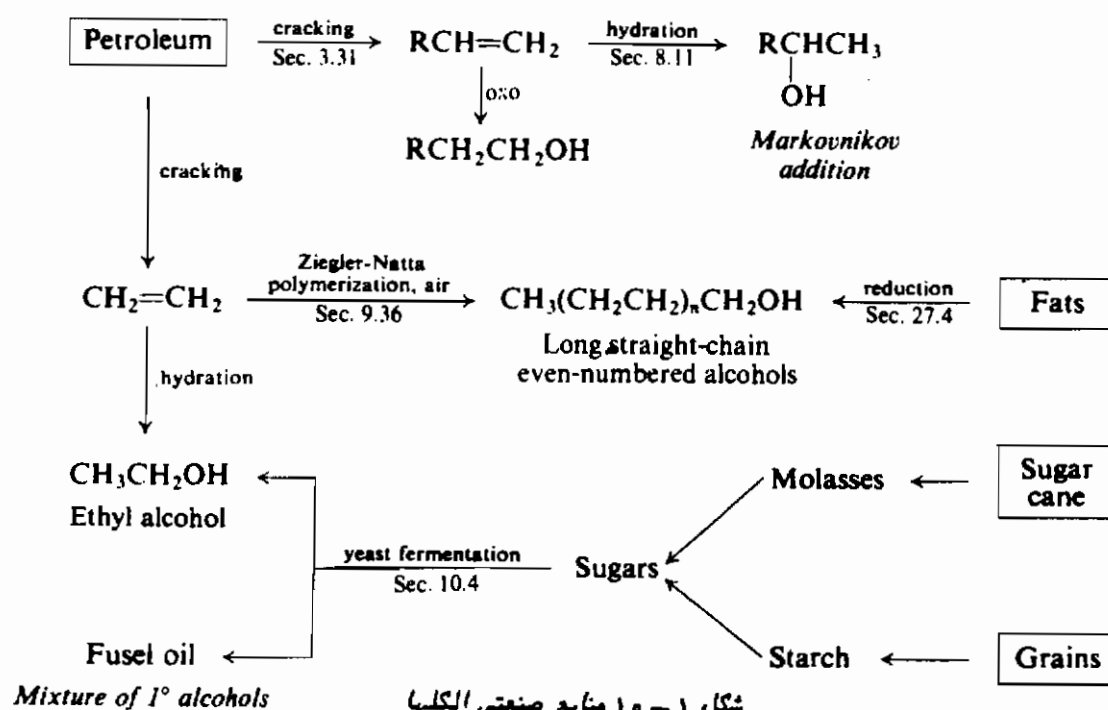
ما قبلاً (بخشهای ۲۲-۱ و ۶-۷) رفتار الکلها را به عنوان حلال مورد بحث قرار داده‌ایم آنها از طریق گروههای آلکیل لیپوفیلی شان می‌توانند ترکیبات غیر یونی مثل سابستریت‌های آلی را حل نمایند. از طریق گروههای OH -می‌توانند ترکیبات یونی مثل معرفهای معدنی را در خود حل نمایند. به عنوان حلالهای پروتون‌دار آنیونها را بخصوص از طریق پیوند هیدروژنی حلال‌پوشی می‌نمایند. آنها کاتیونها را از طریق زوج الکترونها غیر پیوندی بر روی اکسیژن حلالی‌پوشی می‌نمایند.

دیدیم که الکلها به عنوان حلال یک ماده بی‌اثر نیستند. اکسیژن آنها بازی و نوکلئوفیلی است. در حذف از نوع E1 الکلها می‌توانند علاوه بر حلال به عنوان باز نیز عمل نمایند. در جایگزینی نوکلئوفیلی، الکلها می‌توانند به عنوان نوکلئوفیل در واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}2$ عمل نموده و در تشکیل واسطه‌های کاتیونی امداد نوکلئوفیلی لازم را برسانند.

Industrial source

۴ - ۱۰ منبع صنعتی

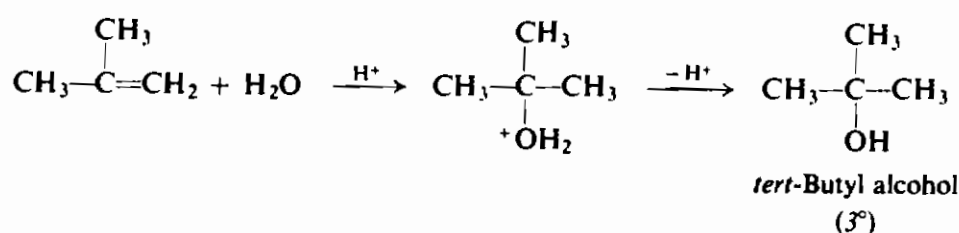
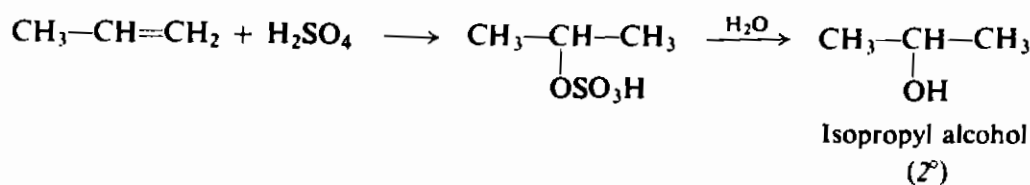
الکلها مواد اولیه بسیار مهمی در شیمی ترکیبات آلیفاتیک هستند، نه تنها آنها در واکنشها بایستی انعطاف پذیر باشند همچنین باید به مقدار زیاد و با قیمت‌های پائین در دسترس باشند. سراه اساسی برای تهیه الکلها ساده که زیربنای سنتز ترکیبات آلیفاتیک آلی هستند، وجود دارد. این راهها شامل استفاده از منابع طبیعی مواد اولیه آلی یعنی نفت، گاز طبیعی، ذغال سنگ و توده‌های زیستی می‌باشند. این روشها عبارتند از: (a) هیدراسیون آلکنهای بدست آمده از کراکینگ نفت، (b) فرآیند آکسو از آلکنها، کربن منواکسید و هیدروژن ب (c) به وسیله تخمیر کربوهیدراتها، علاوه بر این سه روش اصلی، روشهای دیگری وجود دارند که دارای کاربر محدودتری هستند. (شکل ۱-۱۰ را ببینید). به عنوان مثال متانول به وسیله هیدروژناسیون کاتالیتیکی کربن منواکسید ایجاد می‌شود، مخلوط لازم هیدروژن و کربن منواکسید از واکنش آب با متان با الکنهای بالاتر یا ذغال سنگ در درجه حرارت بالا، ایجاد می‌گردد.



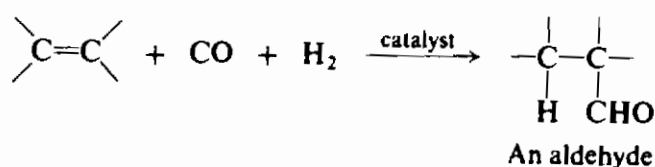
شکل ۱-۱۰ منابع صنعتی الکلها

(a) هیدراسیون آلکنها، قبلاً دیده ایم (بخش ۳-۳۱) که آلکنهای با چهار تا پنج اتم کربن را می‌توان از مخلوط حاصل از کراکینگ نفت جدا نمود. ما همچنین دیده ایم (بخشهای ۸-۱۰ و ۸-۱۱) که الکنها به سادگی با افزایش مستقیم آب یا به وسیله افزایش سولفوریک اسید و هیدرولیز بعدی به الکلها قابل تبدیلند. به وسیله این فرآیند فقط می‌توان

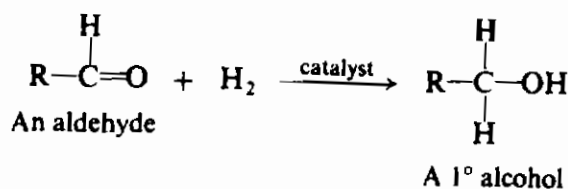
الکلهایی را که تشکیل آنها با کاربرد قاعده مارکونیکوف مطابقت دارند، تولید نمود :
به عنوان مثال، ایزوپروپیل اما نه n -پروپیل، بوتیل نوع دوم اما نه n -بوتیل، بوتیل نوع سوم اما نه ایزوبوتیل. بنابراین تنها الکل نوع اول قابل حصول از این راه اتیل الکل است.



(b) فرآیند اکسو بهرحال الکلهای نوع اول را می توان از الکلها به وسیله فرآیند اکسو به دست آورد ،
در حضور یک کاتالیزور مناسب الکلها با کربن منوکسید و هیدروژن ترکیب شده و آلدهیدها ، ترکیباتی حاوی گروه CHO -به دست می آیند .

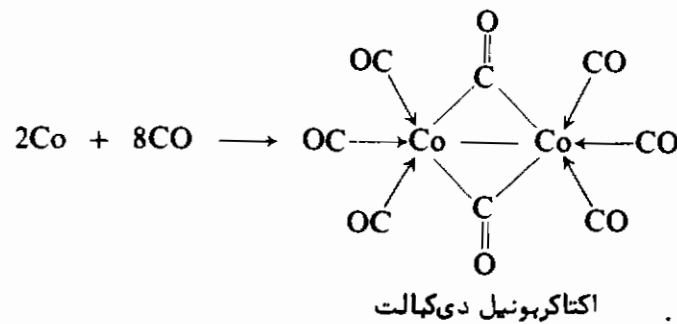


آلدهیدها به آسانی به وسیله هیدروژناسیون کاتالیتیکی به الکلهای نوع اول تبدیل می شوند ،
در واقع فرآیند اکسو اغلب به نحوی انجام می شود که عمل احیاء با تشکیل آلدهید ، توأم
بوده و الکلها مستقیماً ایجاد می شوند .

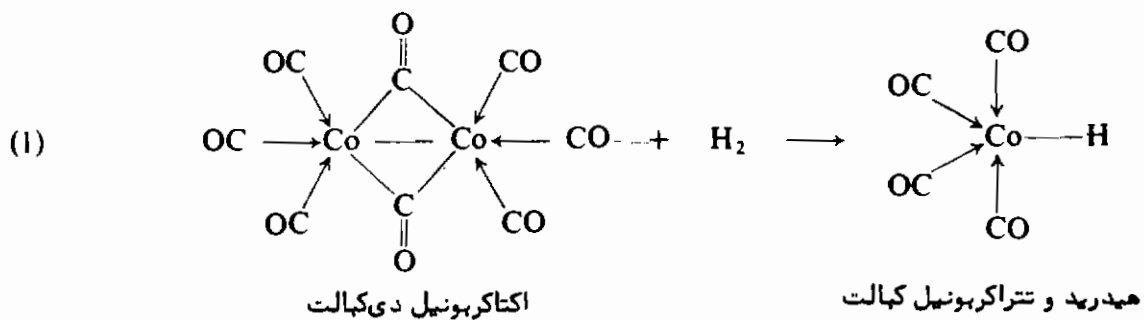


کاتالیزور کلاسیک اکسو اکتاکربونیل دی کبالت $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ است که از واکنش کبالت
فلزی با کربن منواکسید به دست می آید . فرآیند اکسو در طی جنگ جهانی دوم در آلمان
کشف شد و اولین کاربرد صنعتی کاتالیز به وسیله یک کمپلکس فلزی واسطه به شمار می آید . ما

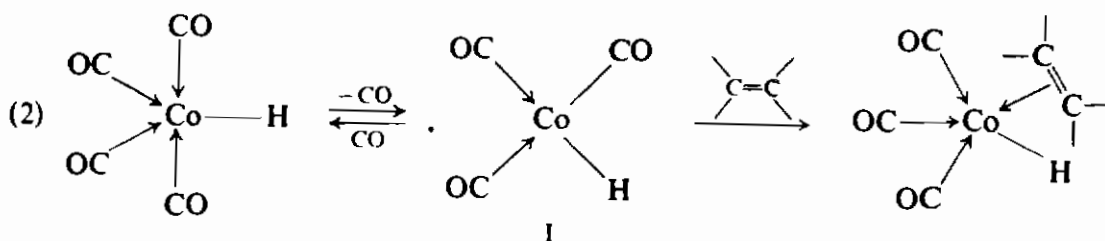
قبلاً" با چنین کاتالیزورهایی در هیدروهالوژناسیون یکتواخت (بخشهای ۵-۸ و ۷-۸) و پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا (بخش ۳۶-۹) مواجه شده ایم. ما در خواهیم یافت که در فرآیند اکسو کاتالیزور اثر خود را اساساً به همان طریق مثالهای دیگر اعمال می نماید.



اعتقاد بر این است که در طی فرآیند اکسو مراحل زیر اتفاق می افتد. اکتاکربونیل دی کبالت با هیدروژن وارد، واکنش شده (مرحله ۱) و کمپلکس هیدرید، $\text{CoH}(\text{CO})_5$ می کند که کاتالیزور فعال است (این ترکیب در هیدروکربنها محلول بوده و از این رو ما بار دیگر با کاتالیزور یکتواخت سروکار داریم). سپس الکن (مرحله ۲) یک مولکول از کربن منواکسید را

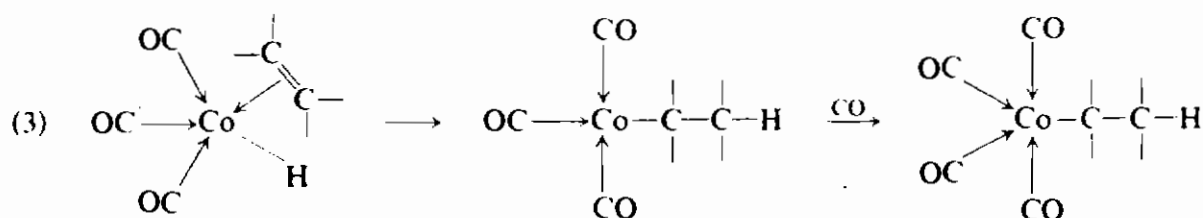


جایجا نموده و کمپلکس π آشنا ایجاد می گردد.

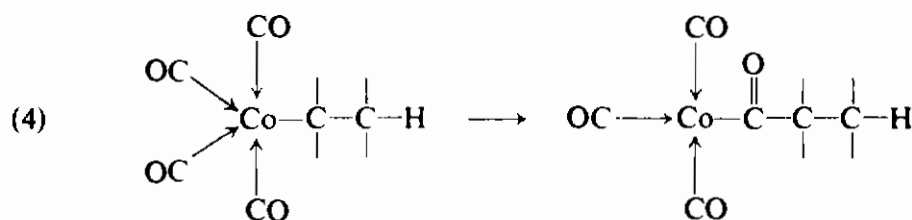


در این مقطع کبالت سه واحد را به عنوان لیگاند که باید با یکدیگر واکنش دهند نگاه می دارد. این سه لیگاند عبارتند از، آلکن، کربن منواکسید و هیدروژن. حال مانند هیدرو-هالوژناسیون یکتواخت، هیدروژن (مرحله ۳) از کبالت به یکی از کربنهای پیوند دوگانه

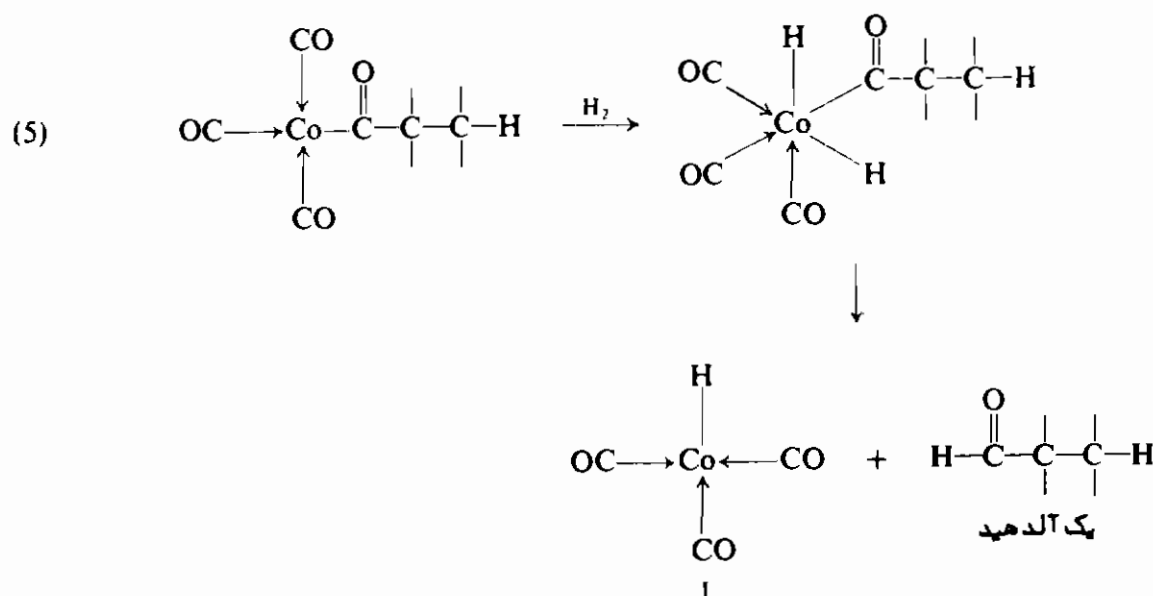
مهاجرت نموده و در همان زمان کربن دیگر پیوند دوگانه خود را به کبالت متصل می‌کند و یک آلکیل فلز ایجاد می‌گردد. این آلکیل فلز یک مولکول کربن منواکسید اضافی کسب می‌نماید.



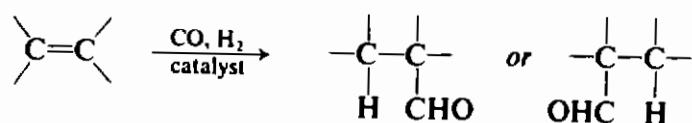
سپس گروه آلکیل تازه ایجاد شده (مرحله ۴) به کربن لیگاند کربن منواکسید متصل می‌شود. این یک مرحله کلیدی است زیرا در آن پیوند کربن - کربن ایجاد می‌شود. این مرحله شبیه به مرحله طویل شدن زنجیر در پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا است. در آنجا فلز و آلکیل به پیوند دوگانه کربن - کربن اضافه می‌شود در حالیکه در این جا آنها به پیوند چندگانه کربن، کربن منواکسید متصل می‌شوند.



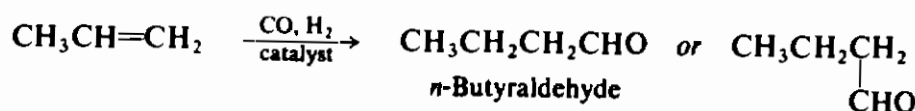
حال هیدروژن جذب شده (مرحله ۵) و یک کمپلکس دی‌هیدرو ایجاد می‌شود. یکی از این هیدروژنها به کربن گروه C=O مهاجرت نموده، یک مولکول آلدهید تشکیل می‌شود که کئوردیناسیون کروی کاتالیزور دوباره ایجاد شده را ترک می‌نماید



ویلکنسون دریافت که کمپلکس $RhH(CO)(Ph_3P)_3$ که بسیار شبیه کاتالیزور هیدروژناسیون بوده (بخش ۵-۸) برای انجام فرآیند اکسو حتی موثرتر از کمپلکس کبالت است. با استفاده از این کاتالیزور وی شواهدی برای یک سری از مراحل مشابه مراحل که ذکر شد، یافت. فرآیند اکسو شامل افزایش $H-$ و $CHO-$ به پیوند دوگانه کربن - کربن است. گروه $CHO-$ گروه فرمیل بوده و از این رو این فرآیند هیدروفرمیلاسیون نامیده می شود. مانند سایر واکنشهای افزایشی این واکنش می تواند اگر ساختمان اجازه دهد در هر یک از دو جهت گیری اتفاق بیفتد و ایجاد هریک از دو محصول را بنماید.



به عنوان مثال پروپیلن می تواند هریک از دو آلدهید زنجیر مستقیم و زنجیر شاخه دار را تولید بنماید:



آلدهیدها با زنجیر مستقیم معمولاً محصولات مطلوبتری هستند، این فرآیند ترجیحاً تمایل به تشکیل این ترکیبات را دارد و این تمایل با اصلاحاتی در شرایط واکنش از جمله شرکت دادن دوستان قدیمی، فسفینها (بخشهای ۷-۸ و ۵-۸) به عنوان لیگاند بیشتر می شود. تعداد زیادی از موارد جذاب در فرآیند اکسو وجود دارد، ابتدا این فرآیند می تواند الکلهای نوع اول را که از هیدراسیون الکلها به دست نمی آیند، ایجاد کند. دیگر این که آلدهیدهای بدست آمده لزوماً نباید به الکلها احیا گردند بلکه می توانند به سایر ترکیبات مبدل شوند. به عنوان مثال به کربوکسیلیک اسیدها (فصل ۱۹) اکسیده شوند و یا متحمل واکنش تراکمی آلدولی گردند (بخش ۵-۲۱). سرانجام قسمتی از کربن در محصولات اکسو از کربن منواکسید حاصل می شود که می توان آنرا از زغال سنگ فراوان به جای نفت یا گاز طبیعی کمیاب به دست آورد.

مسئله ۴ - ۱۰ (a) در کدام مرحله از مکانیسم جهت گیری هیدروفرمیلاسیون، ظاهراً

تعیین می گردد؟

(b) تحت یک سری از شرایط، پروپیلن تولید *n* - بوتیرآلدهید؛ ایزوبوتیرآلدهید

به نسبت های ۴ به ۱ می کند. شرکت تری فنیل فسفین به عنوان کاتالیزور این نسبت را تا ۱۰

به ۱ افزایش می دهد. آیا می توانید توضیحی ارائه نمائید؟

مسأله ۵ - ۱۰ "بوتانول" ، مخلوطی از ۳، ۵، ۵ - تری متیل هگزانول و مقداری از ایزومرهایش به عنوان نرم کننده پلیمرها مورد استفاده قرار می گیرند . این ترکیبات از طریق فرآیند اکسو به طریق صنعتی ساخته می شوند . می توانید پیشنهاد نمایید که چگونه این ترکیب از هیدروکربنهای با چهار کربن یا کمتر به دست می آید ؟

(c) تخمیر کربوهیدراتها ، تخمیر قندها به وسیله مخمر قدیمترین فرآیند سنتزی شیمیایی است که به وسیله انسان انجام شده و هنوز هم در تهیه اتیل الکل و برخی از الکلها از اهمیت زیادی برخوردار است . قندها از منابع متعدد و بیشتر از ملاس چغندر قند یا نشاسته حاصل از غلات مختلف به دست می آیند ، نام "الکل غله" به همین دلیل به اتیل الکل داده شده است .

هنگامی که نشاسته ماده اولیه است ، علاوه بر اتیل الکل مقدار کمتری از روغن فوزل (آلمانی فوزل ، مایع با درجه پائین) ، مخلوطی از الکلهای نوع اول ، عموماً " ایزوپنتیل الکل و مقدار کمتری از n - پروپیل الکل ، ایزوبوتیل الکل و ۲ - متیل - ۱ - بوتانل معروف به آمیل الکل فعال (آمیل = پنتیل) به دست می آید .

درآینده بدون شک کربوهیدراتها به عنوان منبع کربن مورد نظر خواهند بود ؛ کربن برای تهیه ترکیبات آلی و کربن به فرم سوخت ، در این صورت فرآیندهای تخمیر اهمیت بیشتر و بیشتری پیدا می کنند . در این صورت غذای ارزان پیدا نخواهد شد . مقدار زیادی انسرژی برای تقطیر ترکیبات مختلف حاصل از تخمیر در محلولهای رقیق مورد لزوم است . همه کربوهیدراتهایی که امروزه برای تغذیه بشر بکار می روند فقط می توانند جزئی از انرژی که امروزه از نفت حاصل می شود تامین نمایند .

مسأله ۶ - ۱۰ ایزوپنتیل الکل و الکلهای آمیل فعال به وسیله تبدیل آنزیمی از آمینو- اسیدهای لوسین و ایزولوسین به دست می آیند . این آمینواسیدها از هیدرولیز مواد پروتئینی در نشاسته حاصل می شوند .



(a) کدام آمینواسید کدام الکل را ایجاد می کند ؟ (b) گرچه هر دو آمینواسید از نظر نوری فعالند و فرآیندهای تبدیل مشابه است فقط یکی از آنها الکی می دهد که از نظر نوری فعال است . چرا ؟

۵ - اتیل الکل

Ethyl alcohol

اتیل الکل نه تنها قدیمی ترین ترکیب شیمیایی آلی سنتزی است که به وسیله بشر مسورد استفاده قرار گرفته است بلکه یکی از مهمترین ترکیبات آلی نیز محسوب می شود . در صنعت اتیل الکل به طور وسیعی به عنوان حلال برای ساختن لاک ، براق کننده ها ، عطرها ، اسانسها به کار می رود ، همچنین از این ترکیب به عنوان محیطی برای انجام واکنشهای شیمیایی و در تبلور استفاده می شود . به علاوه اتیل الکل یک ماده خام بسیار مهم در سنتز ترکیبات دیگر است ، بعد از آنکه ما بیشتر راجع به واکنشهای الکلها آموختیم (فصل ۱۱) بهتر می توانیم نقش اساسی این ماده را به عنوان سردسته این ترکیبات درک نماییم . برای مقاصد صنعتی اتیل الکل از هیدراسیون اتیلن و تخمیر قند حاصل از ملاس (یا گاهی نشاسته) ، تهیه می شود . بنابراین منابع نهایی عبارتند از : نفت ، چغندر قند و غلات مختلف . اتیل الکل ، الکل موجود در نوشابه های الکلی است . برای این مقصود اتیل الکل از تخمیر قند حاصل از منابع مختلف و وسیع گیاهی ، تهیه می شود . تهیه یک نوشابه الکلی خاص به چیزی که تخمیر می شود (جو سیاه یا ذرت ، انگور یا توت ، کاکتوس) ، و نحوه تخمیر شدن (به عنوان مثال آیا اجازه داده می شود تا کربن دی اکسید خارج شود یا محبوس بماند) و عمل بعد از تخمیر (آیا تقطیر می شود یا خیر) ، بستگی دارد . طعم خاص مشروبات الکلی بستگی به اتیل الکل نداشته و مربوط به سایر ترکیبات است که از منبع اصلی با الکل همراه می شود و با عملاً به آن اضافه می گردند .

از نظر پزشکی اتیل الکل به عنوان هپنوتیک (خوب آورد) طبقه بندی شده است ؛ این ترکیب از سایر الکلها کمتر سمی است . (به عنوان مثال متانول بسیار سمی بوده و نوشیدن و یا تنفس آن برای مدت زیاد و همچنین تماس زیاد پوست با آن منجر به کوری یا مرگ می شود .) اتیل الکل به علت موقعیت منحصر بفردش که هم شامل مالیات سنگین است و هم یک ترکیب شیمیایی صنعتی مهم می باشد ، مساله خاصی را ایجاد می کند . این ماده باید ذرا اختصار صنایع شیمیایی به نحوی گذارده شود که قابل نوشیدن نباشد . این مساله با افزایش یسک تقلیب کننده ، ماده ای که الکل را غیر قابل نوشیدن و یا سمی نماید ، حل شده است . به عنوان مثال ، متانول بنزین دو ترکیب از هشاد و یک ترکیب قانونی به عنوان تقلیب کننده هستند و جایی که لازم باشد اتیل الکل خاص غیر تقلیب شده برای مقاصد شیمیایی در اختیار گذارده می شود ولیکن به شدت توسط دولت کنترل می گردد .

به جز مشروبات الکلی تقریباً همه اتیل الکل مصرفی مخلوطی از ۹۵% الکل و ۵% آب هستند که با نام الکل ۹۵% شناخته می شوند . چه چیز خاصی در باره غلظت ۹۵% وجود دارد ؟ در هر روش تهیه ، اتیل الکل ابتدا مخلوط با آب به دست می آید . این مخلوط سپس

به وسیله تقطیر جزء به جزء تغلیظ می‌گردد. معلوم شده است که جزء با پائین‌ترین نقطه جوش اتیل الکل نبوده (نقطه جوش $78/3^{\circ}$) بلکه یک آزئوتروپ دو تایی شامل 95% الکل و 5% آب است (نقطه جوش $78/15^{\circ}$). البته به عنوان یک آزئوتروپ، بخار آن همین نسبت را دارا می‌باشد و از این رو حتی با استفاده از ستونهای تقطیر بسیار موثر، تغلیظ بیشتری صورت نمی‌گیرد.

اتیل الکل خالص با نام الکل مطلق شناخته می‌شود. گرچه الکل مطلق گرانتراز الکل 95% است ولیکن هنگامی که مخصوصاً مورد لزوم باشد در دسترس قرار می‌گیرد. الکل مطلق با استفاده از وجود آزئوتروپ دیگری تهیه می‌شود. این بار یک آزئوتروپ سه تایی و نقطه جوش $64/9^{\circ}$ آب $7/5\%$ ، اتیل الکل $18/5\%$ و بنزن 74% .

مسأله ۷ - ۱۰ دقیقاً" تشریح نمایید که چه اتفاقی می‌افتد اگر مخلوطی از 150 گرم الکل 95% را با 74 گرم بنزن تقطیر نماییم.

برای منظورهای خاص (بخشهای ۲-۲۶ و ۳-۲۶) حتی مقدار جزئی آب از الکل تجاری باید خارج شود. از عمل الکل با منیزیم فلزی این موضوع امکان پذیر می‌گردد، آب به $Mg(OH)_2$ غیر محلول تبدیل شده و سپس الکل تقطیر می‌گردد.

Preparation of alcohols

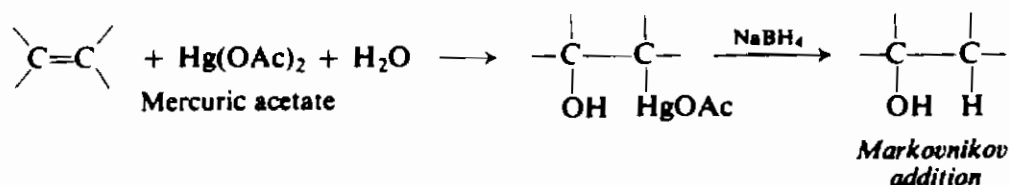
۶ - ۱۰ تهیه الکها

بیشتر الکهای ساده و چند الکل پیچیده از طریق منابع صنعتی تشریح شده در بخش ۴-۱۰ در دسترس می‌باشند. سایر الکها باید از یکی از روشهای خلاصه شده در زیر تهیه شوند. ما می‌توانیم هر کدام از دو راه را برای سنتز الکها و همچنین بیشتر انواع ترکیبات دنبال نماییم. (a) ما می‌توانیم اسکلت کربنی اصلی را حفظ نموده، گروههای عاملی را بیکدیگر تبدیل کنیم تا نهایتاً به یک الکل برسیم یا (b) اسکلت کربنی بزرگتر و جدیدتری ایجاد نموده و در همان زمان یک الکل را تهیه کنیم.

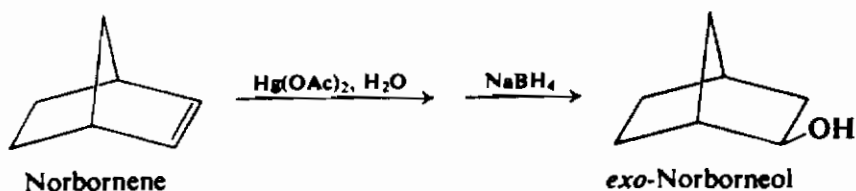
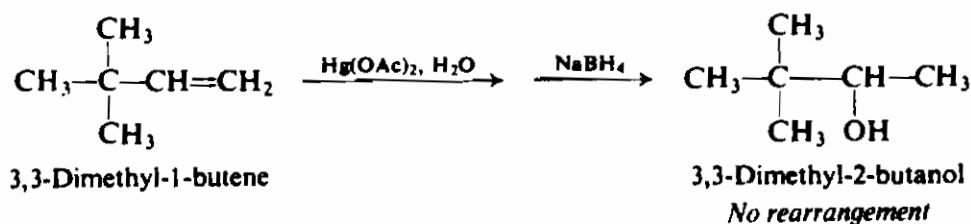
مهمترین روش تهیه الکلها سنتز گرینیار است. این سنتز مثالی از راه دوم است زیرا منجر به تشکیل پیوندهای کربن-کربن می‌گردد. در آزمایشگاه یک شیمیدان عمدتاً سنتز الکهای پیچیده را که قابل خریداری نیستند، مدنظر دارد. این الکها از طریق سنتز گرینیار از مواد اولیه ساده تهیه می‌شوند، الکیل هالیدهایی که ماده گرینیار از آنها ساخته می‌شود و همچنین آلدهیدها و کتونها براحتی از الکها سنتز می‌گردند، از این رو این روش نهایتاً شامل سنتز الکها از الکهای کمتر پیچیده است.

PREPARATION OF ALCOHOLS

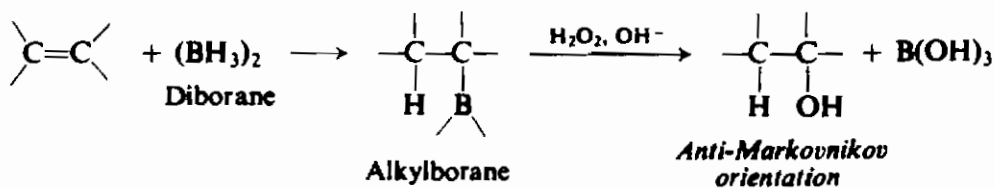
1. Oxymercuration-demercuration. Discussed in Sec. 10.7.



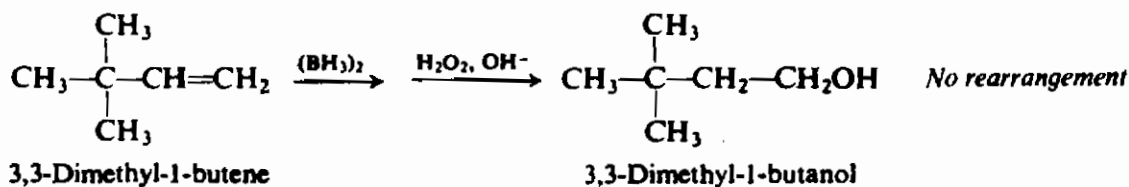
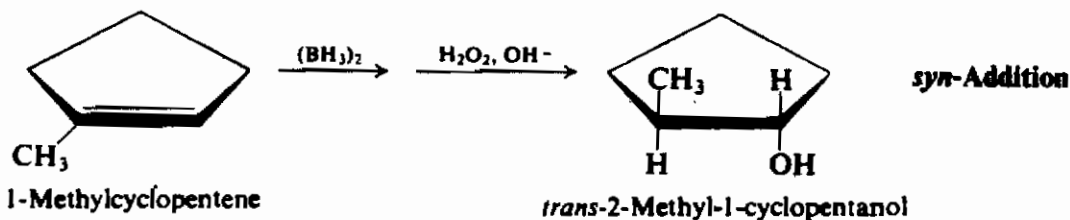
Examples:



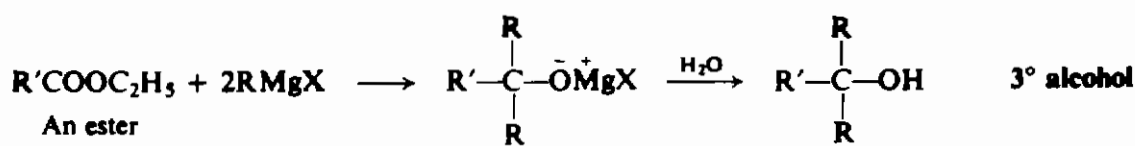
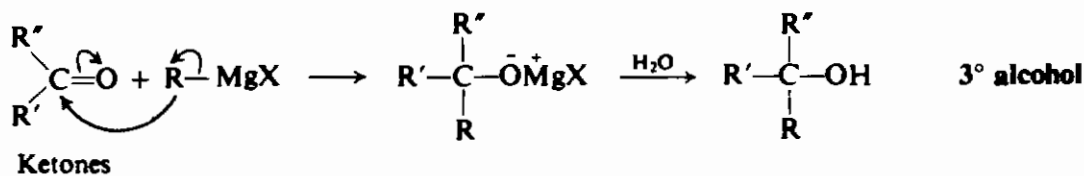
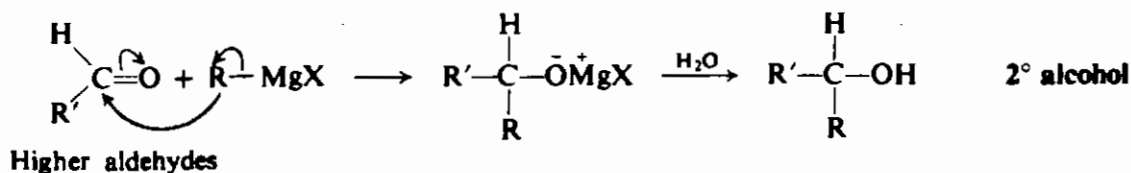
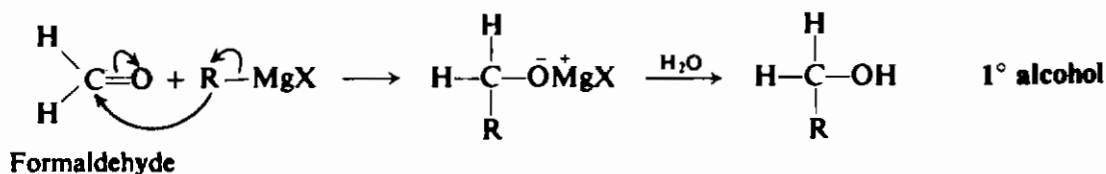
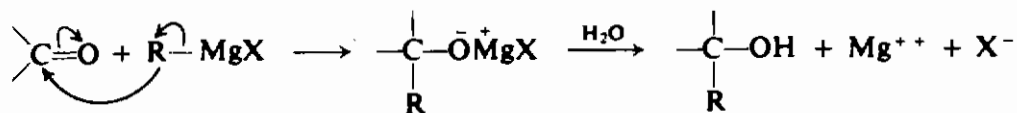
2. Hydroboration-oxidation. Discussed in Secs. 10.8-10.10.



Examples:

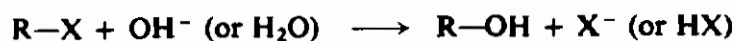


3. Grignard synthesis. Discussed in Secs. 10.12-10.16.

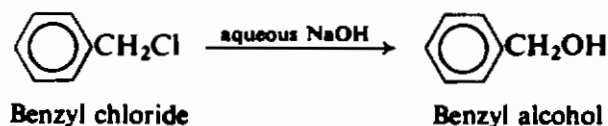


Discussed in Sec. 20.21.

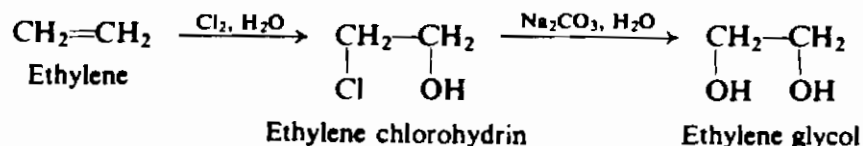
4. Hydrolysis of alkyl halides. Discussed in Sec. 10.6.



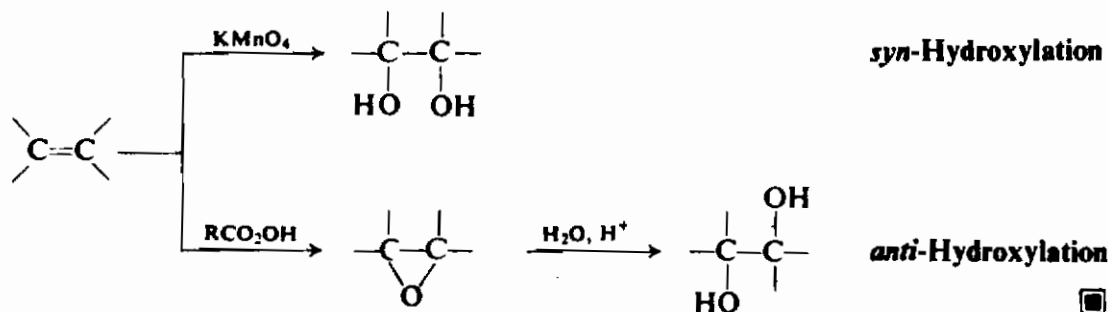
Examples:



CONT.

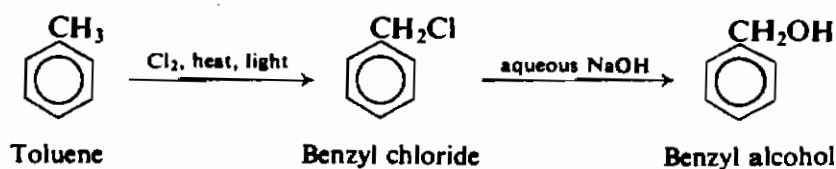


5. **Aldol condensation.** Discussed in Sec. 21.7.
6. **Reduction of carbonyl compounds.** Discussed in Sec. 18.10.
7. **Reduction of acids and esters.** Discussed in Secs. 18.18 and 20.22.
8. **Hydroxylation of alkenes.** Discussed in Secs. 8.27 and 12.12.



الکلها براحتی از ترکیباتی که شامل پیوند دوگانه کربن - کربن هستند از دو راه ساخته می‌شوند، به وسیله اکسی مرکوراسیون - مرکوراسیون و به وسیله هیدروپوراسیون - اکسیداسیون. هر دو روش شامل افزایش آب به پیوند دوگانه است ولیکن با جهت‌گیری مخالف - مارکو-نیکوف و آنتی-مارکونیکوف - و از این رو این روشها مکمل یکدیگرند .

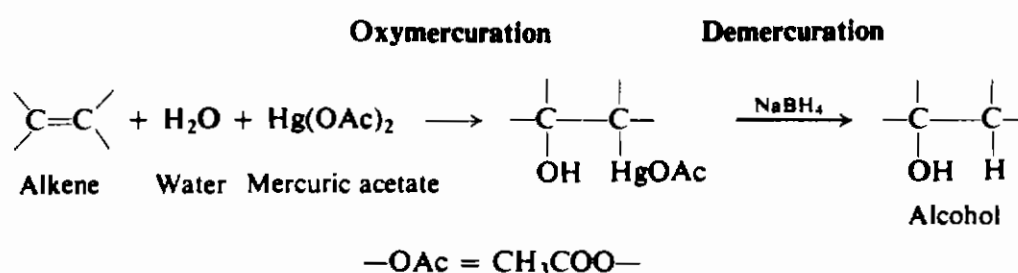
هیدرولیز آلکیل هالیدها یک روش بسیار محدود در سنتز الکلها است زیرا الکلها معمولاً بیشتر از هالیدهای مربوطه در دسترس هستند . در واقع بهترین روش عمومی تهیه هالیدها استفاده از الکلها است . بهر حال سنتز بنزیل الکل از تولوئن یک مثال کاربردی مفید از این روش است (بخش ۱۳-۱۶) .



برای هالیدهایی که متحمل حذف می‌شوند، تشکیل آلکن همیشه باید به‌عنوان یک واکنش جانبی ممکن مورد نظر باشد.

۷-۱۰ اکسی‌مرکوراسیون - دمرکوراسیون

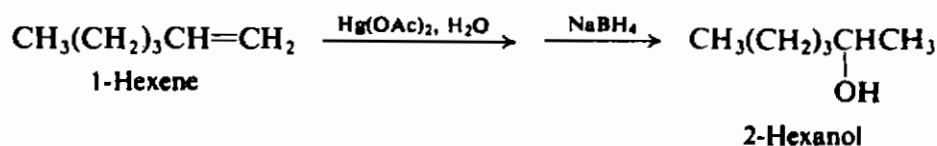
Oxymercuration-demercuration آلکنها با مرکوریک استات در حضور آب وارد واکنش شده و ترکیبات هیدروکسی‌مرکوری می‌دهند که در اثر احیاء به‌الکلها تبدیل می‌شوند.

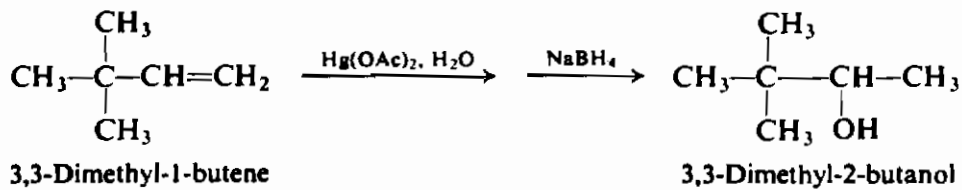
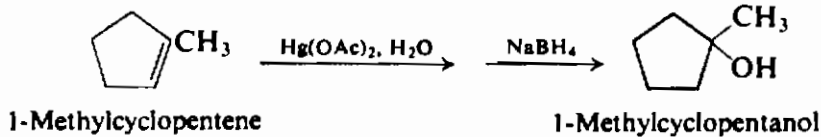
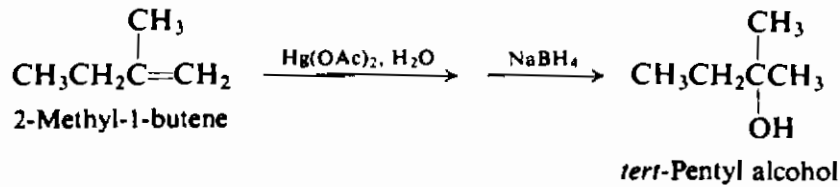


اولین مرحله‌اکسی‌مرکوراسیون شامل افزایش OH و HgOAc به پیوند دوگانه کربن - کربن است. سپس در دمرکوراسیون HgOAc به وسیله H جایگزین می‌شود. ترتیب واکنش مانند هیدراسیون یک آلکن است ولیکن این روش بسیار کاربردی‌تر از هیدراسیون مستقیم است.

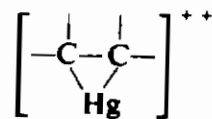
فرآیند دو مرحله‌ای اکسی‌مرکوراسیون - دمرکوراسیون سریع و راحت و تحت شرایط ملایمی انجام می‌گیرد، و بهره فوق‌العاده‌ای که اغلب بیش از ۹۰٪ است از این واکنش حاصل می‌گردد. یک آلکن در درجه حرارت اتاق به محلول آبی مرکوریک استات که به وسیله حلال تتراهیدروفوران رقیق شده است، اضافه می‌گردد. واکنش معمولاً در طول چند دقیقه کامل می‌شود. ترکیب آلی - مرکوری ایزوله نشده بلکه در عوض به وسیله سدیم بور هیدرید، NaBH_4 احیاء می‌شود. (جیوه به صورت گلوله‌ای از عنصر جیوه بازیابی می‌شود).

اکسی‌مرکوراسیون - دمرکوراسیون شدیداً "جهت ویژه بوده و الکلهای منطبق برافزایش آب به پیوند دوگانه کربن - کربن به طریق مارکونیکوف ایجاد می‌نماید. به‌عنوان مثال:





اکسی مرکوراسیون شامل افزایش الکتروفیل به پیوند دوگانه کربن - کربن است که یون مرکوریک به صورت یک الکتروفیل عمل می نماید. عدم نوازائی و درجه بالای استرئو ویژگی (معمولا "آنتی") - در مرحله اکسی مرکوراسیون - وجود یک کربوکاتیون باز را به عنوان واسطه مورد سؤال قرار می دهد. در عوض پیشنهاد شده است که یک یون مرکورونیوم حلقوی مشابه با یونهای برمونیوم و کلرونیوم در افزایش هالوژنها، شکل می گیرد. در سال ۱۹۷۱ اوله^۱ (صفحه ۳۱۰) شواهد طیفی برای محلولهای پایدار چنین یونهای مرکورینیومی را گزارش نمود و از آن بعد در فاز گازی هم مشاهده شده اند.



یون مرکورینیوم به وسیله حلال نوکلئوفیلی - در این حالت آب - مورد حمله قرار گرفته و محصول افزایشی حاصل می گردد. این حمله از پشت صورت گرفته (مگر این که به علل ساختمانی حمله از پشت با معانعت همراه باشد) و نتیجه نهائی، مانند افزایش هالوژنها (بخش ۱۸-۸) افزایش آنتی است. از این رو حمله از نوع S_N2 است؛ بهر حال جهت گیری افزایش نشان می دهد که نوکلئوفیل به کربن با استخلاف بیشتر متصل می شود گوئی که یک واسطه کربوکاتیون وجود دارد. در این جا نیز مانند یون هالونیوم ما یک حلقه سه عضوی ناپایدار داریم، در هنگام واکنش حالت گذرا ظاهرا "دارای خصلت S_N1 زیادی بوده (بخش ۱۹-۸) و جهت گیری به وسیله فاکتورهای قطبی و نه معانعت فضایی کنترل می شود.

گرچه واکنش دمرکوراسیون واقعا" درک نشده است ، ولیکن رادیکالهای آزاد به عنوان واسطه پیشنهاد شده اند . هرچه مکانیسم باشد ، دمرکوراسیون عموماً "استرئو ویژه نبوده در حالت های خاصی می تواند همراه با نوآرایی باشد .

علی رغم استرئو ویژه گی مرحله اول ، فرآیند کلی عموماً "استرئو ویژه نیست . نوآرایی می تواند اتفاق بیفتد ولیکن حتمی نیست . واکنش ۳، ۳-دی متیل -۱- بوتن نشان دهنده عدم وجود نوآرایی است ، که از خصوصیات کربوکاتیون های واسطه می باشد .

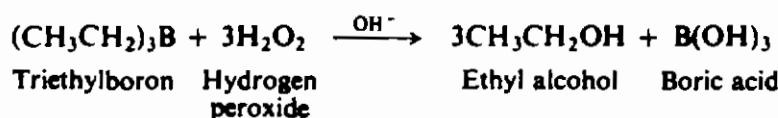
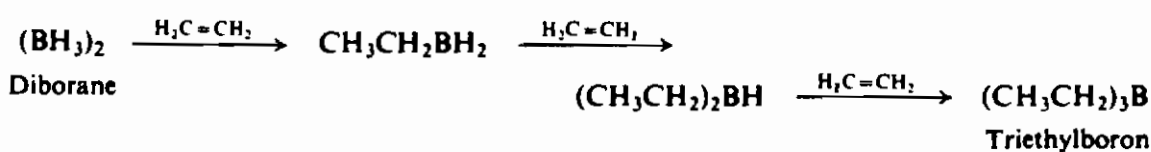
مرکوراسیون را می توان در حلال های مختلفی انجام داد تا محصولاتی به غیر از الکلها به دست آید . استفاده از سولومرکوراسیون به عنوان یک وسیله سنتزی عمومی ، بمقدار زیادی مدیون کارهای اچ . سی . براون می باشد .

مسأله ۸ - ۱۰ محصول واکنش پروپیلن را با مرکوریک استات در محلول متانول و متعاقب آن احیاء با سدیم بورهیدرید پیش بینی نمایید .

Hydroboration-oxidation

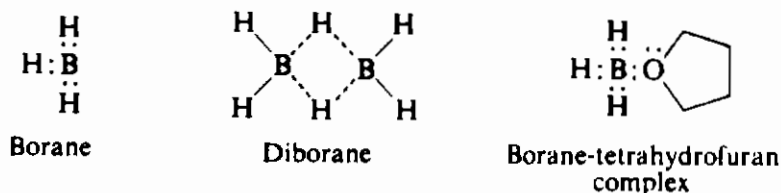
۸ - ۱۰ هیدروبوراسیون - اکسیداسیون

با واکنشگر دی بوران $(BH_3)_2$ آلکنها متحمل هیدروبوراسیون شده و در نتیجه آلکیل بورانها ، R_3B ، به دست می آیند که در اثر اکسیداسیون به الکلها تبدیل می شوند . به عنوان مثال :

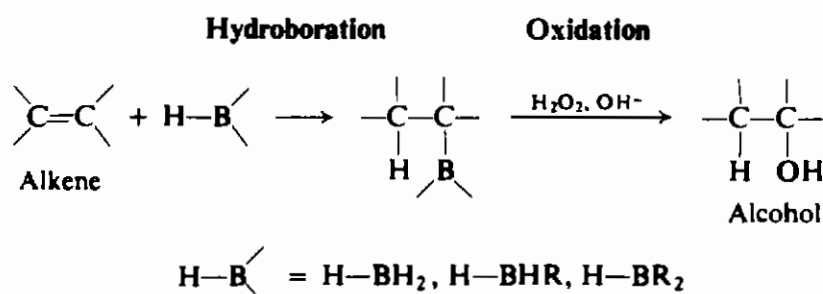


طرز کار واکنش ساده و راحت است و بهره واکنش بسیار بالا می باشد و همان طور که خواهیم دید محصولات حاصل از این واکنش محصولاتی هستند که از آلکنها از راه های دیگر به سختی به دست می آیند .

دی بوران ، دی مر فرضی BH_3 (بوران) است و در واکنش های مورد نظر ما به صورت BH_3 عمل می نماید . در واقع در تترا هیدرو فوران که یکی از حلال های مورد استفاده برای هیدرو-بوراسیون است ، معرف به صورت منومر به فرم یک کمپلکس اسید - باز با حلال وجود دارد .



هیدروبوراسیون شامل افزایش BH_3 به پیوند دوگانه (یا در مراحل بعدی BH_2R و BHR_2) است که هیدروژن به یکی از کربنهای پیوند دوگانه و بوران به کربن دیگر متصل می شود. سپس آلکیل بوران می تواند متحمل اکسیداسیون شده و بوران با $-OH$ تعویض گردد (به وسیله مکانیسمی که ما با آن در بخش ۵ - ۲۴ مواجه خواهیم شد).

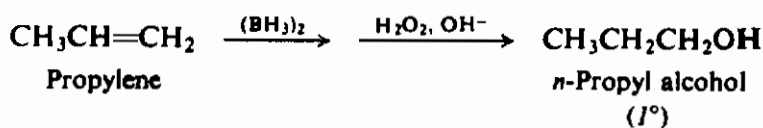


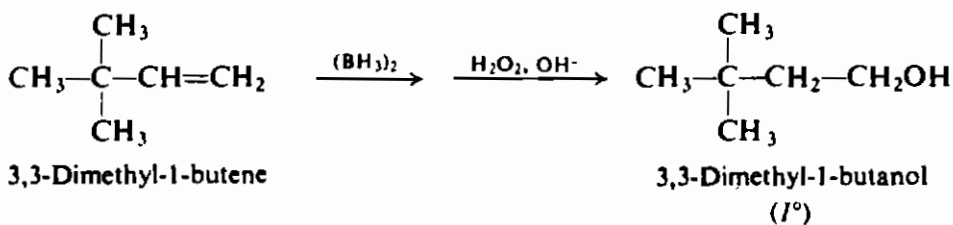
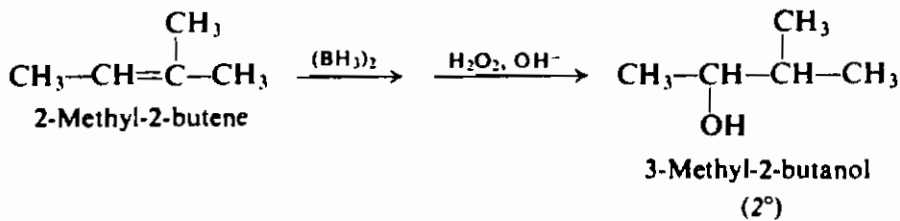
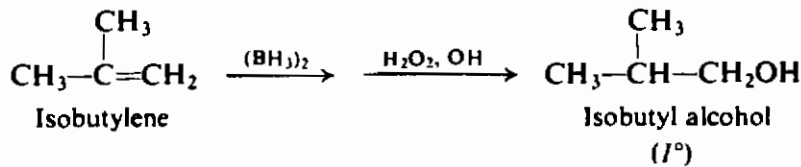
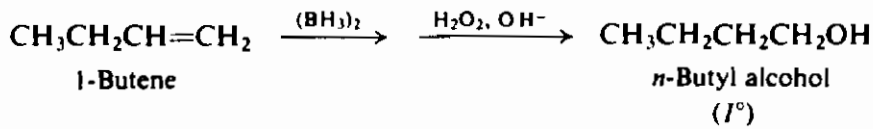
از این رو فرآیند واکنش دو مرحله ای هیدروبوراسیون - اکسیداسیون در واقع اجازه افزایش $H-OH$ را به پیوند دوگانه کربن - کربن می دهد. واکنش در یک اتر معمولاً "تتراهیدروفوران یا "دی گلایم" (دی اتیل گلیکول متیل اتر $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$) انجام می شود. دی بوران به طور تجارتي در محلول تتراهیدروفوران وجود دارند. آلکیل بورانها ایزوله نشده بلکه به سادگی در همان محیط با هیدروژن پراکسید قلیایی وارد واکنش می شوند.

۹ - ۱۰ جهت گیری و استرئوشیمی هیدروبوراسیون

Orientation and stereochemistry of hydroboration

هیدروبوراسیون - اکسیداسیون الکنها را به یک الکلها تبدیل می کند. افزایش به مقدار زیادی جهت ویژه است، محصول غالب در این جا درست به عکس محصولی است که از اکسی - مرکوراسیون - دمرکوراسیون و یا به وسیله هیدراسیون کاتالیز شده با اسید ایجاد می گردد و به عنوان مثال:

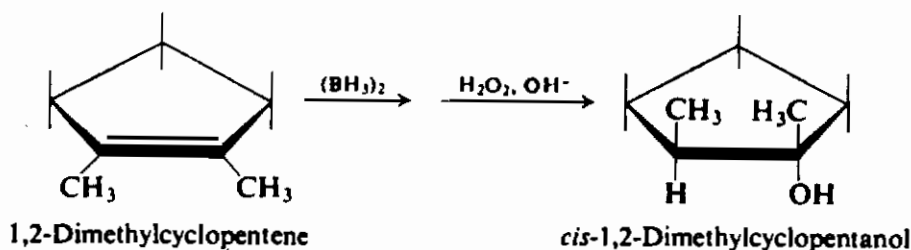




فرآیند هیدروبوکسیون - اکسیداسیون محصولاتی می‌دهد که در ارتباط با افزایش آب‌پایوند دوگانه کربن - کربن به طریق آنتی مارکونیکوف است .

واکنش ۳، ۳ - دی متیل - ۱ - بوتن نشان‌دهنده مزیت این روش است . نوآرایی در هیدروبوکسیون اتفاق نمی‌افتد - زیرا ظاهراً "کربوکاتیون‌ها واسطه نیستند - و از این رو این روش بدون پیچیدگی‌هایی که اغلب همراه با واکنشهای افزایشی است ، صورت می‌گیرد .

واکنش ۲، ۱ - دی متیل سیکلوپنتن نشان‌دهنده استرئوشیمی این سنتز است ؛ هیدرو - بوکسیون - اکسیداسیون بطور کلی مشمول افزایش سین است .

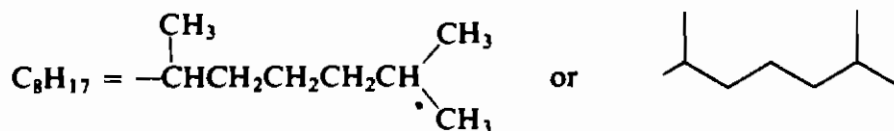
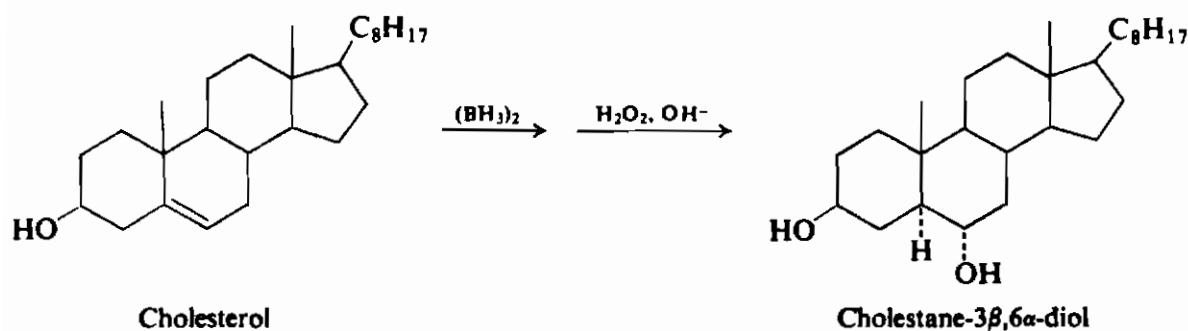


از طریق یک مجموعه از سیماهایی مختلف که فقط سه تا از آنها را هر می‌گزینیم جهت گیری ، استرئوشیمی و آزادبودن از نوآرایی - هیدروبوکسیون - اکسیداسیون کاربرد سنتزی

فوق العاده خود را به دست می‌آورد؛ این روش الکلها را به دست می‌دهد که از الکلها از طریق دیگر قابل حصول نیستند و از طریق این الکلها (بخش ۱۳-۱۱) می‌توان بسیاری از مواد شیمیایی مربوطه را که در خانواده‌های دیگر قرار دارند تهیه نمود.

ما در این جا به یکی از چندین کاربرد هیدروبوراسیون در سنتز ترکیبات آلی کمبوسیله اچ. سی. براون^۱ (از دانشگاه پردو) کشف شده است. نظری افکنديم، گرچه عموماً "پرفسور براون به عنوان یک شیمیدان آلی برجسته شناخته می‌شود، ولی تحصیلات خود را در رشته شیمی معدنی در آزمایشگاه اچ. آی. شلزینگر^۲ در دانشگاه شیکاگو به پایان رسانده است. در این آزمایشگاه بود - هنگام تحقیق راجع به ترکیبات اورانیوم در طی جنگ جهانی دوم - که لیتیم آلومینیوم هیدرید و سدیم بورهیدرید (بخش ۱۰-۱۸) ابتدا ساخته شده و خواص احیاءکنندگی آنها مشاهده شد، در این جا بود که علاقه براون به بورهیدریدها شکل گرفت، علاقه‌ای که بعداً رشد نمود و منجر شد تا وی در سال ۱۹۷۹ جایزه نوبل را دریافت دارد؛

مثالهایی که ما برای نشان دادن اصول هیدروبوراسیون - اکسیداسیون به کار برده‌ایم لزوماً نوع ساده آن بود، در عمل، عموماً "سنتز مولکولهای پیچیده‌تر نیز از این طریق صورت می‌گیرد ولیکن اصول برای این واکنشها یکسان است، به عنوان مثال:



مسأله ۹ - ۱۰ محصولات هیدروبوراسیون - اکسیداسیون؛ (a) سیس-۲-پنتن، (b) ترانس-۲-فنیل-۲-پوتن، (c) ۱-متیل سیکلو هگزن را پیش‌بینی نمایید.

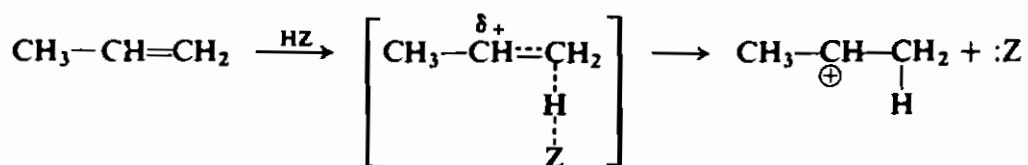
مسأله ۱۰ - ۱۰ استرئوشیمی هیدروبوراسیون - اکسیداسیون نتیجه محض استرئوشیمی دو مرحله است. نشان داده شده که مرحله هیدروبوراسیون شامل افزایش سین می‌باشد. استرئوشیمی مرحله اکسیداسیون چه باید باشد؟

Mechanism of hydroboration

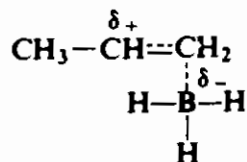
۱۰ - ۱۵ مکانیسم هیدروبوراسیون

بیشتر فایده هیدروبوراسیون - اکسیداسیون در جهت‌گیری "غیرمعمول" هیدراسیون نهفته است. OH- محلی را که به وسیله آلکیل بوران واسطه اشغال شده بود، اشغال می‌نماید و بنابراین محصول نهایی متأثر از جهت‌گیری مرحله هیدروبوراسیون است. آیا واقعا "این جهت‌گیری" غیرمعمول است؟

جهت‌گیری به‌منظر غیرمعمول می‌رسد زیرا هیدروژن به‌انتهای مخالف پیوند دوگانه و مخالف جایی که معمولا" در واکنش افزایش الکتروفیلی اضافه می‌شد، افزوده می‌شود. ولیکن ایده اساسی در افزایش الکتروفیلی این است که قسمت الکتروفیلی واکنشگر - قسمت اسیدی با استفاده از الکترونها π به‌نحوی متصل می‌گردد که کربنی که از الکترونها بی‌محروم شده به‌نحو بسیار خوبی بتواند این محرومیت را تحمل نماید. به‌عنوان مثال در افزایش HZ به پروپیلن پروتون خود را به C-1 متصل می‌کند، بدین طریق بار مثبت بر روی C-2 توسعه یافته و می‌تواند به‌وسیله گروه متیل پخش گردد. یک کربوکاتیون نوع دوم به‌جای کربوکاتیون نوع اول ایجاد می‌شود.



حال مرکز اسیدپته در BH_3 چیست؟ واضحاً "بهر فقط با شش الکترون؛ اهدا" تعجب‌آور نیست که بور در جستجوی الکترونها پیوند دوگانه باشد و خود را به‌کربن متصل نماید. با این عمل بور خود را به‌نحوی متصل می‌نماید که بار مثبت بر روی کربنی که می‌تواند به‌بهترین شکل بار مثبت را اسکان دهد، توسعه یابد، از این‌رو:



برخلاف افزایش الکتروفیلی معمولی، به‌رحال واکنش به‌طریقی جلو نمی‌رود که یک کربوکاتیون ایجاد شود. همان‌طور که واکنش به‌حالت گذرا نزدیک می‌شود، کربنی که الکترونها π خود را از دست می‌دهد خود به‌مقدار زیادی اسیدی می‌شود؛ بور با کمبود الکترونی اسیدی است به‌همین ترتیب هم کربن با کمبود الکترونی. نه در فاصله زیادی، اتم هیدروژن به‌وسیله یک

زوج الکترون به‌بور متصل می‌شود. کربن شروع به‌گرفتن این هیدروژن با زوج الکترون‌هایش می‌نماید، بوران باگرفتن الکترونهای π تدریجاً تمایل به‌آزادکردن آن هیدروژن پیدا می‌کند. بور و هیدروژن هردو به‌کربنهای با پیوند دوگانه در یک حالت گذرای واحدافزوده می‌شوند:



با توجه به طبیعت بازی‌الکنها و طبیعت اسیدی BH_3 ، نیروی اصلی پیش‌برنده واکنش تقریباً به‌طور یقین متصل‌شدن بور به‌کربن است. در حالت گذرا متصل‌شدن بور به C-1 در سطح پیشرفته‌تری نسبت به‌متصل‌شدن هیدروژن به C-2 قرار دارد. از این‌رو از دست‌دادن الکترونهای پی به‌وسیله C-2 به C_1-B از به‌دست‌آوردن الکترونها به‌وسیله هیدروژن پیشی می‌گیرد و بدین‌ترتیب C-2، کربنی که بهتر بار را اسکان می‌دهد، مثبت می‌شود.

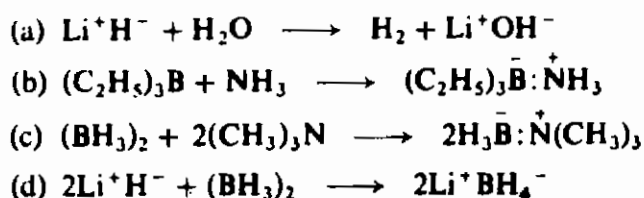
از نظر تئوری (فصل ۳۳) پیشنهاد شده است که مرحله‌ای را که تشریح نمودیم باید در تعقیب یک مرحله ابتدایی‌تر که در آن بور خود را به‌هردو کربن یا شاید به‌الکترونهایی پی متصل می‌نماید صورت گیرد.

جهت‌گیری افزایش در هیدروبوراسیون اساساً به‌همان طریق افزایش الکتروفیلی دو مرحله‌ای کنترل می‌شود. هیدروژن به‌دو انتهای مخالف پیوند دوگانه در دو واکنش افزوده می‌شود زیرا در یک مورد بدون زوج الکترونها (به‌عنوان یک پروتون، یک اسید) و در حالت دیگر با زوج الکترونها (به‌عنوان یک یون هیدرید، یک باز) افزوده می‌شود.

به‌علت تعریف لوری برونستد از اسیدها و بازها، ما یونیم که عموماً "هیدروژن را بصورت پروتون مورد نظر قرار دهیم. در واقع خصلت هیدریدی آن بیشتر به‌حقیقت نزدیک است. به‌عنوان مثال لیتیم هیدرید جامد دارای یک شبکه بلوری یونی است که از Li^+ و H^- ساخته شده است؛ به‌عکس یک شمیمدان آلی با یک پروتون لخت حلال نهوشیده برخورد نمی‌کند. ما قبلاً "با انتقال ساده هیدرید از کربن به‌کربن در یک مولکول واحد (انتقال هیدرید در نوآرایی) و بین مولکولها (جذب به‌وسیله کربوکاتیون، بخش ۲۱-۸) آشنا شدیم، بعداً" ما با یک سری عوامل احیاکننده مواجه خواهیم شد (هیدریدها مثل لیتیم آلومینیم هیدرید، LiAlH_4 و سدیم بور هیدرید NaBH_4) به‌توسط انتقال یون هیدرید به مولکولهای آلی، عمل می‌کنند.

جهت‌گیری هیدروبوراسیون نه‌تنها به‌وسیله فاکتور قطبی که هم‌اکنون توضیح دادیم تحت تاثیر قرار می‌گیرد، بلکه همچنین به‌وسیله یک فاکتور فضایی نیز تحت تاثیر قرار می‌گیرد. اتصال بور، واکنشگر (نه‌تنها BH_2 بلکه گروه‌های بزرگتر BHR و BR_2 را بخاطر داشته باشید.) با کربن پیوند دوگانه که ازدحام فضایی کمتری دارد راحت‌تر صورت می‌گیرد. از آن‌جا که این مورد عموماً "منجر به همان جهت‌گیری حاصل از فاکتور قطبی می‌شود" لذا آسان نیست که بگوییم کدام فاکتور کنترل واکنش را به‌عهده دارد. به‌رحال ما می‌توانیم تا این حد انتظار داشته باشیم که: هرچه گروه‌های استخلافی روی آلکن حجیم‌تر باشند، فاکتور فضایی مهم‌تر خواهد بود؛ هرچه استخلافها از نظر الکترون دهنده‌گی و الکترون کشندگی قوی‌تر باشند، فاکتور قطبی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند.

مساله ۱۱ - ۱۰ اسیدها و بازها (لوئیس یا لوری - پروتستد) را در هر یک از واکنشهای زیر شناسائی نمایید:



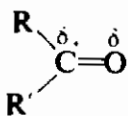
۱۱ - ۱۰ آلدهیدها و کتونها؛ معرفی **Aldehydes and ketones: an introduction.**

برای بحث در مورد شیمی آلکیل هالیدها و آلکنها، در فصل ششم دریافتیم که لازم است مقداری راجع به الکلها بدانیم. به‌همین ترتیب برای بحث در مورد شیمی الکلها ما نیاز به دانستن مسائلی در باره طبقه دیگری از ترکیبات یعنی آلدهیدها و کتونها داریم. آلدهیدها و کتونها دارای فرمولهای عمومی زیرند:



گروه عاملی هردو دسته، گروه کربونیل $C=O$ بوده و همان‌طور که بعداً خواهیم دید (فصل ۱۸) آلدهیدها و کتونها در بسیاری از واکنشهایشان شبیه یکدیگر عمل می‌کنند. مانند پیوند دوگانه کربن - کربن، گروه کربونیل غیر اشباعی است و مانند پیوند دوگانه کربن - کربن متحمل افزایش می‌گردد. ولیکن این افزایش در چندین مورد مهم با افزایش به‌پیوند دوگانه کربن - کربن متفاوت است.

از آن جا که الکترونها پیوند دوگانه کربونیل، اتمهای با الکترونگاتیوی مختلف را بهم نگه می‌دارند، به طور مساوی به اشتراک گذاشته نمی‌شوند بویژه ابر الکترونی π متحرک شدیداً "بطرف اتم الکترونگاتیو یعنی اکسیژن کشیده می‌شود". در نتیجه کربن کربونیل دارای کمبود الکترونی و اکسیژن کربونیل دارای غنای الکترونی است.



Carbonyl group:
strongly polarized

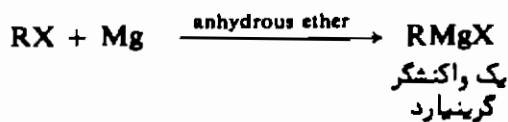
این قطبش قوی گروه کربونیل دارای دو نتیجه مهم است. ابتدا، برای ما هیچ شکستی راجع به جهت‌گیری افزایش به گروه کربونیل باقی نمی‌ماند: هر مکانیسمی که می‌خواهد دخالت داشته باشد، افزایش یک واکنشگر نامتقارن به نحوی صورت می‌گیرد که قسمت نوکلئوفیلی (بازی) خود را به کربن و قسمت الکتروفیلی (اسیدی) خود را به اکسیژن متصل می‌نماید. دوماً، کربن کربونیل با کمبود الکترونی بخصوص مستعد حمله به وسیله نوکلئوفیلها است. واکنش خاص آلکنها افزایش الکتروفیلی است، در حالی که واکنش خاص آلدهیدها و کتونها افزایش نوکلئوفیلی می‌باشد.

در این مقطع ما فقط یک نمونه از چنین افزایشی را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

Grignard synthesis of alcohols

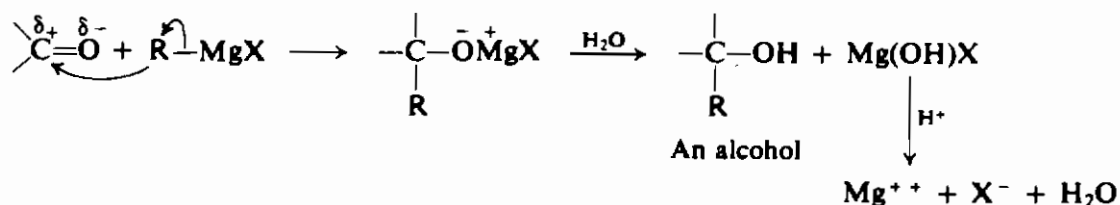
۱۲ - سنتز گرینیارد الکلها

بخاطر داریم که معرف گرینیارد دارای فرمول RMgX است و از واکنش بین منیزیم فلزی با یک هالید آلی مناسب (بخش ۱۶-۳) تهیه می‌شود. این هالید می‌تواند آلکیل 1° ، 2° ، 3° آلکیل، آر آلکیل (مثل بنزیل) یا آریل (فنیل یا فنیل استخلاف شده) باشد. هالوژن ممکن است Cl ، Br یا I باشد. (آریل منیزیم کلریدها باید بجای اتیل اتر در اتر حلقوی تتراهیدروفوران ساخته شود.)



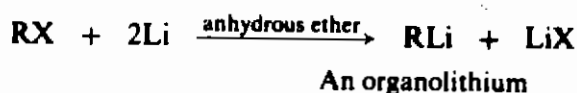
یکی از مهمترین موارد استفاده واکنشگر گرینیارد، واکنش آنها با آلدهیدها و کتونها است. پیوند کربن منیزیم واکنشگر گرینیارد یک پیوند فوق العاده قطبی می‌باشد، کربن نسبت

به منیزیم الکتروپوزیتو، منفی است. از این رو تعجب آور نیست که در افزایش به ترکیبات کربونیل، گروه آلی به کربن و منیزیم به اکسیژن متصل می شود. محصول نمک منیزیم اسید ضعیف یعنی الکل است و بسادگی در اثر افزایش یک اسید قویتر، آب، به الکل تبدیل می شوند.

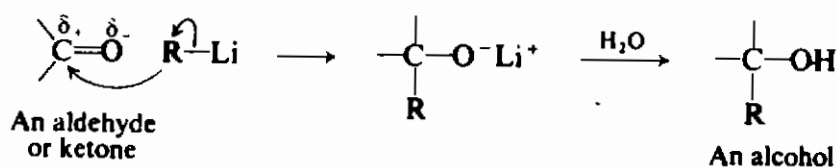


از آن جا که Mg(OH)X تشکیل شده یک ماده ژلاتینی است که کار با آن مشکل است لذا بجای آب از اسید معدنی رقیق (HCl , H_2SO_4) استفاده می شود و از این رو نمکهای منیزیم محلول در آب تشکیل می شوند.

واکنشگرهای گرینیار، معرفهای کلاسیک برای چنین سنتزهایی هستند. بهر حال ترکیبات آلی لیتیم نیز بدلیل آنکه مستعد واکنشهای جانبی ناخواسته نیستند نیز به جای واکنشگرهای گرینیار به کار می روند ترکیبات آلی لیتیم نیز بهمان طریق واکنشگرهای گرینیار از واکنش بین فلز با هالیدهای آلی به دست می آیند. به علت آنکه لیتیم الکتروپوزیتر از منیزیم است، پیوندهای کربن - لیتیم قطبی تر از پیوندهای کربن - منیزیم هستند، کربن بیشتر منفی - بیشتر شبیه کربانیون است - و از این رو ترکیبات آلی لیتیم عموماً "فعالتر از واکنشگرهای گرینیار هستند".

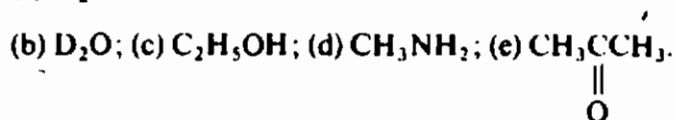
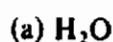


ترکیبات آلی لیتیم به همان طریقی که برای معرفهای گرینیار نشان داده شد با آلدهیدها و کتونها وارد واکنش می شوند و محصولات مشابهی نیز می دهند. ما این واکنشها را به عنوان تعمیمی از سنتز اصلی گرینیار در نظر می گیریم. ما این روش عمومی را بعنوان سنتز گرینیار الکلیها می دانیم و اغلب آنها را به عنوان واکنشگرهای آلی منیزیم مورد بحث قرار می دهیم.



به هر حال باید درک شود که بیشتر آنچه را می‌گوئیم در مورد سنتزهای مشابه شامل ترکیبات آلی لیتیم نیز صادق است.

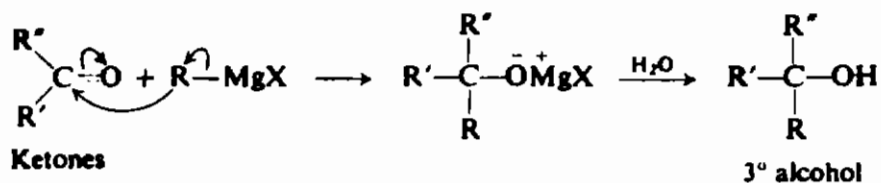
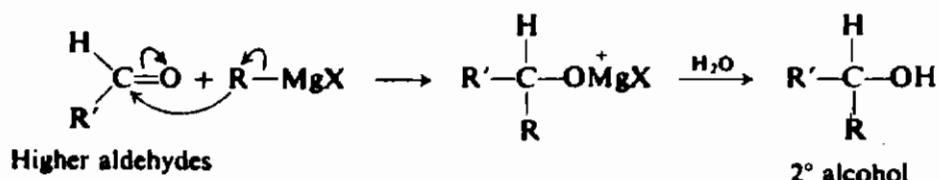
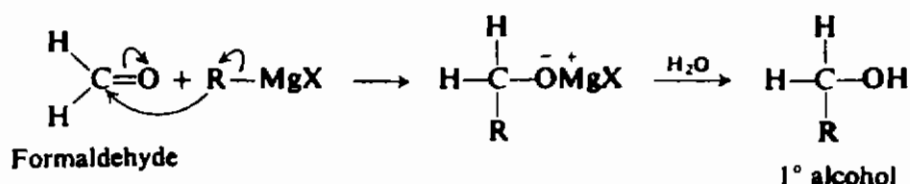
مسأله ۱۲ - ۱۰ معادلات مربوط به واکنش n - بوتیل لیتیم را با ترکیبات زیر بنویسید:



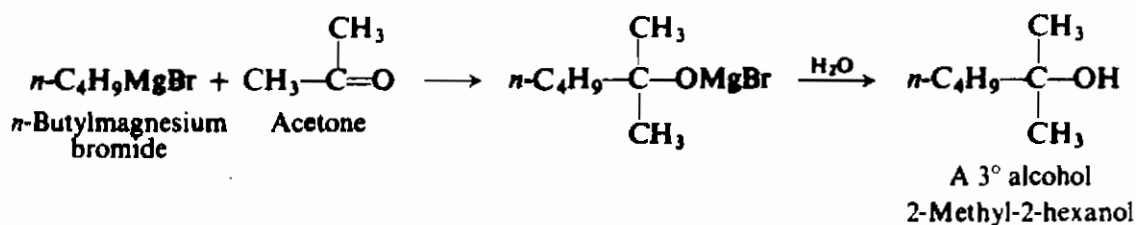
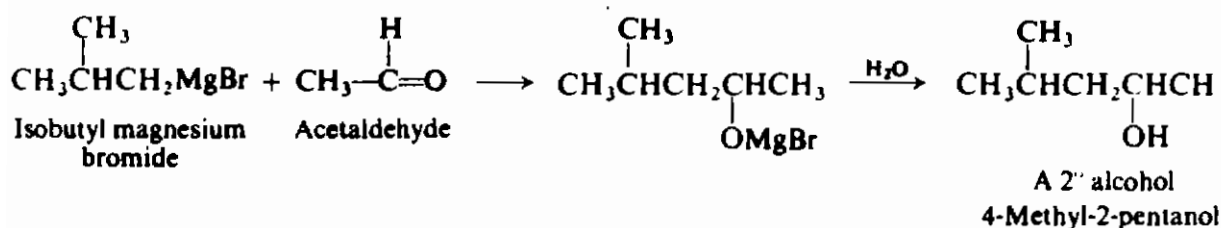
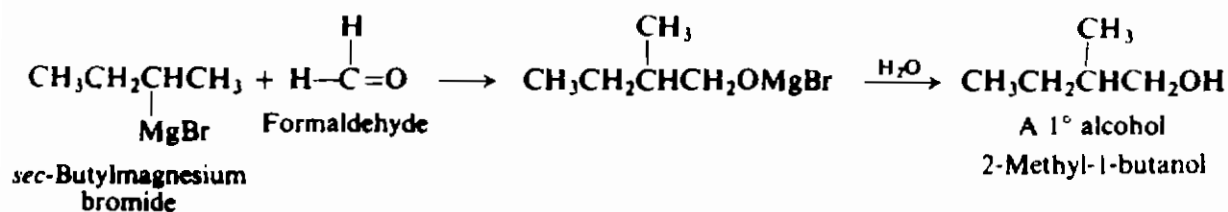
Products of the Grignard synthesis

۱۲ - ۱۰ محصولات سنتز گرینیار

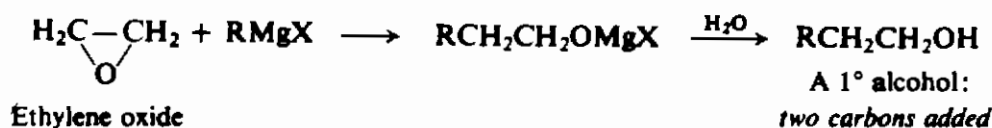
طبقه الکل که از سنتز گرینیار به دست می‌آید بستگی به نوع ترکیب کربونیل مورد استفاده دارد: فرم‌آلدهید، $HCHO$ الکل‌های نوع اول را ایجاد می‌نماید، آلدهیدهای دیگر $RCHO$ الکل‌های نوع دوم را به دست می‌دهند، و کتون‌ها تولید الکل‌های نوع سوم می‌نمایند.



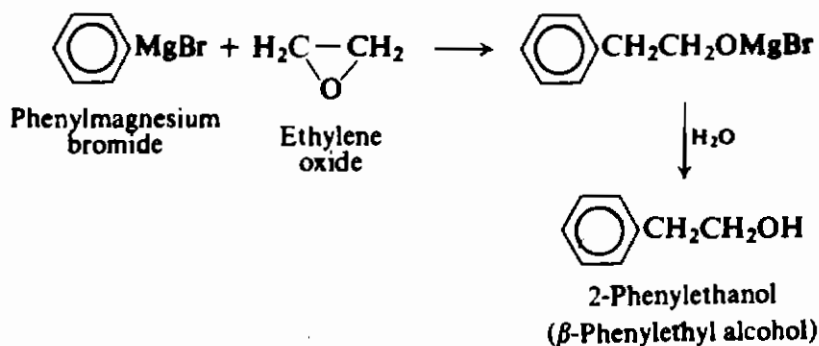
این رابطه مستقیماً از تعاریف ما در باره آلدهید و کتون‌ها و تعریف مربوط به الکل‌های نوع اول و دوم و سوم ناشی می‌شود. تعداد هیدروژن‌های متصل به کربن کربونیل تعیین می‌کند که یک ترکیب کربونیل، فرم‌آلدهید، آلدهیدهای بالاتر یا کتون باشد، کربن کربونیل، کربنی است که نهایتاً حامل گروه $-OH$ در محصول است، در این جا تعداد هیدروژن‌ها تعیین می‌نماید که الکل نوع اول، دوم یا سوم باشد به عنوان مثال:



در یک سنتز وابسته از اتیلن اکسید (بخش ۱۴-۱۲) برای ساختن الکل‌های نوع اول که دارای دو کربن بیشتر از معرف گرینیار است استفاده می‌شود. در این جا گروه آلی به کربن و منیزیم به اکسیژن متصل می‌شود و در این حالت با شکستن یک پیوند سیگمای کربن-اکسیژن در



حلقه سه عضوی تحت کشش (بخش ۱۹-۸) الکل به دست می‌آید. به عنوان مثال:



۱۴ - ۱۰ تشکیل پیوندهای کربن - کربن. نقش بازی شده بوسیله ترکیبات آلی فلزی

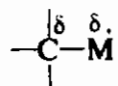
Formation of carbon-carbon bonds. Role played by organometallic compounds

چرا نوع سنتزی را که هم اکنون تشریح کردیم از اهمیت زیادی برخوردار است؟ زیرا ما دو مولکول آلی را انتخاب می‌نمائیم و آنها را به مولکول بزرگتری تبدیل می‌کنیم. ما عملی را انجام داده‌ایم که در قلب سنتز ترکیبات آلی جای دارد: ما یک پیوند کربن - کربن ایجاد نموده‌ایم. اجازه بدهید با دقت بیشتری به این فرآیند و نقش ویژه بازی شده بوسیله ترکیبات آلی فلزی، نگاه کنیم.

پیوندهای کربن - کربن غالباً به‌طور ناجور ایجاد می‌شوند. یعنی یکی از کربنها یک زوج الکترون فراهم نموده و کربن دیگر آنها را می‌پذیرد؛ یعنی واکنش بین یک کربن نوکلئوفیلی و یک کربن الکتروفیلی اتفاق می‌افتد.

غیر از هیدروژن یا کربن دیگر، عناصری که معمولاً به کربن متصلند الکترون‌گاتر از کربن هستند و از این رو الکترونها را از آن به طرف خود می‌کشند؛ به‌عنوان مثال هالوژن در آلکیل هالیدها یا اکسیژن در آلدهیدها و کتونها، کربن در چنین ترکیباتی دارای کمبود الکترونی بوده و از این رو الکتروفیلی است و تمایل به واکنش با نوکلئوفیلها را دارد. و از این رو ما در می‌یابیم که الکیل هالید نوعاً "متحمل جایگزینی نوکلئوفیلی و آلدهیدها و کتونها متحمل افزایش نوکلئوفیلی می‌گردند.

حال اگر نتیجه چنین واکنشهایی تشکیل پیوند کربن - کربن باشد ما باید از واکنشگرهایی استفاده کنیم که عنصر نوکلئوفیلی کربن باشد. از کجا می‌توان چنین معرفیهایی پیدا نمود؟ پاسخ این است که در میان ترکیبات آلی فلزی، بهمان ترتیب که عناصر الکترون‌گاتر کربن را الکتروفیلی می‌نمایند، عناصر الکتروپوزتو - فلزات - کربن را نوکلئوفیلی می‌کنند. واکنش بین کربن نوکلئوفیلی یک واکنشگر آلی فلزی و کربن الکتروفیلی یک ساپستریت است که منجر به تشکیل یک پیوند کربن - کربن جدید می‌شود.



ترکیبات آلی فلزی بطور معمول از هالیدهای آلی سنتز می‌شوند. در این سنتز طبیعت کربن از حالت الکتروفیلی به نوکلئوفیلی تغییر می‌نماید. این واکنش شاید قدیمی‌ترین و ساده‌ترین مثال از آنچه باشد که آمپولونگ یعنی به عکس شدن قطبیت کربن نامیده می‌شود. مفهوم آمپولونگ امروزه در ایجاد کربن نوکلئوفیلی بطرق مختلف به‌کار می‌رود. در

تشکیل یک ترکیب آلی فلزی، الکترونیایی که کربن را غنی از الکترون می‌سازند، نهایتاً از فلز آزاد به دست آمده و این همان کاری است که فلزات طبیعتاً قادر به انجام آن هستند یعنی: از دست دادن الکترون.

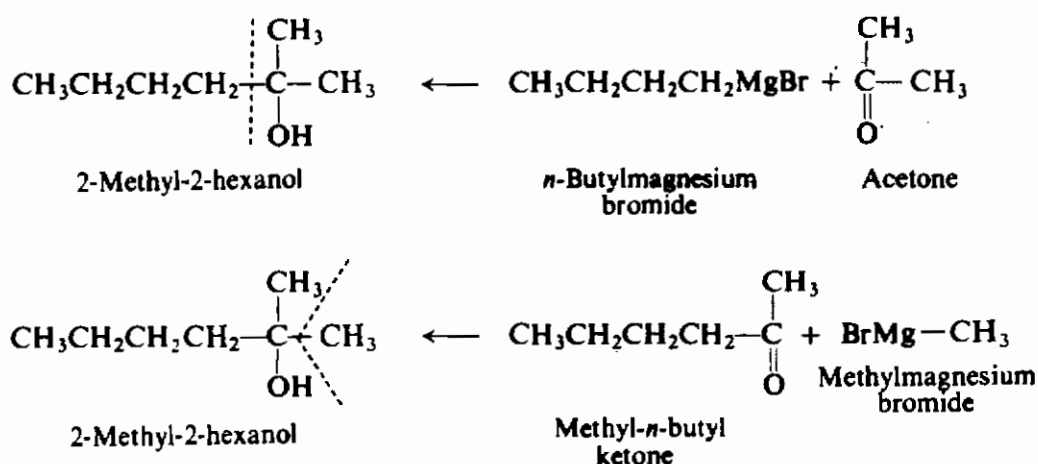
قبلاً یک مورد استفاده از واکنشگرهای آلی فلزی را برای ایجاد پیوندهای کربن-کربن ملاحظه نمودیم و آن سنتز کوری-هاوس^۱ برای تهیه هیدروکربنها بود. در مقایسه با آن واکنش سنتزگرینیارد از مزیت ویژه‌ای برخوردار است. در روش گرینیارد نه تنها پیوند کربن-کربن ایجاد می‌شود بلکه محصول حاوی گروه عاملی بسیار انعطاف پذیر OH- است. همان طور که بزودی خواهیم دید راه برای سنتزهای بعدی و ساختن ساختمانهای بزرگتر و پیچیده‌تر باز خواهد بود.

Planning a Grignard synthesis

۱۵ - ۱۰ طراحی یک سنتز گرینیارد

چگونه می‌توانیم تصمیم بگیریم که از چه معرف گرینیارد و چه ترکیب کربونیلی برای تهیه یک الکل خاص استفاده نماییم ما فقط به ساختمان الکلی که مورد نظر است نگاه می‌کنیم. از گروه‌هایی که به کربن حامل گروه OH- چسبیده‌اند یکی باید از معرف گرینیارد و دیگری (بأنضمام هر هیدروژنی) از ترکیب کربونیل به دست آیند.

بیشتر الکلهای از پیش از یک مجموعه از واکنشگرها می‌توانند به دست آیند، ما معمولاً مجموعه‌ای را انتخاب می‌نماییم که از همه ساده‌تر در دسترس باشند. به عنوان مثال سنتز ۲-متیل-۲-هگزانول را در نظر می‌گیریم:



همان طور که نشان داده شده ما می‌توانیم این ترکیب را از یک واکنشگر گرینیارد چهار کربنه و استون و یا از واکنشگر گرینیارد متیل و یک کتون آلیفاتیک شش کربنی به دست آوریم. همان طور که پس از مطالعه آلدئیدها و کتونها (فصل ۱۸) در خواهیم یافت، راه اول شامل استفاده از ترکیب کربونیل قابل دسترس تر بوده و راهی است که معمولاً برای تهیه این الکل مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱۶ - ۱۰ محدودیتهای سنتز گرینیارد Limitations of the Grignard synthesis

فعالیت زیاد معرفهای گرینیارد که آنها را بسیار قابل استفاده می‌کند شدیداً ما را به نحوه استفاده از آنها محدود می‌سازد. ما باید این فعالیت را هنگامی که شرایط تجربی سنتز را طراحی می‌کنیم و در انتخاب هالیدی که به واکنشگر گرینیارد تبدیل می‌شود و همچنین انتخاب ترکیبی که با واکنشگر وارد واکنش می‌شود، در خاطر داشته باشیم.

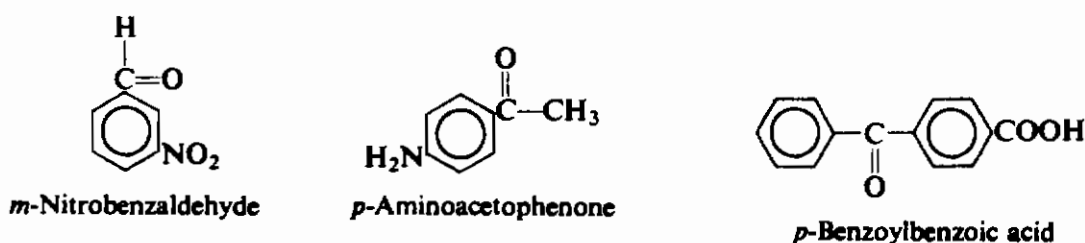
در اولین برخورد ما با معرف گرینیارد (بخش ۱۶-۳) ما به معرف اجازه واکنش با آب را برای تشکیل یک آلکان دادیم. اسید قویتر، آب، اسید فوق‌العاده ضعیف، آلکان، را از نمکش آزاد می‌نماید. به همان ترتیب، هر ترکیبی که شامل هیدروژن متصل به یک عنصر الکترون‌گاتیو - اکسیژن، نیتروژن گوگرد یا حتی کربن با پیوند سه‌گانه - باشد، به اندازه کافی اسیدی هست تا واکنشگر گرینیارد را تجزیه نماید. یک واکنشگر گرینیارد با اکسیژن و کربن دی‌اکسید و تقریباً همه ترکیبات آلی شامل پیوند چندگانه کربن - اکسیژن و کربن نیتروژن وارد واکنش می‌شود.

چگونه این موارد بر روی واکنش بین یک واکنشگر گرینیارد و مثلاً یک آلدئید تاثیر می‌گذارد؟ قبل از همه، آلکیل هالید، آلدئید و اتر مورد استفاده به عنوان حلال بایستی خشک شده و همراه با الکی که از آن احتمالاً ساخته شده‌اند، نباشند، یک معرف گرینیارد در حضور آب حتی تشکیل نمی‌شود. قبل از شروع وسایلمان باید کاملاً خشک باشد. ما باید سیستم واکنش را از بخار آب، اکسیژن، کربن دی‌اکسید هوا محافظت نماییم؛ با استفاده از لوله‌های کلسیم کلرید می‌توان سیستم را از بخار آب محافظت نمود، و اکسیژن و نیتروژن را می‌توان با استفاده از نیتروژن خشک از محیط خارج کرد. با انجام این اعمال و انتخاب مناسب هالید و آلدئید می‌توان امیدوار بود تا بهره خوبی به دست آورد.

ما نمی‌توانیم واکنشگر گرینیارد را از ترکیبی که (مثل $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) علاوه بر هالوژن شامل گروه‌هایی (مثلاً $-\text{OH}$) که با واکنشگر گرینیارد وارد واکنش می‌شوند بسازیم، اگر اقدام به چنین عملی نمائیم به محض اینکه اولین مولکول واکنشگر گرینیارد تشکیل گردید

با گروه فعال (OH) مولکول دیگر ترکیب شده و یک محصول غیرمطلوب ایجاد می‌کند. ما باید بخصوص در تهیه یک آریل منیزیم هالید با توجه به استخلافات متعدد و مختلفی که ممکن است بر روی حلقه بنزن وجود داشته باشد، دقت نماییم. کربوکسیل (COOH)، هیدروکسیل (OH)، آمینو (NH_2) و SO_3H همگی حاوی هیدروژن متصل به اکسیژن یا نیتروژن هستند و از این رو به اندازه کافی اسیدی هستند تا واکنشگر گرینیارد را تجزیه نمایند. ما هم اکنون آموختیم که یک واکنشگر گرینیارد به گروه کربونیل (C=O) افزوده می‌شود و خواهیم آموخت که این معرف به طور مشابهی به گروههای COOR ، $\text{C}\equiv\text{N}$ اضافه می‌شود. گروههای نیترو (NO_2) و واکنشگر گرینیارد را اکسید می‌کنند. نسبتاً با گروههای حاضر کمی در مولکول هالید می‌توان معرف گرینیارد را ساخت این گروهها عبارتند از R ، Ar ، OR ، Cl (یک آریل کلرید).

به همین ترتیب یک آلدهید (یا ترکیب دیگر) که با واکنشگر گرینیارد وارد واکنش می‌شود نباید شامل گروههایی دیگر باشد که در مقابل واکنشگر گرینیارد فعالند. به عنوان مثال یک واکنشگر گرینیارد قبل از آن که به گروه کربونیل افزوده شود، تجزیه می‌گردد:



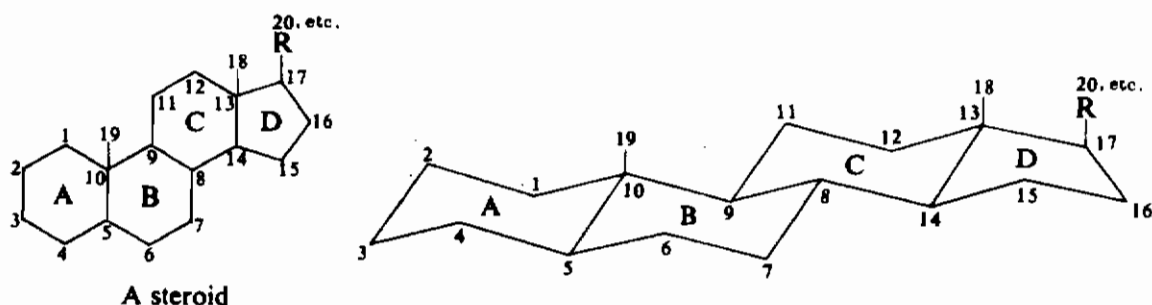
این محدودیتها به نظر می‌رسد که جدی باشند و در واقع هستند. بهر حال تعداد مجموعه‌های قابل قبول به اندازه کافی زیاد هست تا واکنشگر گرینیارد یکی از با ارزشترین روش‌های سنتزی برای ما باشد. نوع ملاحظاتی که در مورد این واکنش تشریح شد باید برای هر سنتز آلی در نظر گرفته شود؛ ما نباید توجه خود را صرفاً به گروهی که مورد علاقه ما هستند محدود کنیم بلکه باید نظری نیز به مداخلات احتمالی گروههای عاملی دیگر داشته باشیم.

Steroids

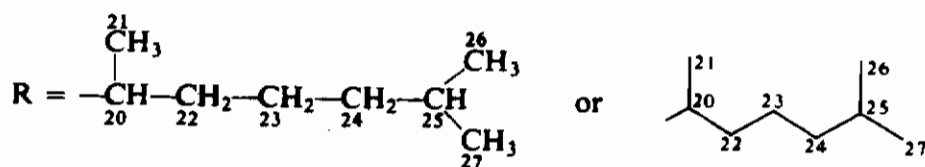
۱۷ - ۱۰ استروئیدها

کلسترول (صفحه ۶۵۵) که به عنوان ماده رسوب کننده در دیواره شریانها و ماده اصلی سنگ مثانه شناخته شده است، نوعی الکل به نام استرول است. استرولها به نوبه خود

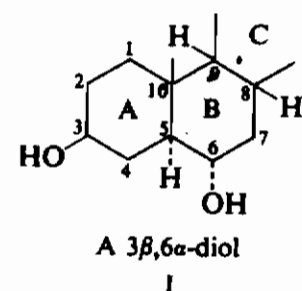
به طبقه‌ای از ترکیبات موسوم به استروئیدها تعلق دارند. فرمول عمومی این ترکیبات به‌قرار زیر است:



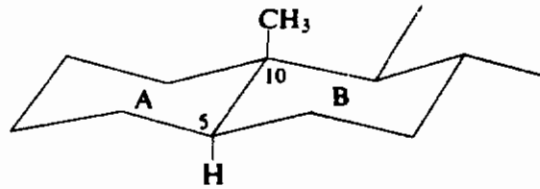
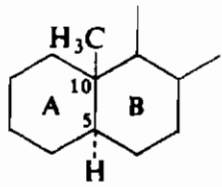
حلقه‌ها (عموماً) آلیفاتیک هستند. خط‌های عمودی متصل به مواضع ۱۰ و ۱۳ نشان‌دهنده متیل‌های زاویه‌دار هستند. به‌عنوان مثال در کلسترول به‌قرار زیر است.



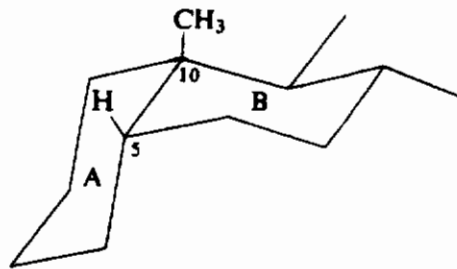
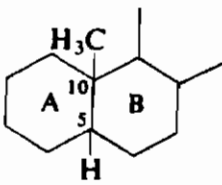
استروئید شیمی به‌وسیله خط‌های توپر (پیوندهای بتا از سطح کاغذ خارج می‌شوند) خط‌های منقطع (پیوندهای آلفا به‌پشت صفحه کاغذ متمایلند) نشان داده می‌شود.



از این رو در I، -OH، -H، در مواضع ۵ و ۶ نسبت بهم سیس هستند ولیکن نسبت به 3-OH و متیل زاویه‌دار در موضع ۱۰ ترانس می‌باشند. ذوب حلقه‌ها بیکدیگر می‌تواند سیس یا ترانس باشد، لذا پیچیدگی‌های استروئیدی را افزایش می‌دهد. نهایتاً در هر سیستم حلقوی صلب مانند این سیستم، اثرات کنفورماسیونی مشخص شده و اغلب دوره واکنش را کاملاً کنترل می‌کنند.

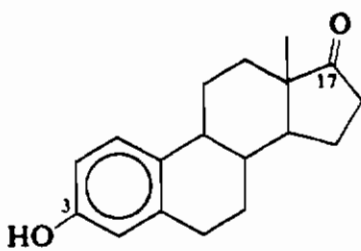


trans-Fusion

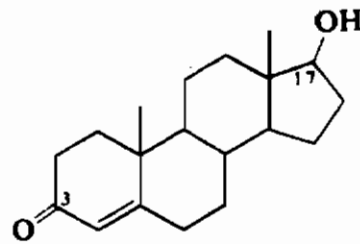


cis-Fusion

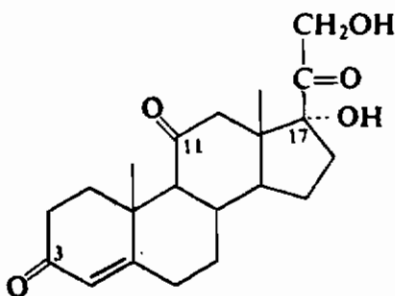
استرئوئیدها شامل هورمونهای جنسی، هورمونهای قشر غده فوق کلیوی (کورتزون یکی از آنها است)، گلیکوزیدهای قلبی و اسیدهای صفراوی هستند. به علت اهمیت بیولوژیکی و بدون شک به علت پیچیدگی تحسین برانگیز شیمیایی شان، مطالعه استرئوئیدها امروزه یکی از فعالترین بخشهای تحقیقات شیمیایی آلی است.



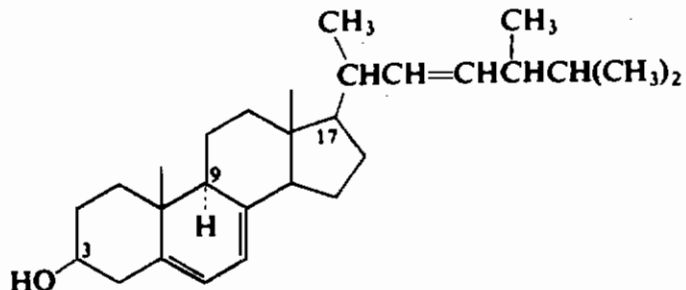
Estrone
An *estrogen*, or
female sex hormone



Testosterone
An *androgen*, or
male sex hormone



Cortisone
An *adrenocortical*
hormone



Ergosterol
A precursor of
Vitamin D

مسائل

۱- (a) با صرف نظر از ایزومرها ساختمانهای هشت ایزومر پنتیل الکل $C_5H_{11}OH$ را رسم نمائید (b) با استفاده از سیستم آیوپاک آنها را نامگذاری کنید (c) آنها را به صورت نوع اول، نوع دوم و نوع سوم مشخص کنید (d) کدامیک ایزوپنتیل الکل است؟ کدام n - پنتیل الکل می باشد؟ کدام پنتیل الکل نوع سوم است؟ (e) ساختمانهای یک الکل نوع اول، دوم و سوم با فرمول $C_6H_{13}OH$ را ارائه کنید (f) ساختمانهای یک الکل نوع اول، دوم، سوم و حلقوی با فرمول C_5H_9OH را ارائه دهید .

۲- بدون رجوع به جدول ترکیبات زیر را بر حسب کاهش در نقطه جوش مرتب نمایند .

(a) ۳ - هگزانول

(b) n - هگزان

(c) ۲ - متیل - ۲ - پنتانول

(d) n - اکتیل الکل

(e) n - هگزیل الکل

۳- به ابتدای هر فصل و ساختمانهای شامل موجود در آنها نگاه کرده ، بگوئید کدام خانواده ها از ترکیبات بحث شده در این کتاب می توانند (a) با ملکولهای نظیر خود ایجاد پیوند هیدروژنی نمایند؟ (b) با آب ایجاد پیوند هیدروژنی کنند .

۴- انتظار دارید کدام ترکیب دارای نقطه جوش بالاتر باشد؟ (پاسخهای خود را با جداول مناسب چک نمائید .)

(a) *p*-cresol ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) or anisole ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$)

(b) methyl acetate, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$, or propionic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

(c) propionic acid or *n*-pentyl alcohol.

۵- طرق سنتز احتمالی هشت ایزومر پنتیل الکل مساله (a) را به وسیله اکسی مرکو-راسیون-دمرکورا سیون و هیدروهوراسیون-اکسیداسیون، بنویسید. آلکن یا آلکنهای بی (اگر وجود دارند) که ممکن است باعث سنتز الکلها به شکل خالص شوند و طرق سنتزی که در هر حالت مورد استفاده قرار می گیرد را بنویسید .

۶- ساختمانهای واکنشگرهای گرینارد و سابستریتی (آلدهید، کتون یا اتیلن اکسید) که باعث ایجاد الکلها می شوند را بنویسید. چنانچه بیشتر از یک مجموعه از واکنشگرها

ممکن است، هر مجموعه را نشان دهید.

(a) تا (h) هر کدام از ایزومرهای پنتیل الکل مساله (a)

(i) ۱ - فنیل - ۱ - پروپانول

(j) ۲ - فنیل - ۲ - پروپانول

(h) ۱ - فنیل - ۲ - پروپانول

(l) ۳ - فنیل - ۱ - پروپانول

(m) ۱ - متیل سیکلو هگزانول

(n) سیکلو هگزیل کربینول (سیکلو هگزیل متانول)

(o) ۱ - سیکلو هگزیل اتانول

(p) ۲، ۴ - دی متیل - ۳ - پنتانول

(q) تری فنیل کربینول $(C_6H_5)_3COH$

۷ - برای بسیاری از اتانولهای استخلاف شده در موضع ۲، GCH_2CH_2OH ، کنفور -

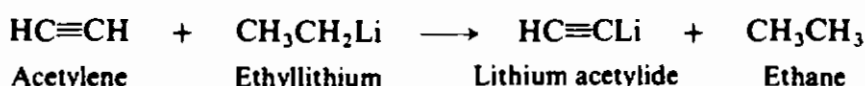
ماسیون گوش پایدارتر از آنتی است.



چگونه می‌توانید آنرا توجیه کنید؟

۸ - بعضی از واکنشگرهای گرینیارد یا آلیلیتیم را می‌توان از روشهایی غیر از

واکنش یک هالید آلی با فلز تهیه کرد. یک مثال مهم



این تهیه چه نوع واکنش اساسی را نشان می‌دهد؟ چه خصوصیتی از دو هیدروکربن

استیلن و اتان روشن می‌شود؟

۹ - (a) همان طور که در بخش ۹-۱۰ نشان داده شد، کلاسترول از طریق هیدراسیون

سین به وسیله هیدروپوراسیون - اکسیداسیون به کلستان- β ، ۳، ۶ - دی اول تبدیل شد.

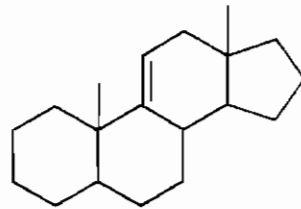
چه محصولی استرئو ایزومری ممکن است همچنین از هیدراسیون سین حاصل می‌شود؟ در واقع

واکنش مخلوطی از ۷۸% (کلستان- β ، ۳، ۶ - دی ال و فقط مقدار کمی از استرئو ایزومر آنرا

ایجاد می‌کند. فکر می‌کنید که چه عاملی مسئول این استرئوانتخابی بودن باشد؟ (راهنمایی

بخش ۱۷-۱۰ را ببینید) (b) هیدروپوراسیون اندروست-۹ (۱۱) - ان ۹۰% از یک استرئو

ایزومر منفرد را ایجاد می‌کند. انتظار دارید این محصول چه باشد؟



Androst-9(11)-ene

۱۰- (a) با استفاده از مدل و سپس ترسیم فرمولها، کنفورماسیونهای صندلی ممکن برای

سیس-۳،۱-سیکلو هگزان دی اول را نشان دهید. (b) بر اساس فقط برهم کنش-۳،۱-انتظار دارید که کدام کنفورماسیون پایدارتر باشد؟ (c) شاهد مادون قرمز نشان دهنده وجود پیوند هیدروژنی داخل مولکولی در سیس-۳،۱-سیکلو هگزان دی ال است. چگونه طیف، مادون قرمز این مطلب را نشان می دهد؟ کدام کنفورماسیون در (a) به وسیله این شاهد نشان داده می شود؟ منبع پایداری آن چیست؟

۱۱- طیف مادون قرمز استرئو ایزومر ۲۶۵-دی-ترسیو-بوتیل-۴،۱-سیکلو هگزان

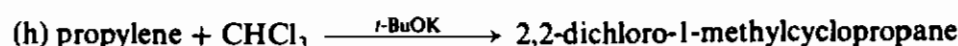
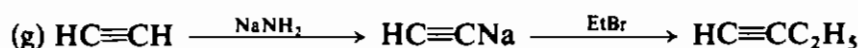
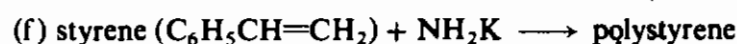
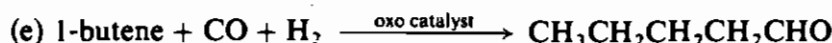
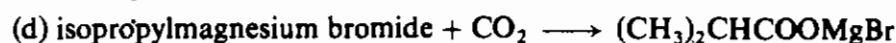
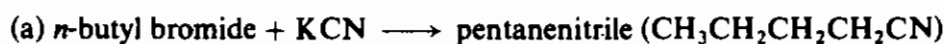
دی اول که در آن همه چهار استخلاف نسبت بهم سیس هستند، وجود یک پیوند هیدروژنی داخل مولکولی را نشان می دهد. به صورت چه کنفورماسیونی این مولکول وجود دارد؟ (راهنمایی: از مدل استفاده کنید).

۱۲- پیوند کربن-فلز در n - پروپیل لیتیم از پیوند در n - پروپیل منیزیم

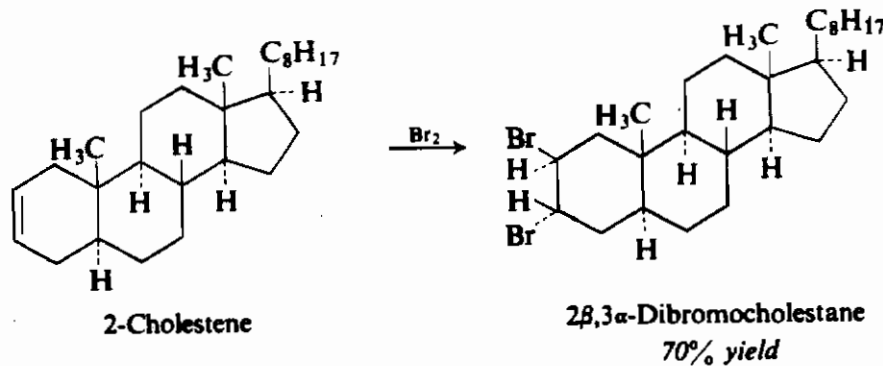
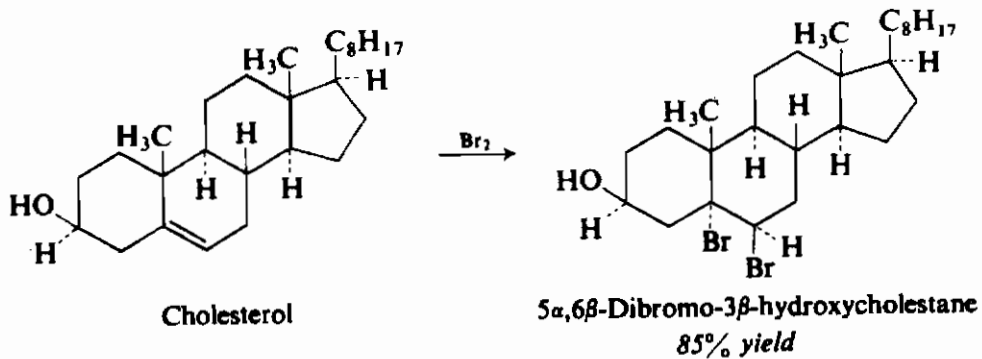
برومید قطبی تر است، ولیکن هنوز لزوماً کثووالانسی می باشد. مطالعات طیف سنجی آیلل لیتیم نشان می دهد که دارای چهار هیدروژن هم ارز است. این مورد در باره ساختمان مولکول چه پیشنهادی می کند؟ چگونه آنرا توجیه می کنید؟

۱۳- در هر کدام از مثالهای زیر برای ایجاد پیوند کربن-کربن مراحل که در طی آنها

پیوند ایجاد می شود (وقتی که می توانید) را نشان دهید. کربن نوکلئوفیلی و الکتروفیلی را مشخص کنید.



۱۴- (a) دو محصول دی آسترغومری که می توانند از افزایش - آنتی بوم به کلسترول ایجاد شوند ، چیستند ؟ به ۲- کلستن ؟ (b) در واقع یک محصول در هر حالت همان طور که نشان داده شده است بطور غالب ایجاد می گردد .



استرغوشیمی مشاهده شده را چگونه توجیه می کنید ؟ (پایداری نسبی دی آسترغومرها اهمیت چندانی ندارد .) (راهنمایی : به دقت احتمالات استرغوشیمیایی در هر مرحله از مکانیسم را مورد بررسی قرار دهید .)

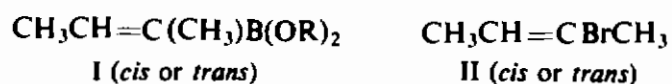
۱۵ هنگامی که (E) - ۳- متیل- ۲- پنتن با CO و H₂ در حضور RhH(CO)(PPh₃)₃ وارد واکنش شود ، ترئو- ۲، ۳- دی متیل - ۱- پنتانول راسمیک (به میزان ۹۵%) ایجاد می شود . استرغوشیمی این واکنش چیست چگونه آنرا توجیه می کنید ؟

۱۶ - بورات استرهای بی از نوع نشان داده شده در اثر واکنش با واکنشگرهای مختلف (به عنوان مثال و آب) ، به آلکن تبدیل می شوند .



استرهای سیس و ترانس (I) ساخته شده و کنفیگوراسیونهای آنها به وسیله NMR معین گردیده است . هواستر با برم وارد واکنش شده و دی برومید حاصل با آب وارد واکنش شده و سیس

I فقط ترکیب ترانس - II و ترانس - I فقط ترکیب سیس - II را به عنوان محصول نهایی به دست داد .



با استفاده از مطالبی که در باره افزایش برم به الکنها می دانید در باره استرئوشیمی این واکنش حذف ، چه نتیجه گیری می کنید ؟ محتمل ترین مکانیسم برای حذف ، شامل نقش بازی شده به وسیله آب را ، نشان دهید .

الکها II . واکنشها

Chemistry of the —OH group

۱-۱ شیمی گروه —OH

خواص شیمیایی یک الکل، ROH، توسط گروه عاملی آن، —OH، گروه هیدروکسیل تعیین می‌شود. هنگامی که ما شیمی الکلها را آموختیم، اطلاعات بیشتری در باره شیمی گروه هیدروکسیل در هر ترکیبی که باشد بدست می‌آوریم، حداقل خواهیم دانست که باید چه انتظاری از هیدروکسی هالیدها، هیدروکسی اسیدها، هیدروکسی آلدهیدها و غیره داشته باشیم.

واکنشهای یک الکل می‌تواند شامل شکسته شدن، هریک از دو پیوند باشد: پیوند C—OH یا حذف گروه —OH، یا O—H با حذف H—، هریک از این واکنشها می‌تواند شامل یک جایگزینی باشد، که در آن یک گروه جای OH— یا H— را می‌گیرد، یا حذفی باشد؛ که طی آن یک پیوند دوگانه شکل می‌گیرد.

تاکنون با برخی از خواص شیمیایی الکلها نظیر: قدرت اسیدی و قدرت بازی آنها قدرت نوکلئوفیلی و همچنین تبدیل آنها به ترکیبات گوناگونی مانند الکیل هالیدها و سولفوناتها، اترها و الکنها آشنا شدیم. مشاهده کردیم چگونه گروه —OH یا مستقیماً و یا اغلب از طریق یک الکیل هالید یا سولفونات می‌تواند توسط گروههای دیگر جا به جا بشود یا حذف شده و ایجاد یک پیوند دوگانه کربن—کربن را بنماید. در این فصل ما آن شیمی آشنا را مرور خواهیم کرد و به تعدادی از واکنشها به طور عمیق تری نظری خواهیم افکند.

همچنین مطالعه مقدار زیادی از شیمی نوین را ادامه خواهیم داد. به‌نمای کاملاً متفاوتی از شیمی الکلها، مانند تبدیلشان به ترکیبات اکسیژن‌داری که دارای حالات اکسیداسیون بالاتر هستند مثل، آلدهیدها، کتونها و کربوکسیلیک اسیدها نظری خواهیم انداخت. با ادغام

شیمی این فصل با فصل قبل میتوانیم دستیابی مان را به سنتزهای آلی وسعت دهیم . بالاخره با توجه به واکنشهای الکلها به عنوان مدلهایی مناسب ، مطالعه دوسر فصل جدید را ، کسه قطعا" برای درک شیمی آلی اساسی هستند شروع می کنیم : اثرات گروه مجاور و مفهــــــــوم لیگاندها و سطحهای هتروتوپیک .

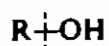
Reactions

۱۱-۲ واکنشها

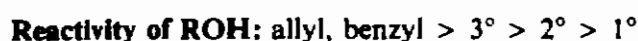
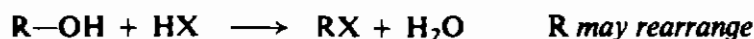
تعدادی از واکنشهای مهم الکلها در زیر فهرست شده و در بخشهای بعدی مورد بحث قرار خواهند گرفت .

REACTIONS OF ALCOHOLS

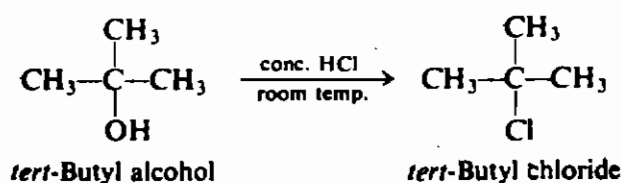
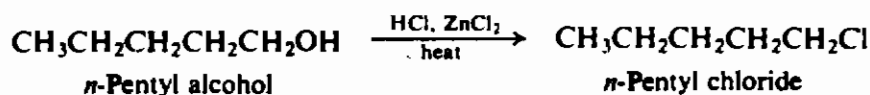
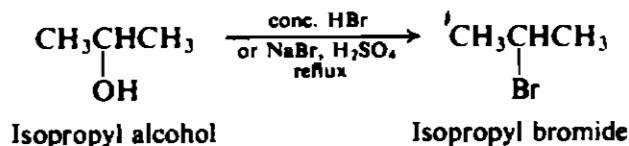
C-OH BOND CLEAVAGE



1. Reaction with hydrogen halides. Discussed in Secs. 6.32 and 11.3.

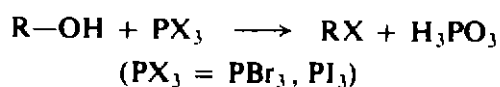


Examples:

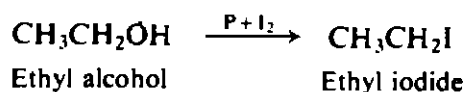
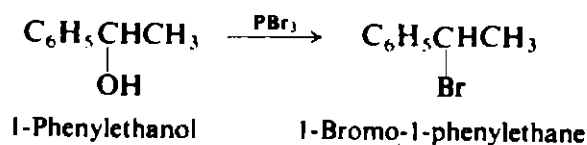
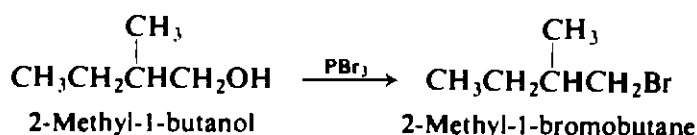


CONT.

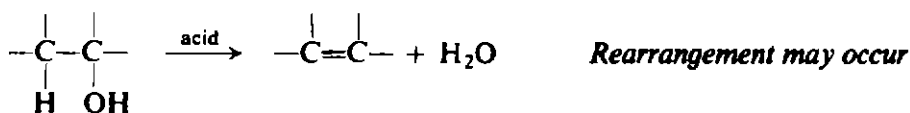
2. Reaction with phosphorus trihalides. Discussed in Sec. 11.13.



Examples:

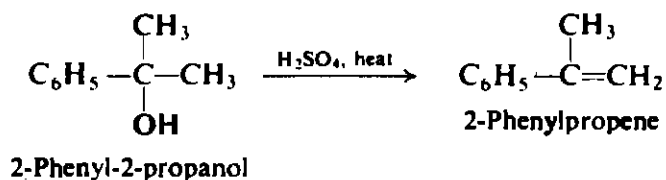
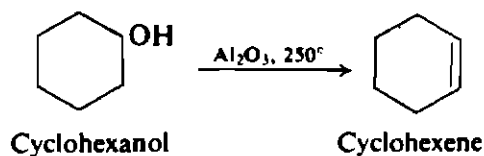
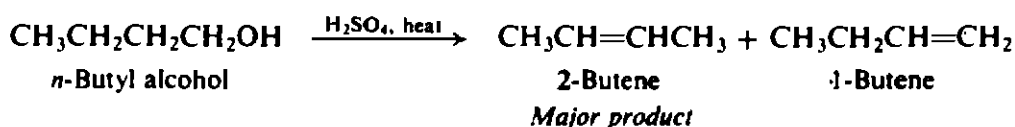


3. Dehydration. Discussed in Secs. 7.28 and 11.3.



Reactivity of ROH: 3° > 2° > 1°

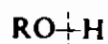
Examples:



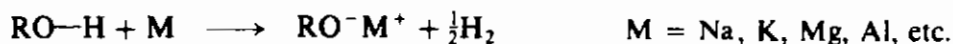
CONT.

CONT.

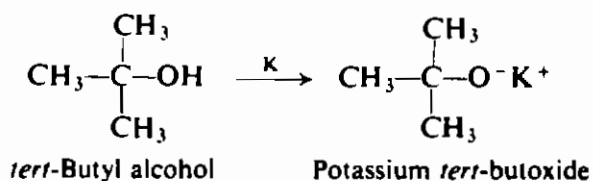
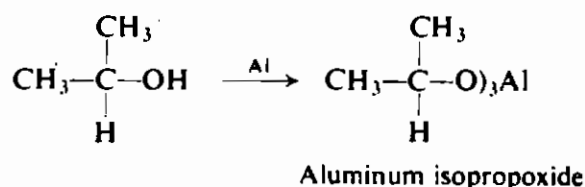
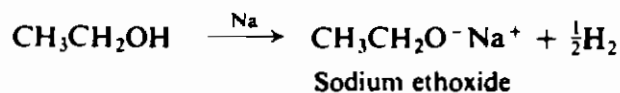
O-H BOND CLEAVAGE



4. **Reaction as acids: reaction with active metals.** Discussed in Sec. 11.7.

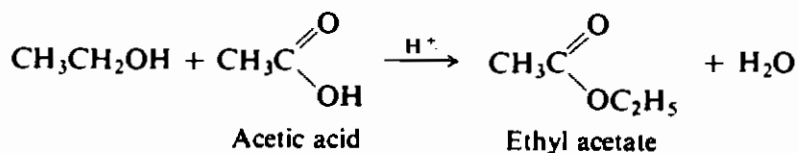
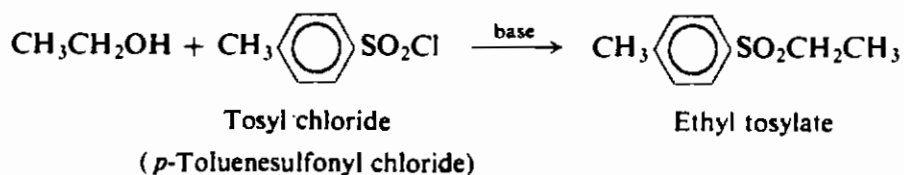


Examples:



5. **Ester formation.** Discussed in Secs. 11.8 and 19.16.

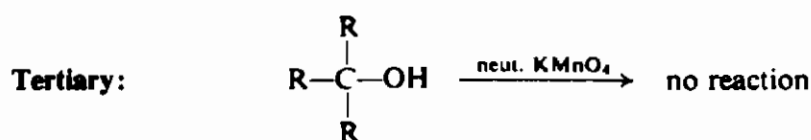
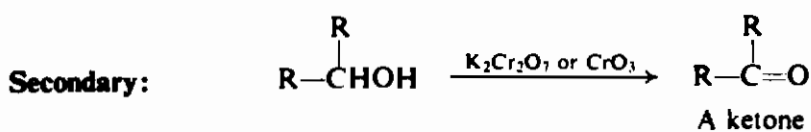
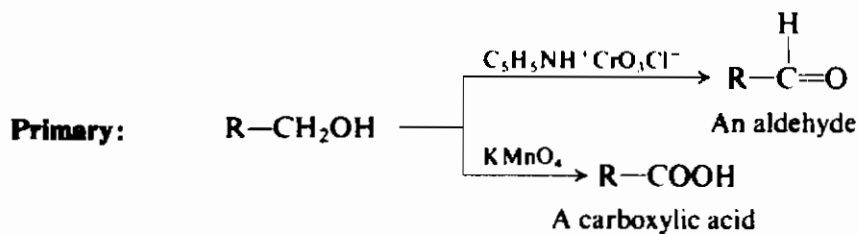
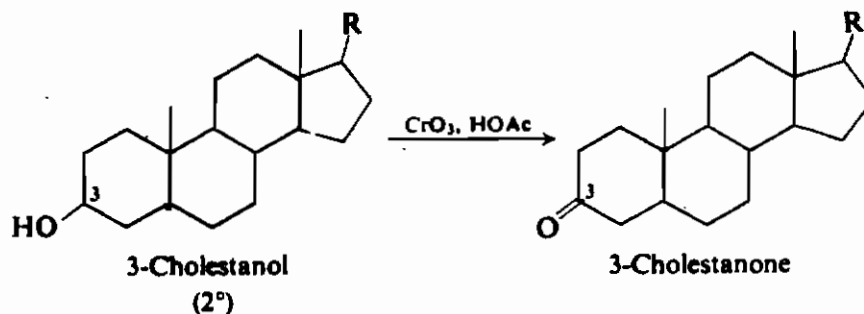
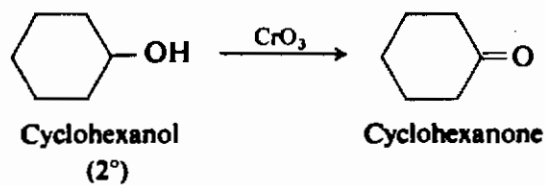
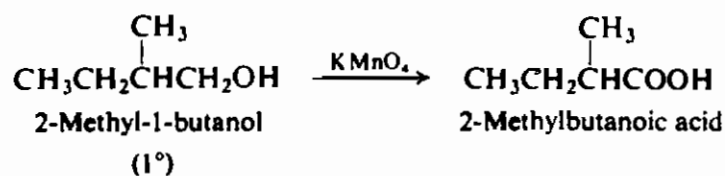
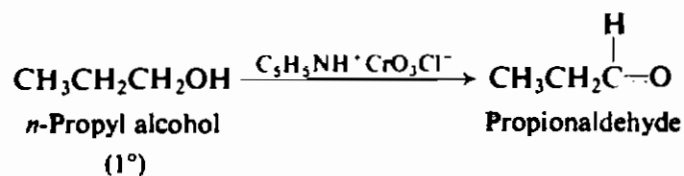
Examples:



6. **Oxidation.** Discussed in Sec. 11.9.

CONT.

CONT.

*Examples:*

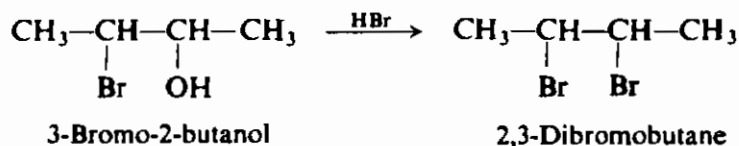
ضعیف بایستی به یک گروه ترک کننده^۱ خوب تبدیل شود. آسانترین روش برای به انجام رساندن این امر از طریق پروتونه کردن است. اما لزوم یک محیط اسیدی برای پروتونه کردن ما را شدیداً در انتخاب نوکلئوفیلها یا بازها محدود می کند؛ هر واکنشگر محسوساً "بازی، به سرعت اسید را خنثی خواهد کرد. فقط در حضور یک نوکلئوفیل ضعیف یا یک باز ضعیف واکنش تفایلی به پیروی از یک مکانیسم یک مولکولی از طریق کربوکاتیونها دارد و از این رو واکنش بانوآرائی همراه است. بطوری که در بخش ۸-۱۱ بحث خواهیم نمود، راه دیگری که مطلوبتر از پروتونه شدن است، ولی دارای مزیت های مهم است، برای تبدیل OH-به یک گروه ترک کننده خوب وجود دارد.

حال اجازه دهید به یک مثال از جایگزینی کاتالیز شده با اسید در یک الکل نظری بیندازیم مثالی بسیار خاص که خط سیر شیمی آلی را دگرگونی بخشید.

۴-۱۱ اثرات گروه مجاور: کشف، استرئوشیمی

Neighboring group effects: the discovery. Stereochemistry

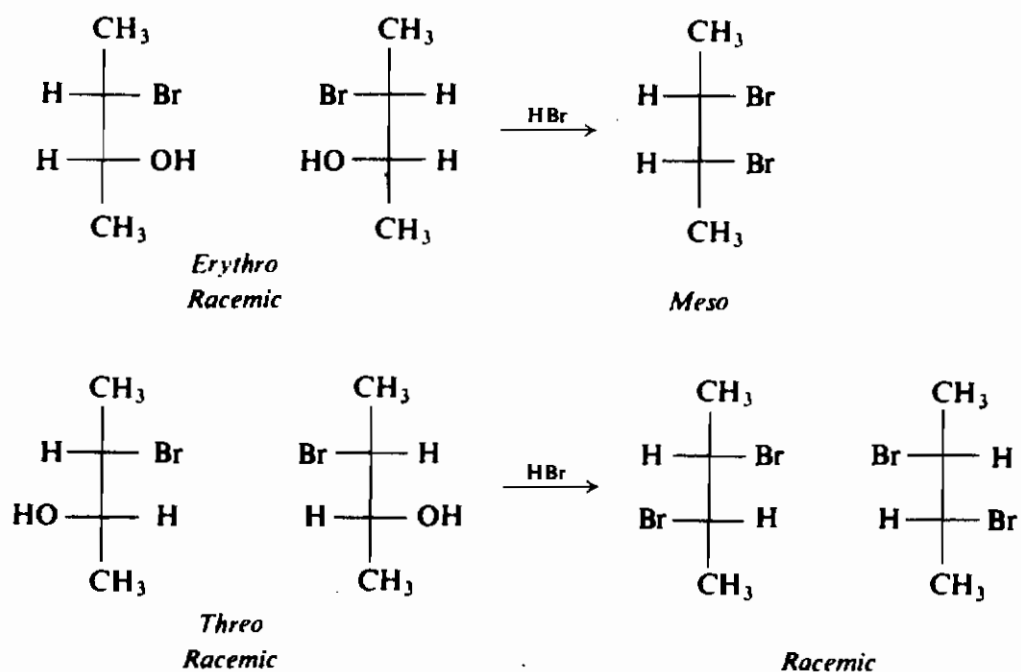
وقتی که هیدروبرومیک اسید غلیظ بر برومیدرین-۳-برمو-۲-بوتانول اشسر داده شود آنرا به ۲،۳-دی بروموتان تبدیل می کند. این واکنش شامل هیچ چیز غیر معمول نیست بلکه فقط یک حمله نوکلئوفیلی ساده (S_N1 یا S_N2) توسط یون برومید به الکل پروتونه شده است (بخش ۳۲-۶). در سال ۱۹۳۹ ساؤل و اینشتاین^۱ (صفحه ۳۵۴) و هوارد جی لوکاس^۲ (انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا) استرئوشیمی این واکنش را توصیف کردند و با این عمل بآسی را برای مطالعه مفهومی کاملاً جدید در شیمی آلی به نام اثر گروه مجاور گشودند.



ابتدا وینشتاین و لوکاس دریافتند (شکل ۱-۱۱) که اریتروبروموهیدرین (راسمیک) فقط دی برومید مزو و ترئو بروموهیدرین (راسمیک)، تنها دی برومید راسمیک را نتیجه می دهد. ظاهراً این واکنش با حفظ کامل کنفیگوراسیون - غیر معقول برای جایگزینی نوکلئوفیلی - انجام می شود. اما چیزی غیر معمول تر در پیش است.

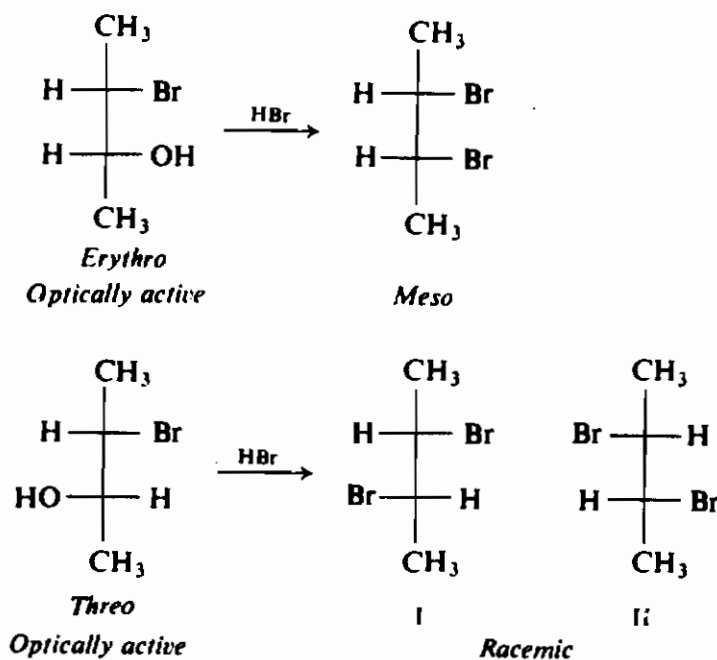
۱- Saul Winstein

۲- Howard J. Lucas



شکل ۱-۱ تبدیل ۳-برومو-۲-هیدروکسی بوتانولهای راسمیک به ۲،۳-دی مزومر بوتانها

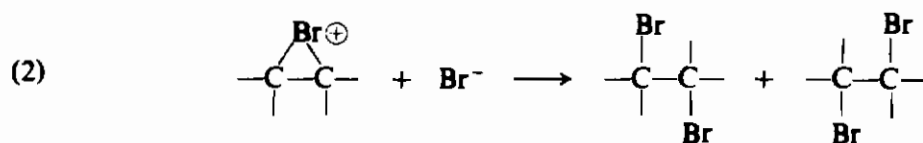
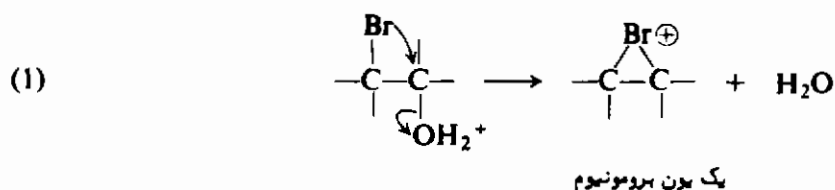
آنها دوباره واکنشی مشابه را انجام دادند اما این بار از مواد اولیه فعال نوری استفاده کردند (شکل ۱-۲). آنها از اریترو بروموهیدرین با فعالیت نوری محصول غیرفعال نوری، دی برومید مزو را به دست آوردند. ولسی ترئو بروموهیدرین فعال نوری همواره محصول غیرفعال نوری دی برومید راسمیک را نتیجه داد.



شکل ۱-۲ تبدیل ۳-برومو-۲-هیدروکسی بوتانهای فعال نوری به ۲،۳-دی بروموبوتانها

در یکی از محصولات (I) از ترئوپروموهیدرین ، کنفیگوراسیون حفظ شده است ، لکن در محصول دیگر (II) وارونگی نه تنها در کربنی که گروه هیدروکسیل را نگه داشته بلکه در کربنی که برم را در بردارد مشهود است، کربنی که ظاهراً " هرگز نمی‌تواند درگیر درواکنش شود . چگونه می‌توان این حقیقت را بیان کرد که نیمی از ملکول‌ها دقیقاً" با حفظ کامل ونیمه دیگر با این وارونگی مضاعف عجیب واکنش دهند ؟

وینشتاین و لوکاس این حقایق را به صورت زیر تفسیر نمودند . در مرحله (۱) برومو-هیدرین پروتونه شده یک ملکول آب از دست داده ، تا نه یک کربوکاتیون باره بلکه یک یون برومونیم پل‌دار ایجاد کند . در مرحله (۲) یون برومید این یون برومونیم را مورد حمله

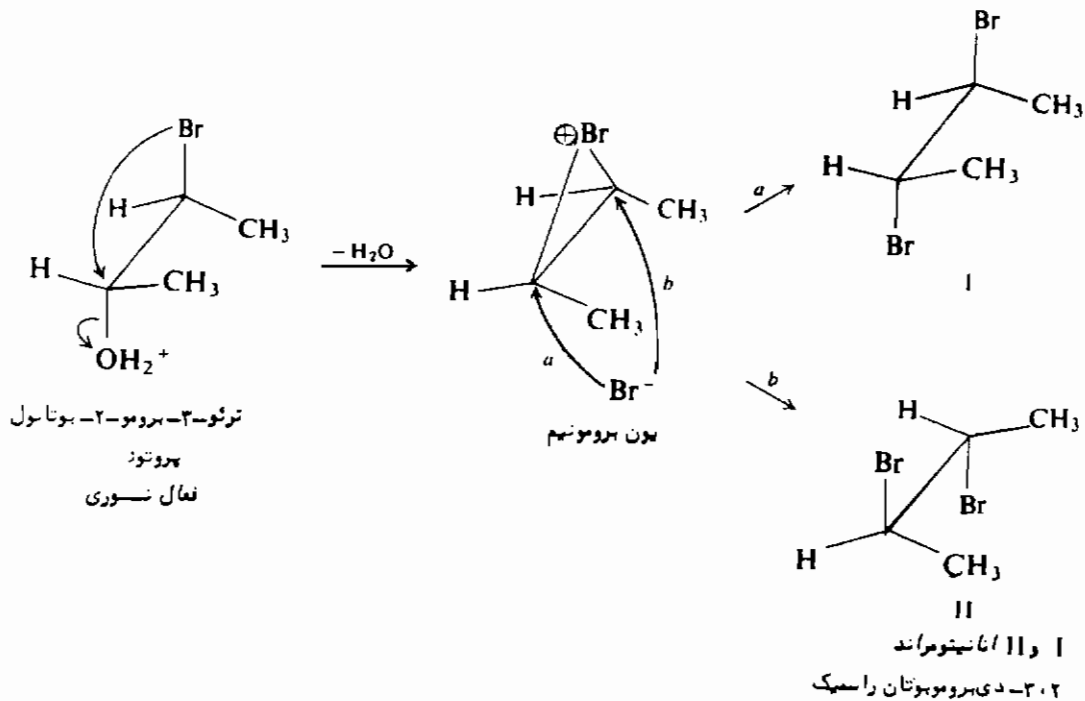


قرار می‌دهد تا دی برومید ایجاد کند . اما این می‌تواند به یون برومونیم در هریک از دو اتم کربن حمله کند ؛ حمله به یکی محصولی با حفظ هر دو مرکز کایرال و به دیگری محصولی با وارونه شدن هر دو مرکز را می‌دهد . شکل ۱-۳ و ۱-۱ واکنش ترئوپروموهیدرین فعال نوری را نشان می‌دهد .

یون برومونیم دارای ساختمانی مشابه با آنچه که دو سال پیشتر توسط رابرتس^۱ و کیمبال^۲ (بخش ۱۸-۸) به عنوان یک واسطه در افزایش برم به آلکن‌ها پیش‌بینی شده بود ، می‌باشد . اینجا به روشی متفاوت شکل گرفته اما واکنش آن و همچنین محصول نهائی یکسان هستند . واکنش شامل دو جایگزینی نوکلئوفیلی متوالی است . در ابتدا نوکلئوفیل ، برم مجاور است ؛ در مرحله دوم یون برومید در خارج ملکول است . هر دو جایگزینی شبیه به $\text{S}_{\text{N}}2$ هستند به این معنی که فرآیندهای یک مرحله‌ای اتصال نوکلئوفیل و از دست دادن گروه ترک‌کننده در حالت گذرای یکسانی اتفاق می‌افتد . این حالت با استرئوویژگی کامل سازگار است ؛ ممکن

است انتظار داشت که یک کربوکاتیون بازچه در مرحله (۱) و یا در (۲) منجر به تشکیـل مخلوطی از دی‌استرئومرها گردد .

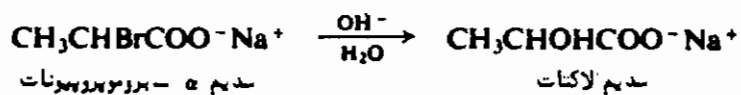
(بطوری که خواهیم دید ، برم مجاور می‌تواند از استرئوشیمی یکچنین واکنشی موثرتر واقع شود .)



شکل ۳-۱۱ تبدیل ترئو-۳-برومو-۲-بوتانول فعال نوری به ۳، ۲-دی‌بروموبوتان راسمیک از طریق یون برومونیم حلقوی - حمله به جهت‌های مخالف بطور مساوی انجام گرفته و مقادیر مساوی از انانتیومرها ایجاد می‌گردد .

مسأله ۱-۱۱ ساختمانهای نظیر شکل ۳-۱۱ را رسم کرده و مسیر استرئوشیمیایی واکنش اریترئو-۳-برومو-۲-بوتانول فعال نوری را با هیدروژن برومید نشان دهید .

مسأله ۲-۱۱ در حقیقت باهی که توسط وینشتاین و لوکاس باز شد قبلاً "جهت‌گشودن آن‌تلاش شده بود . در سال ۱۹۳۷ اینگلد (صفحه ۲۹۴) و همکارانش گزارش کردند که بر خلاف اسید خنثی یا استرش ، سدیم - α -بروموپروپیونات با حفظ کنفیگوراسیون هیدزولیز می‌شود .

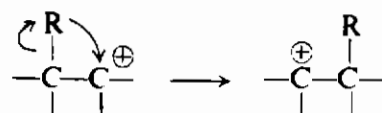


تفسیری محتمل برای این یافته‌ها ارائه دهید .

۵ - اثرات گرود مجاور: حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی

Neighboring group effects: intramolecular nucleophilic attack

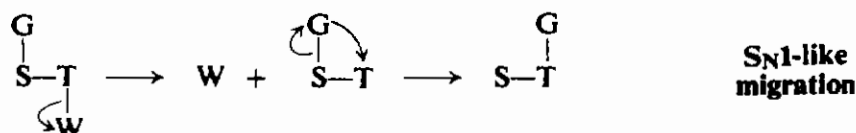
اجازه دهید ببینیم اثرات گروه همسایه شامل چه چیزهایی است. فرآیند اصلی مربوط به آن همان فرآیندی است که ما قبلاً "مقداری از وقتمان را در مورد آن صرف کردیم یعنی: نوآرایی کربوکاتیونها. بنابراین اجازه دهید با نظری دیگر بر نوآرایی بحثمان را شروع کنیم. می دانیم کربوکاتیونها می توانند از طریق مهاجرت یک گروه آلی یا یک اتم هیدروژن با زوج الکترونهاش به کربن با کمبود الکترون متحمل نوآرایی شوند.

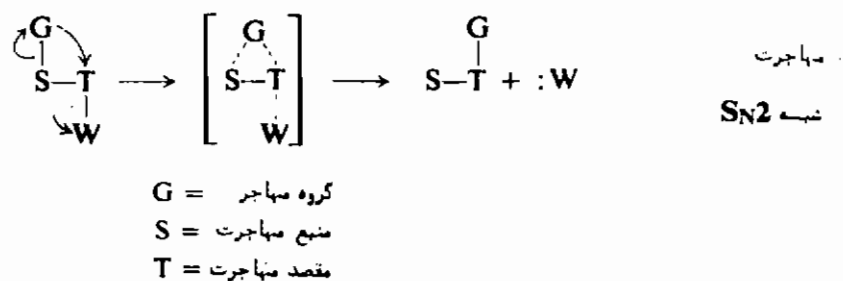


در حقیقت هنگامی که کربوکاتیونها در ابتدا به عنوان واسطه های فعال در نظر گرفته شدند (بخش ۲۰-۶) نوع خاصی از نوآرایی نشان داده شد. یک چنین نوآراییهایی بهترین سر نخ را در این مورد که ما با واکنش یک کربوکاتیون سروکار داریم به دست می دهند.

نیروی جلو برنده ای که در پشت سر تمام واکنش های کربوکاتیونها وجود دارد، لزوم فراهم کردن الکترون برای کربن با کمبود الکترون است. وقتی که یک کربن با کمبود الکترونی بوجود آمد، گروه مجاور می تواند برای جبران این کمبود کمک کند. البته گروه مجاور می تواند در جای خود باقیمانده و از طریق فضا و یا چهارچوب مولکولی، به وسیله القاء یا رزونانس الکترون آزاد کند، و یا - این چیزی است که ما اینجا با آن سروکار داریم - می تواند الکترونها را دقیقاً "به محلی حمل کند که به آنها احتیاج است.

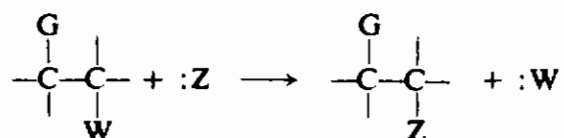
یک کربن با کمبود الکترونی معمولاً از عزیمت یک گروه ترک کننده که الکترونها پیوند را با خود می برد، به وجود می آید. البته گروه مهاجرت کننده یک نوکلئوفیل است و بنابراین این نوآرایی از این قبیل، از نوع جایگزینی نوکلئوفیلی درون مولکولی است. حال، همانطور که مشاهده کردیم جانشینی نوکلئوفیلی می تواند به دو صورت S_N1 و S_N2 باشد. برای یک نوآرایی، دقیقاً همین امکانات وجود دارد. همانطور که قبلاً در مورد نوآرایی توضیح دادیم این واکنش شبیه S_N1 است و گروه مهاجرت کننده تا عزیمت گروه ترک کننده منتظر می ماند.



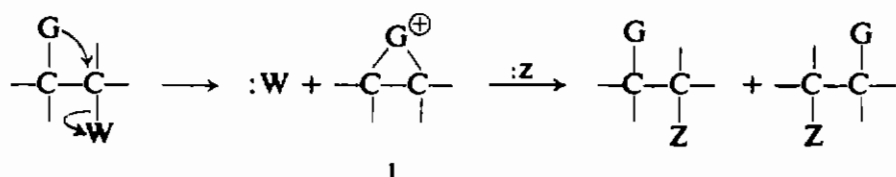


ولی می‌تواند شبیه $\text{S}_{\text{N}}2$ باشد، یعنی گروه مجاور به خارج کردن گروه ترک‌کننده، در یک واکنش یک مرحله‌ای کمک کند. این موضوع زمان شکسته شدن و ایجاد پیوند - که در همه واکنش‌ها وجود دارد - یکی از مسائل اصلی در مطالعه نوآرایی است. وقتی که گروه مهاجر به دفع گروه ترک‌کننده کمک می‌کند به آن کمک گروه مجاور^۱ گفته می‌شود.

حال در یک نوآرایی، یک گروه مجاور الکترون‌ها را به‌اتم با کمبود الکترون حمل کرده و سپس همانجا می‌ماند. ولی بعضی اوقات اتفاق می‌افتد که یک گروه الکترون‌ها را می‌آورد و بعد به جای اولش باز می‌گردد. این همان چیزی است که به آن اثرات گروه مجاور گفته می‌شود. اعمال اثرات درون مولکولی روی یک واکنش از طریق شرکت مستقیم - یعنی از طریق جابجایی به‌اندازه طول پیوند - گروهی که در نزدیکی مرکز واکنش قرار دارد انجام می‌گیرد. اثرات گروه مجاور مستلزم همان فرآیند اصلی در نوآرایی است. در حقیقت در بسیاری از موارد نوآرایی وجود دارد، ولی پنهان است. چیزی که ما در ظاهر می‌بینیم ممکن است این باشد.



ولی چیزی که در حقیقت اتفاق می‌افتد ممکن است به صورت زیر نمایش داده شود.



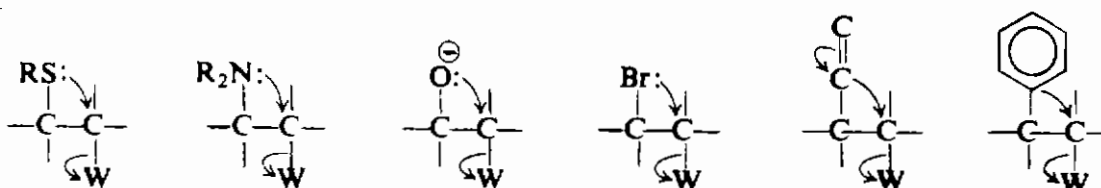
۱ - anchimeric assistance

گروه مجاور به عنوان یک نوکلئوفیل داخلی عمل کرده و به کربن در مرکز واکنش حمله می‌کند ، گروه ترک‌کننده خارج شده و یک واسطه پل مانند (I) که معمولاً " یک کاتیون است ، تشکیل می‌گردد . این واسطه تحت اثر حمله یک نوکلئوفیل خارجی برای ایجاد محصول قرار می‌گیرد . استرئوشیمی کلی واکنش از طریق تشکیل یون پل مانند ، و از طریقی که واکنش می‌دهد ، تعیین می‌شود و نوعاً با استرئوشیمی مشاهده شده برای حمله ساده توسط یک نوکلئوفیل خارجی تفاوت دارد .

در نوآرایی ۳-برومو-۲-بوتانول ما یک مثال خاص از این استرئوشیمی " غیرعادی " را مشاهده کردیم . در آنجا فرآیند اصلی مانند یک نوآرایی بود ، یعنی : حمله نوکلئوفیلی (۲۱۱) درون مولکولی . در حقیقت ، نوآرایی در آنجا اتفاق می‌افتد ، در نیمه راه تشکیل مولکول ، برم از یک کربن به کربن بعدی مهاجرت می‌نماید .

ولی چیزی علاوه بر استرئوشیمی در اینجا مورد بحث است . اگر یک گروه مجاور کمک به خارج کردن گروه ترک‌کننده کند - یعنی گروه مجاور کمک دهد - ممکن است باعث ازدیاد سرعت واکنش گردد (بعضی اوقات به شدت) . پس شرکت گروه مجاور اغلب به وسیله نوع خاصی استرئوشیمی ، یا به وسیله یک سرعت زیاد غیرعادی واکنش و اغلب به وسیله هر دو آشکار می‌گردد .

اگر بنا باشد که یک گروه مجاور یک کاتیون پل مانند تشکیل دهد ، باید الکترونیایی برای تشکیل پیوند اضافی داشته باشد . این الکترونها ممکن است زوجهای غیرپیوندی روی اتمهایی مانند گوگرد ، نیتروژن ، اکسیژن و یا برم ، الکترونیایی پی یک پیوند دوگانه یا حلقه آروماتیک ، و یا حتی در بعضی موارد الکترونیایی سیگما باشد .



یک گروه مجاور ، در اعمال حمله نوکلئوفیلی اش با مولکولهای خارجی که اغلب ذاتاً " نوکلئوفیلهای بسیار قویتری هستند رقابت می‌کند . مع ذلک شواهد به روشنی نشان می‌دهند که گروه مجاور - به خاطر قدرت نوکلئوفیلی اش - یک مزیت بزرگ نسبت به این نوکلئوفیلهای خارجی دارد . چرا این چنین است ؟ جواب تقریباً " ساده است : زیرا در آنجا حضور دارد . گروه مجاور آنجاست و در همان مولکول در محل مناسب برای حمله قرار دارد . گروه مجاور نباید منتظر بماند تا این که در مسیرش با ساهستریت برخورد کند ؛ با گروه مجاور " غلظت

موثرش " به میزان وسیعی زیاد است . وقتی در یک حالت گذرا قرار گرفت لازم نیست تا آزادی حرکت (آنتروپی انتقالی) خود را که ارزش زیادی دارد از دست بدهد . بین آن و مرکز واکنش مولکولهای حلالی که به طور محکمی چسبیده باشند وجود ندارند تا حین انجام واکنش حتماً از آنجا خارج شوند . در نهایت ، بازسازی الکترونی - تغییر در همپوشانی - که همراه با واکنش است بدون شک در این سیستم حلقوی راحت تر انجام می پذیرد .

این نوع اثر گروه مجاور را که ما اینجا شرح دادیم یک بیان واحد از یکی از قویترین عواملی است که مسیر واکنشهای آلی و یا جایگیری نسبی اتمهای واکنش دهنده را نسبت به هم تحت تأثیر قرار می دهد . واکنش بدین صورت انجام می شود زیرا این اتمها در نزدیکی یکدیگر درست در محل های صحیح قرار گرفته اند .

ما قبلاً" بعضی از نتایج جالب کاتالیز به وسیله کمپلکسهای عناصر واسطه را دیدیم : در هیدروژناسیون همگن (بخشهای ۵-۸ تا ۷-۸) ، پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا (بخش ۳۶-۹) و فرآیند اکسو (بخش ۴-۱۰) . واکنش در آنجا شامل افزایش بود ، که با جایگزینی نوکلئوفیلی که در اینجا مورد بحث است فرق می کند ؛ عنصر مرکزی نگهدارنده اتمهای واکنش دهنده به جای کربن ، یک فلز واسطه بود . ولی عامل کار یعنی مجاورت گروههای واکنش دهنده ، واقعاً" یکی بود .

آنزیمها ، اثرات حیاتی خود را به وسیله تسریع واکنشهای درگیر در فرآیندهای حیاتی به طور شدید و خاص ، اعمال می کنند . آنها این عمل را از طریق نزدیک آوردن سبستریت و واکنشگر و نگاه داشتن آنها در مواضع صحیح برای انجام واکنش با یکدیگر ، انجام می دهند . در حالی که آنها توسط آنزیم نگه داشته شده اند ، این واکنش دهنده ها قسمتهایی از یک مولکول بزرگند ، و در واقع گروههای مجاور هستند .

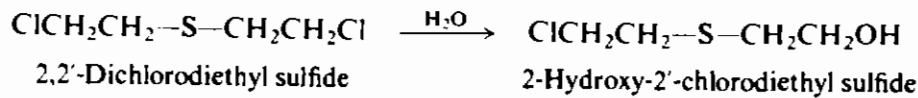
حال اجازه دهید به جایگزینی نوکلئوفیلی برگردیم و نگاهی داشته باشیم به شواهدی که نشان می دهند کمک گروه مجاور واقعاً" وجود دارد . برای انجام این کار ، ما نه به الکلها بلکه به سایر سبستریتها باز می گردیم .

۶-۱۱ اثرات گروه مجاور: سرعت واکنش ، کمک گروه مجاور

Neighboring group effects: rate of reaction. Anchimeric assistance

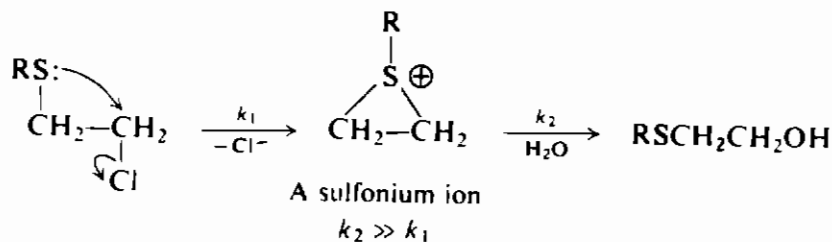
مانند آلکیل هالیدهای دیگر ، گاز خردل (۲،۲-دی کلرودی اتیل سولفید) متحمل هیدرولیز می شود . ولی این هیدرولیز از جنبه های مختلفی غیر عادی است ؛ (a) سینتیک از درجه اول است ، یعنی سرعت به با اضافه شده بستگی ندارد ؛ و (b) اگرچه سبستریت از

نوع اول است ، هیدرولیز آن بسیار سریعتر از هیدرولیز آلکیل کلریدهای نوع اول انجام می‌شود .



ما قبلاً با این نوع سینتیک در واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}1$ مواجه شدیم و به‌طور کلی می‌دانیم این چه معنایی دارد ، در مرحله کنترل‌کننده سرعت ، سابس‌تریت به‌طور تک مولکولی برای تشکیل یک واسطه عمل می‌کند ، و بعد به‌سرعت با حلال یا نوکلئوفیل‌های دیگر وارد واکنش می‌شود . ولی این واسطه چیست ؟ بسیار بعید است که یک کربوکاتیون باشد . یک کاتیون نوع اول به‌شدت ناپایدار است و به‌سختی تشکیل می‌شود ، لذا آلکیل کلریدهای نوع اول از طریق واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}2$ وارد عمل می‌شوند و به‌علاوه ما در اینجا گوگرد الکترون کشنده را داریم که کربوکاتیون را ناپایدار می‌کند .

این مثال دیگری از اثر گروه مجاور است که خود را نه در استرغوشیمی بلکه در سرعت واکنش نمایان نموده‌است . گوگرد به‌خارج کردن یون کلرید کمک کرده و در این فرآیند ، تولید یک یون سولفونیوم حلقوی می‌کند . این واسطه به‌محض این که تشکیل شد ، با آب — برای تشکیل محصول وارد واکنش می‌شود .

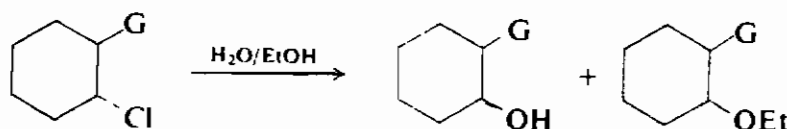


به این ترتیب واکنش شامل تشکیل یک کاتیون می‌باشد ولی نه کربوکاتیونی بسیار ناپایدار که دارای کربن یا کمبود الکترون است ؛ در عوض ، این کاتیونی است که در آن هریک از آنها اکتت الکترونی دارند . یونهای سولفونیوم با زنجیر باز ، R_3S^+ ، مولکولهای شناخته شده پایدار هستند ، در اینجا به‌علت کشش زاویه‌ای ، یون سولفونیوم دارای پایداری کم و فعالیت زیادی است — ولی هنوز هم به‌مقدار زیاد پایدارتر و هم تشکیل آن راحت‌تر از یک کربوکاتیون می‌باشد .

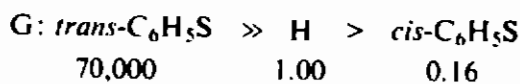
اولین مرحله تعیین‌کننده سرعت تک مولکولی است ، ولی شبه $\text{S}_{\text{N}}2$ می‌باشد . مانند دیگر هالیدهای نوع اول ، یک نوکلئوفیل برای کمک به‌خارج کردن گروه ترک‌کننده مورد نیاز می‌باشد . در اینجا نوکلئوفیل قسمتی از همان مولکول است . گوگرد دارای الکترونهای غیر

اشتراکی است که خواهان به اشتراک گذاشتن آنهاست و بنابراین بسیار "نوکلئوفیلی" می باشد. مهمترین همه این که در آنجا حضور دارد، یعنی در موقعیت صحیحی برای حمله قرار گرفته است. نتیجه یک افزایش زیاد در سرعت است.

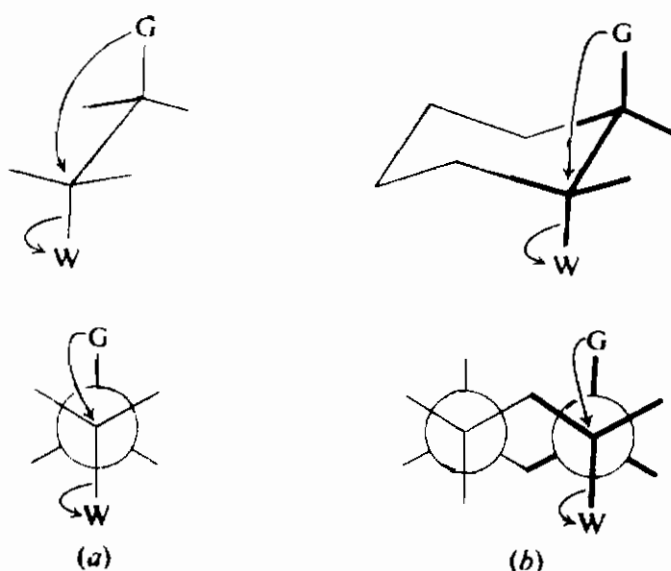
شواهد اضافی دیگر برای تأیید این نظریه که اثر گوگرد مجاور ناشی از کمک گروه مجاور می باشد، در دست است. سیکلو هگزیل کلرید عمل سولوالیزرا در اتانول - آب برای تولید مخلوط الکل و اتر متحمل می شود. مثل همیشه برای سابستریت های آلکیل نوع دوم، واکنش از نوع S_N1 همراه با کمک نوکلئوفیلی از طرف حلال است (به بخش ۱-۶ توجه کنید). یک گروه $C_6H_5S^-$ روی کربن مجاور تنها در صورتی می تواند واکنش را قویاً "تسریع کند که نسبت به کلر در موقعیت ترانس باشد.



سرعت های نسبی واکنش

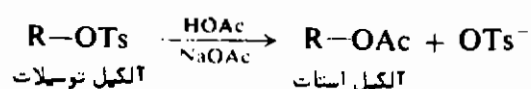


کلر استخلافی سپس در واقع آهسته تر از ترکیب غیر استخلافی واکنش می دهد. واضح است که گروه سولفید ترانس به عنوان گروه مجاور کمک زیادی می دهد. چرا سولفید سپس نمی تواند این عمل را انجام دهد؟ جواب با بررسی مدل های مولکولی به دست می آید. مثل بقیه نوکلئوفیل ها، یک گروه مجاور از طرفی که دور از گروه ترک کننده است به کربن حمله می کند. در یک ترکیب با زنجیر باز مانند گاز خردل - یا مانند هریک از دی آسترومرهای ۳- برومو-۲- بوتانول - چرخش حول پیوند کربن - کربن می تواند گروه مجاور را در موضع صحیحی برای حمله از پشت قرار دهد، یعنی آنتی نسبت به گروه ترک کننده (شکل a ۴-۱۱). ولی در مشتقات سیکلو هگزان استخلافی ۱-۲، فقط وقتی نسبت به هم آنتی هستند که هر دو موقعیت های محوری را اشغال کنند - که فقط برای استخلافی ترانس ممکن است (شکل b ۴-۱۱). بنابراین فقط کلرید ترانس از خود اثر گروه مجاور نشان می دهد و کمک گروه مجاور از گوگرد ناشی می شود. ایزومر سپس بدون امداد گروه مجاور واکنش می دهد؛ گوگرد به خاطر خاصیت القایی الکترون گشندگی اش تشکیل کربوکاتیون را کند و در نتیجه سرعت واکنش را کاهش می دهد.

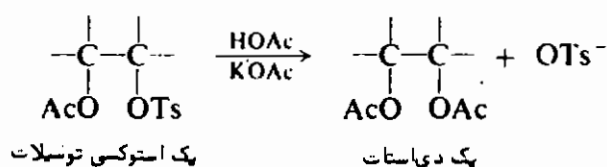


شکل ۱۱-۴ کمک گروه مجاور (a) رابطه آنتی بین گروه مجاور و گروه ترک‌کننده لازمه حمله از پشت است. (b) در مشتقات سیکلو هگزان، فقط استخلافهای ۱-۲، ۱-۳ توانس می‌توانند رابطه آنتی داشته باشند.

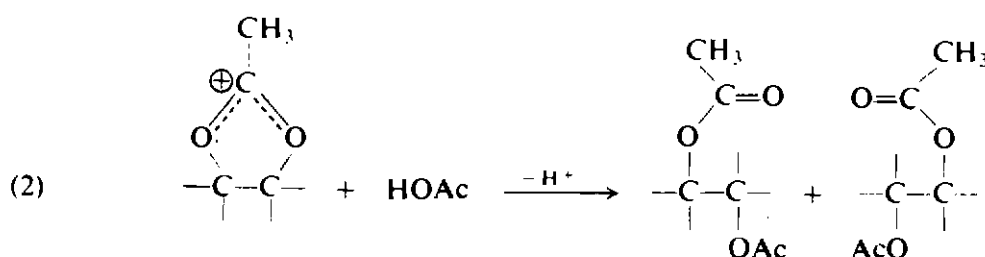
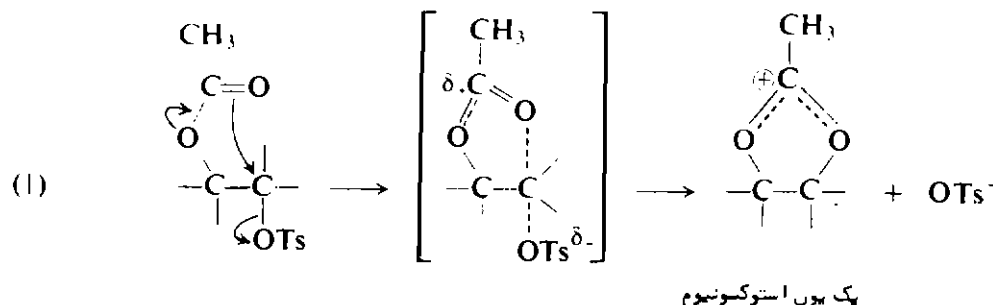
اجازه دهید به مثالی دیگر از سولو لیز نگاه کنیم. یک سیستم مطالعه شده خیلی معمول سیستمی است که در آن حلال، استیک اسید، CH_3COOH (اغلب به صورت HOAc نشان داده می‌شود) می‌باشد و سابس‌تریت یک آلکیل استر سولفونیک اسید: یک توسیلات، ROTs، با یک پروسیلات، ROB، و غیره است که از قبل با آن آشنائی داریم. از دست دادن آنیون بازی ضعیف سولفونات، همراه با مقدار بیشتر یا کمتر کمک نوکلئوفیلی از طرف حلال، تولید



یک کاتیون می‌کند - به عنوان قسمتی از یک زوج یون - که با حلال برای تولید محصول ترکیب می‌شود. محصول یک آلکیل استر از استیک اسید یعنی یک آلکیل استات است. یک چنین سولو لیزهایی استولیز نامیده می‌شود که بمعنای گسستن به وسیله استیک اسید است. حال اجازه دهید یک حالت خاص از یک سابس‌تریت را که نه تنها یک توسیلات بلکه یک استات است، در نظر بگیریم، توسیلات گروه ترک‌کننده در واکنش می‌باشد. استات که



شده - دوباره همراه با وارونگی - و تولید محصول می کند . در نتیجه در نصف مولکولها باقیاء در هردو کربن و در نصف دیگر وارونگی در هردو کربن را خواهیم داشت .



توسیلات سیس نمی تواند کنفورماسیون دومحوری لازم برای حمله یون استوکسی از پشت را داشته باشد و در اینجا اثر گروه مجاور وجود ندارد . استرئوشیمی طبیعی است و واکنش خیلی آهسته تر از واکنش توسیلات ترانس صورت می گیرد . در مقایسه با سیکلو هگزیل توسیلات استخلاف نشده ، ۲- استوکسی سیکلو هگزیل توسیلاتها فعالیت های نسبی زیر را نسبت به استولیز از خود نشان می دهند .

Cyclohexyl tosylate	>	<i>trans</i> -2-Acetoxycyclohexyl tosylate	>	<i>cis</i> -2-Acetoxycyclohexyl tosylate
1.00		0.30		0.00045

واکنش توسیلات سیس بسیار آهسته تر از واکنش سیکلو هگزیل توسیلات است و چیزی که ما به سادگی می فهمیم : الکترون کشندگی قوی استوکسی ، تشکیل کربوکاتیون در فرآیند S_N1 را کند می کند . اگرچه واکنش توسیلات ترانس بسیار سریعتر از دی استرومرش می باشد ، هنوز مختصری آهسته تر از واکنش سیکلو هگزیل توسیلات است . ولی آیا نباید واکنش کمک شده توسط گروه مجاور خیلی سریعتر از واکنش توسیلات غیر استخلافی باشد ؟ جواب این است ، نه الزاما " ما نباید اثر قطبی استخلاف استوکسی را فراموش کنیم . اگرچه جمله توسط استوکسی شبیه S_N2 است ولی خصلت S_N1 قابل ملاحظه ای دارد . (بخش ۱۹-۸ را ببینید) ؛ غیرفعال سازی توسط الکترون کشندگی تمایل به محو فعال سازی توسط کمک گروه مجاور را دارد . توسیلات سیس از

نقطه نظر الکترونی شبیه به ترانس است و استاندارد بهتری برای اندازه‌گیری کمک گروه مجاور می‌باشد. (این موضوع در بخش بعدی بیشتر بررسی خواهد شد)

در بخش ۹-۸ گفتیم که جهت‌گیری باز شدن حلقه‌های تحت گشش نظیر یون‌های هالونیوم و اپوکسیدهای پروتونه شده نشانگر خصلت قابل ملاحظه S_N1 در حالت گذرا است. ولی اگر باز شدن حلقه خصلت S_N1 را داشته باشد، با توجه به اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی بسته شدن حلقه هم باید این چنین باشد - مانند حمله درون مولکولی توسط یون استوکسی و بخاطر داشته باشید که این مرحله بسته شدن حلقه است که سرعت کلی واکنش را تعیین می‌کند.

مسئله ۳-۱۱ چگونه سرعت‌های نسبی زیر را برای استولیز سیکلوهگزیل پروسیلاتهای ۲،۱-استخلافی توجیه می‌کنید؟ در کدام حالت شواهد اثر گروه مجاور وجود دارد؟



G	Relative rates	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Cl	1.6	5.9
Br	1.5	1250
I		2.2×10^8
H		1.2×10^4

ما باید یک بار دیگر به شباهت اساسی بین اثر گروه مجاور و پایداری یک کربوکاتیون اولیه توسط رزونانس توجه کنیم. (بخشهای ۹-۱۴ تا ۹-۱۷). در هر دو مورد یک اتم یا گروه نزدیک برای یک گرین که در اثر عزیمت گروه ترک‌کننده دچار کمبود الکترونی شده، الکترون فراهم می‌کند. در هر مورد الکترون‌ها می‌توانند زوج غیراشتراکی روی اتم مجاور، مثل اکسیژن، گوگرد یا هالوژن باشند. و در هر دو مورد این اتم اگرچه الکترون‌گاتیو است می‌تواند بار مثبت در حال تکوین را بهتر از کربن به خاطر حفظ یک اکتت کامل الکترونی روی خود اسکان دهد (بخش ۹-۱۵). تفاوت بین این دو اثر مربوط به طریقه‌ای می‌شود که الکترون‌ها به محلی که مورد نیازند، ارسال گردند؛ توسط همپوشانی پهلو به پهلو اربیتالها در یک اثر رزونانسی؛ توسط حمل به محل واکنش در یک اثر گروه مجاور.

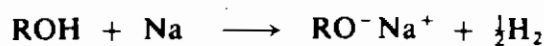
تشابه از این حد نیز فراتر می‌رود. دیدیم یک اثر رزونانسی نه تنها می‌تواند زوج الکترونیهای غیر اشتراکی روی اتمی مانند اکسیژن را شامل شود بلکه همچنین الکترونیهای را که توسط کربن و هیدروژن تهیه می‌شوند، الکترونیهای π و حتی الکترونیهای σ شامل گردد. همان‌طور که در بخش‌های ۱۶-۲۰ تا ۱۶-۲۲ خواهیم دید، کربن و هیدروژن نیز می‌توانند در اثرات گروه مجاور، الکترون فراهم سازند.

Alcohols as acids and bases

۱۱-۷ الکلها به عنوان اسیدها و بازها

در اولین برخورد با الکلها (بخش ۸-۶) یاد گرفتیم که آنها بازی بوده و قدرتی به اندازه آب دارند. مانند آب شامل اکسیژن هستند و همین اکسیژن با زوج الکترونیهای غیر پیوندی اش است که آنها را بازی می‌کند. از آن برخوردار اولیه دیدیم که چطور قدرت بازی آنها نقشی اصلی در تعیین خواص شیمیائی آنها هم به عنوان سبستریت و هم به عنوان واکنشگر، بازی می‌کند. آنها برای تشکیل الکل پروتونه از اسیدها پروتون کسب می‌کنند و این پروتونه شدن به آنها اجازه عمل به عنوان سبستریت در جایگزینی نوکلئوفیلی و حذف را می‌دهد - عملی که آنها در فرم غیر پروتونه شده نمی‌توانند انجام دهند. آنها از کربوکاتیون پروتون کسب کرده و به این ترتیب نقش خود را به عنوان واکنشگرهای بازی در عمل حذف ایفا می‌کنند. قدرت بازی الکلها، آنها را همچنین نوکلئوفیلی کرده و توانائی انجام جایگزینی را به آنها می‌دهد؛ در واکنش‌های کاملاً S_N2 یا با ارائه کمک نوکلئوفیلی به تشکیل کربوکاتیونها یا از طریق ترکیب با کربوکاتیونها به محض این که تشکیل می‌شوند.

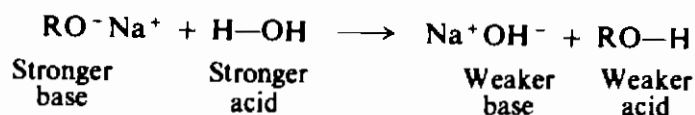
قبلاً یاد گرفتیم که الکلها، اسید نیز هستند و قدرت اسیدی آنها نظیر آب است. هیدروژن به عنصر بسیار الکترون‌گاتیو اکسیژن متصل است. قطبیت پیوند $O-H$ جدا شدن یک پروتون نسبتاً مثبت را تسهیل می‌کند، یا به صورت دیگر، اکسیژن الکترون‌گاتیو به راحتی بار منفی الکترونیهای باقیمانده را روی خود جای می‌دهد. قدرت اسیدی، الکلها بتوسط واکنش آنها با فلزات فعال و آزاد شدن گاز هیدروژن و تشکیل آلکوکسیدها نشان داده می‌شود.



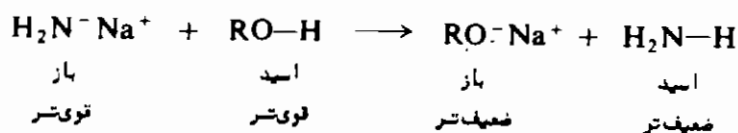
یک سدیم آلکوکسید

الکلها دقیقاً تا چه اندازه اسیدی هستند؟ صرف نظر از متانول، الکلها اسیدهای «ضعیفتری از آب می‌باشند. وقتی آب به یک آلکوکسید اضافه شود، هیدروکسید سدیم و الکل

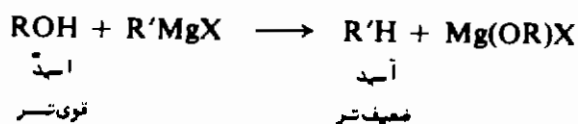
اصلی به دست خواهند آمد. اسید ضعیفتر RO-H، توسط اسید قویتر، HO-H از نمکش جدا شده به زبان دیگر، باز قویتر، RO⁻، پروتون را از باز ضعیفتر HO⁻ می‌گیرد، اگر RO⁻ پروتون را به مراتب محکم‌تر از HO⁻ نگه دارد، پس RO-H الزاماً باید اسید ضعیفتری از HO-H باشد.



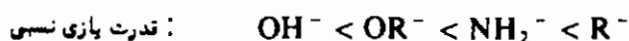
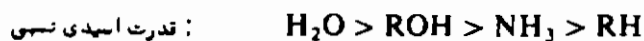
الکها اسیدهای قویتری از آمونیاک، NH₃ هستند. افزایش یک الکل به سود آید، Na⁺NH₂⁻، تولید آمونیاک و سدیم الکوکسید می‌کند. اسید ضعیفتر، H₂N-H از نمکش توسط اسید قویتر، RO-H جدا می‌شود.



الکها - مثل آب و آمونیاک - اسیدهای بسیار قویتری از آلکانها هستند و آنها را به راحتی از "نمکهایشان" مثلاً از واکنشگرهای گرینیار، جدا می‌کنند.



به این صورت ما می‌توانیم الکها را از نظر قدرت اسیدی نسبت به دیگر ترکیبات آشنا مرتب کنیم. و وقتی این کار را انجام دادیم، الزاماً به یک ترتیب در مورد قدرت بازی بازهای مزدوج مربوطه می‌رسیم:



روشی را که ما برای مقایسه قدرت اسیدی آلکانها، آمونیاک، الکلها و آب بنیان کردیم یک روش عمومی بوده و برای تعیین قدرت اسیدی نسبی تعداد زیادی از اسیدهای فوق‌العاده ضعیف به کار رفته است. یک ترکیب از روی توانایی‌اش برای جدا کردن ترکیب دوم از نمکش، اسید قویتری از آن شناخته می‌شود.



اجازه دهید نگاه دقیق تری به قدرت اسیدی نسبی الکلیها و آب داشته باشیم. اختلاف یک الکل و آب مسلماً "گروه آلکیل است". گروه آلکیل نه تنها الکل را اسیدی ضعیفتر از آب می کند بلکه هرچه گروه آلکیل بزرگتر باشد، الکل اسید ضعیفتری خواهد بود، متانول قویترین و الکلیهای نوع سوم ضعیفترینند. این اثر ضعیف کننده قدرت اسیدی الکلیها، همان طور که زمانی گمان می رفت یک اثر قطبی نیست تا توسط صدور الکترون، آنیون ناپایدار شده و باز قویتری حاصل شود. در فاز گازی، قدرت اسیدی نسبی الکلیهای مختلف و الکلیها و آب برعکس می شود؛ از قرار معلوم، گروههای آلکیل که به راحتی پلاریزه می شوند به اسکان بار منفی کمک می کنند. درست همان طور به قرار گرفتن بار مثبت در کربوکاتیونها کمک می کنند (بخش ۲۴-۶). الکلیها در محلول اسیدهای ضعیفتری از آب هستند - همانجایی که ما عموماً "با قدرت اسیدی سروکار داریم - و این یک اثر سولواسیون می باشد؛ یک گروه حجیم با برهمکنشهای یون - دو قطبی که باعث پایداری آنیون می شود، دخالت می کند.

از آنجا که یک الکل اسید ضعیفتری از آب است، از اثر الکل بر سدیم هیدروکسید، یک آلکوکسید به دست نمی آید ولی می توان آن را از اثر الکل بر فلز فعال به دست آورد. آلکوکسیدها واکنشگرهای فوق العاده مفیدی هستند. آنها بازهای قوی می باشند - قوی تر از هیدروکسید - و با تغییر گروه آلکیل می توانیم درجه قدرت بازی، خصوصیات فضایی و خواص حلالیت آنها را تغییر دهیم. آنها می توانند به عنوان نوکلئوفیل برای وارد شدن گروه آلکوکسی به مولکولها مورد استفاده قرار گیرند. ما قبلاً از آلکوکسیدها هم به عنوان باز و هم به عنوان نوکلئوفیل استفاده کرده ایم و در ضمن مطالعه مان از شیمی آلی با آنها مواجه خواهیم شد.

مسأله ۴ - ۱۱ انتظار دارید کدامیک اسید قویتری باشد.

(a) β -کلرواتیل الکل یا اتیل الکل؟

(b) ایزوپروپیل الکل یا هگزا فلوئور و ایزوپروپیل الکل؟

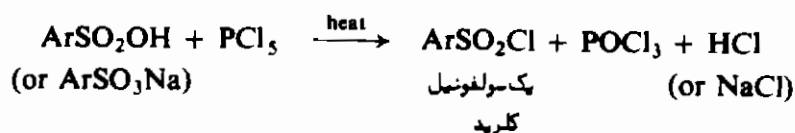
(c) n - پروپیل الکل یا گلیسرول $HOCH_2CHOHCH_2OH$

(d) انتظار دارید کدام الکل از هرجفت، نوکلئوفیل قویتری باشد؟

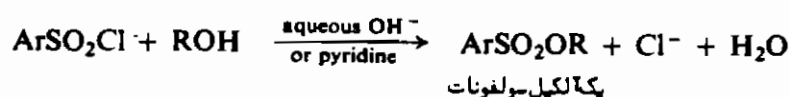
Formation of alkyl sulfonates

۱۱-۸ تشکیل آلکیل سولفوناتها

سولفونیل کلریدها (اسید کلریدهای سولفونیک اسیدها) از تاثیر فسفر پنتا کلرید یا تیونیل کلرید بر سولفوریک اسیدها یا املاح آنها به دست می آیند:



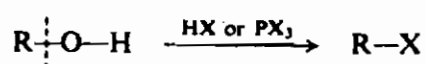
الکها برای تشکیل استرهای بی به نام ، آلکیل سولفوناتها ، با این سولفونیل کلریدها وارد واکنش می شوند



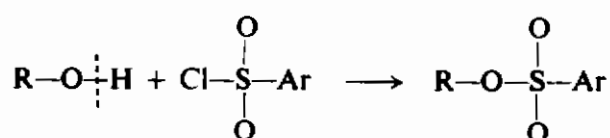
قبلاً دیدیم (بخشهای ۷-۶ و ۱۲-۷) که قدرت بازی ضعیف آنیونهای سولفونات ، ArSO_3^- ، سبب می شود که آنها گروههای ترک کننده بسیار خوب باشند و به همین دلیل آلکیل سولفوناتها در واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی و حذفی از جهات زیادی شبیه به آلکیل هالیدها عمل می نمایند .

آلکیل سولفوناتها در واکنشهایی که از نظر استرئوشیمی مهم می باشد ، یک برتری اصلی نسبت به آلکیل هالیدها دارند ؛ این برتری آنقدر که به تهیه آلکیل سولفوناتها مربوط است به واکنش آنها مربوط نمی شود . چه ما از آلکیل هالید یا سولفونات استفاده کنیم و چه اجازه دهیم متحمل جایگزینی یا حذف شود ، نقطه شروع ما برای مطالعه مسلماً "الکل است" . سولفونات باید از الکل تهیه شود و هالید نیز تقریباً همیشه از همین ماده تهیه می گردد . در مرحله الکل است که هر تفکیکی قابل اجرا بوده یا هر دی استرئومری جداسازی می شود ، سپس الکل به هالید یا سولفونات تبدیل می شود ؛ واکنش مورد مطالعه ما انجام شده و محصولات مورد آزمایش قرار می گیرند .

حال ، هر تهیه هالید از الکل بایستی شامل شکسته شدن پیوند کربن - اکسیژن باشد و بنابراین احتمال وارونه شدن استرئوشیمی و راسمیزاسیون وجود دارد . از طرف دیگر ، تهیه



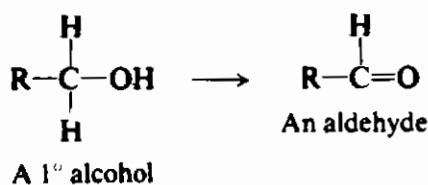
یک سولفونات شامل شکسته شدن پیوند کربن - اکسیژن نیست و بنابراین واکنش با حفظ کامل کنفیگوراسیون انجام می‌شود؛ وقتی ما یک واکنش را با این سولفونات انجام دهیم، دقیقاً می‌دانیم از چه چیزی شروع کرده‌ایم.



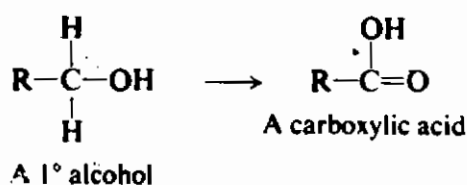
به‌عنوان راهی برای تبدیل گروه -OH یک الکل به یک گروه ترک‌کننده خوب، تبدیل آن به سولفوناتها ایده‌آل است، ما استرثوشیمی گروه آلکیل را بهم نمی‌زنیم. ما می‌توانیم ساختمان گروه سولفونات و در نتیجه خاصیت ترک‌کنندگی آن را تا حدود زیادی تغییر دهیم. (برای مثال، بخش ۹-۱۹ را ببینید) و بر خلاف مورد پروتوناسیون، می‌توانیم اجازه دهیم تا این آلکیل سولفوناتها با هر نوکلئوفیل یا بازی که بخواهیم واکنش دهند.

۹-۱۱ اکسیداسیون الکلها

اکسیداسیون الکلها شامل از دست دادن یک یا چند هیدروژن (هیدروژنهای α) از کربن متصل به گروه -OH است. نوع محصولی که تشکیل می‌شود بستگی به این دارد که الکل شامل چند تا از این هیدروژنهای α است، که خود این مربوط می‌شود به این که الکل نوع اول، دوم یا سوم باشد. یک الکل نوع اول شامل دو هیدروژن α است و می‌تواند یکی از آن دورا برای تشکیل یک آلدهید،

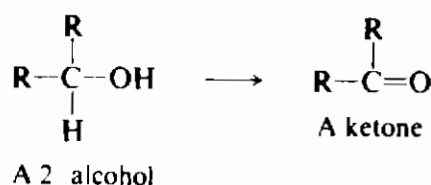


و یا هردوی آنها را برای تشکیل یک کربوکسیلیک اسید از دست بدهد.

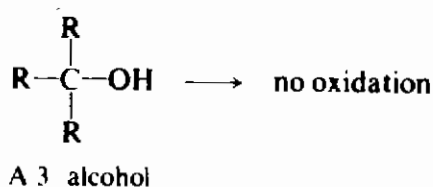


(همان طور که خواهیم دید، تحت شرایط مناسب یک آلدهید می‌تواند خود به یک کربوکسیلیک اسید اکسید شود).

یک الکل نوع دوم می‌تواند تنها یک هیدروژن α خود را برای تشکیل یک کتون از دست بدهد.



یک الکل نوع سوم هیدروژن α ندارد و اکسید نمی‌شود. (بهرحال، یک عامل اکسید کننده اسیدی می‌تواند از الکل آب‌گیری نموده و آلکن ایجاد می‌شود و بعد آنرا اکسید می‌کند).

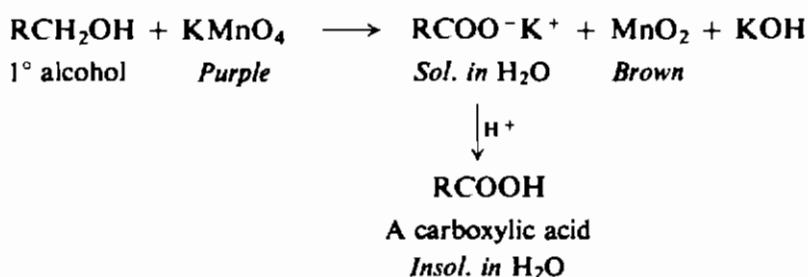


ما قبلاً این محصولات اکسیداسیون را معرفی کرده‌ایم - آلدهیدها، کتونها و کربوکسیلیک اسیدها - و می‌بایستی آنها را از ساختمانشان بشناسیم، اگر چه هنوز راجع به قسمت اعظم شیمی آنها بحث نکرده‌ایم. آنها ترکیبات مهمی هستند و تهیه آنها از طریق اکسیداسیون الکلها ارزش زیادی در سنتز مواد آلی دارد (بخشهای ۱۲-۱۱ تا ۱۳-۱۱).

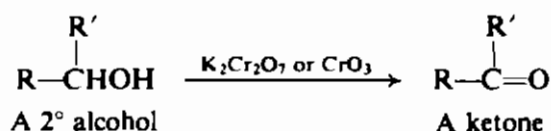
تعداد عوامل اکسیدکننده موجود در دسترس شیمی‌دانهای آلی به سرعت روبه افزایش است. مانند تمام روشهای سنتزی، تاکید بر روی توسعه واکنشگرایی است که به طور خیلی انتخابی عمل می‌کنند، یعنی فقط روی یک گروه عاملی بخصوصی از یک مولکول پیچیده اثر نموده و بر بقیه گروهها بی‌اثر باشند. در بین عده زیادی از واکنشگرها که به منظور اکسید نمودن الکلها مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توانیم تنها به عمومی‌ترین آنها یعنی آنهايي که حاوی Mn(VII) یا Cr(VI) می‌باشند نظری داشته باشیم. ما قبلاً (بخش ۲۷-۸) منگنز هفت ظرفیتی را در فرم پرمنگنات پتاسیم، KMnO_4 ، معرفی کرده‌ایم. همچنین ماده‌ای که استفاده زیادی دارد، کروم شش ظرفیتی، لزوماً کرومیک اسید، است که فرم آن را بسته به نوع کاری که در دست داریم انتخاب می‌کنیم: محصول اسیدی $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، CrO_3 در استیک اسید گلاسیال، CrO_3 در پیریدین و غیره.

اکسیداسیون الکلهای نوع اول به کربوکسیلیک اسیدها معمولاً توسط پرمنگنات پتاسیم انجام می‌شود. بهترین محصول وقتی به دست می‌آید که پرمنگنات و الکل درون یک حلال

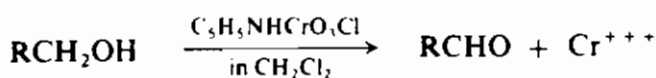
غیرقطبی همراه با کاتالیزر انتقال - فاز کنار هم قرار گیرند . (بخش ۲۷-۸ را ببینید) .
وقتی واکنش کامل شد ، محلول آبی نمک پتاسیم کربوکسیلیک اسید توسط صافی از MnO_2
جدا می شود و با افزایش اسید معدنی قویتر اسید آزاد می شود .



اکسیداسیون الکلها تا مرحله آلدئید یا کتون معمولاً " Cr(VI) در یکی از فرمهای
ذکر شده در بالا انجام می گیرد . اکسیداسیون الکلهای نوع دوم به کتونها عموماً " بطور مستقیم
انجام می گیرد .



از آنجایی که آلدئیدها برای اکسیداسیون بیشتر مستعدند ، تبدیل الکلهای نوع اول
به آلدئیدها می تواند مشکل باشد . یکی از بهترین و مناسبترین معرفها برای این منظور
پیریدینیوم کلروکرومات ($C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$) است که از واکنش بین کرمیک اسید و
پیریدینیوم کلرید به دست می آید (بخش ۱۱-۳۵) .



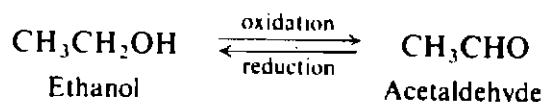
در رابطه با تجزیه ، لازم است تا دو معرف را که برای اکسیداسیون الکلها به روشهای
مخصوصی به کار می روند ، معرفی کنیم . (a) هیپوهالیت (بخش ۱۴-۱۱) و (b) پیریدیک
اسید (بخش ۱۵-۱۱) .

Biological oxidation of ethanol

۱۰-۱۱ اکسیداسیون بیولوژیکی اتانول

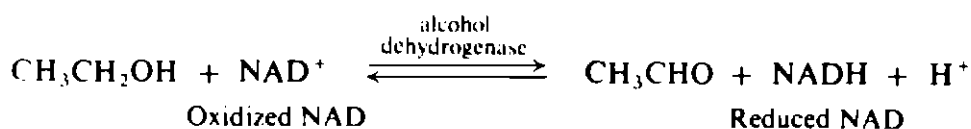
الکلها نه تنها در لوله آزمایش ، بلکه در بدن موجودات زنده نیز می توانند اکسید
گردند . اجازه دهید تبدیل اتانول به استالدهید را به عنوان یک مثال از چنین اکسیداسیونی

بررسی نماییم . این یک مثال ساده از انجام یک واکنش بیولوژیکی می باشد ، ولی به وسیله آن می توانیم ایده هایی را که برای درک استرئو و ویژگی اساسی است بیاموزیم ، این مفاهیم عبارتند از لیگاندها و سطوح انانتیوتوپیک و دی استرئوتوپیک .

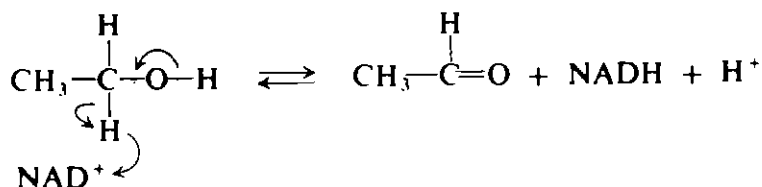


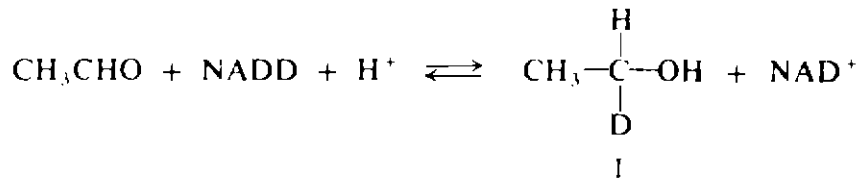
تقریباً "مانند تمام واکنشهای بیولوژیکی ، این واکنش احتیاج به کاتالیز شدن توسط یک آنزیم دارد . در این مورد الکل دهیدروژناز - عامل اکسیدکننده بسیار معمول در سیستمهای بیولوژیکی ، نیکوتین آمید آدنین دی نوکلئوتید ، یا NAD می باشد . این یک کوآنزیم است ، یک ملکول آلی که با یک آنزیم کار می کند و یک تغییر شیمیائی خاص را موجب می گردد . در اینجا آنزیم ، الکل و کوآنزیم را در کنار هم قرار داده و کوآنزیم اکسیدکنندگی واقعی را انجام می دهد .

NAD ملکول بسیار کوچکتری از آنزیم می باشد . ساختمان آن و همچنین تغییر ساختمانی که در آن به عنوان یک اکسیدکننده بوجود می آید شناخته شده است (بخش ۱۵-۳۰) مکانیسم فرآیند اکسیداسیون موضوع مطالعات فراوانی بوده است . برای هدف کنونی مان کافی است فقط بدانیم که NAD عمل اکسیداسیون را به وسیله گرفتن یک هیدروژن و یک زوج الکترون در عمل یک یون هیدرید - از سبستریت انجام می دهد . فرم اکسید شده ، NAD را با NAD⁺ و فرم احیاء شده آنرا با NADH نشان می دهیم . در نتیجه اکسیداسیون اتانول به صورت زیر است .



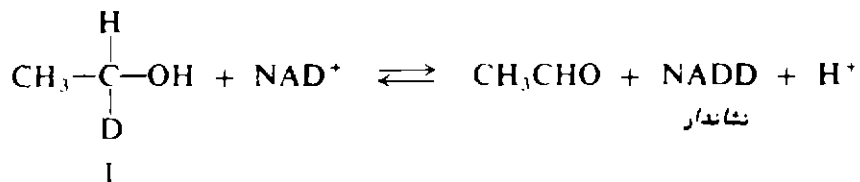
اتانول یکی از هیدروژن های α خود را با یک زوج الکترون از دست می دهد و سپس - یا احتمالاً - بطور همزمان - یک پروتون از اکسیژن برای تشکیل آلدهید جدا می گردد .





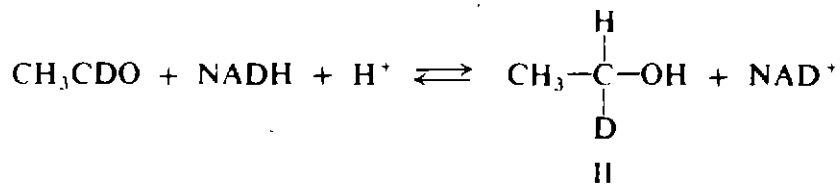
از این رو NADD آن نوع هیدروژنی را برگشت می‌دهد که قبلاً دریافت کرده بود، یعنی دوتریم را.

در اینجا یک مسأله جالب وجود دارد. وقتی اتانول I اکسید می‌گردد، تمام دوتریم آن برای تشکیل NADD به NAD⁺ انتقال می‌یابد و فقط استالدهید معمولی تشکیل می‌شود. در اتانول I دو هیدروژن α وجود دارد، یک پروتیوم و یک دوتریم.

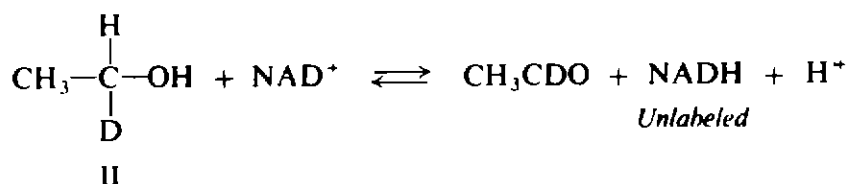


با این وجود فقط یکی از اینها به NAD⁺ انتقال پیدا می‌کند؛ دوتریم، یعنی همان هیدروژنی که قبلاً NADD به استالدهید انتقال داده بود. چگونه ملکول NAD بخاطر دارد که کدام هیدروژن به استالدهید انتقال پیدا کرده است؟ واضح است اتانول باید این هیدروژن خاص را در جایی متفاوت از دیگری جای داده باشد. ولی اگر هر دو هیدروژن α هستند چگونه چنین چیزی ممکن است؟

اجازه دهید آزمایش دیگری را بررسی کنیم. استالدهید نشاندار، CH₃CDO که تهیه شده است، در اثر احیاء بوسیله NADH معمولی اتانول II منو دوتریم بدست می‌آید.

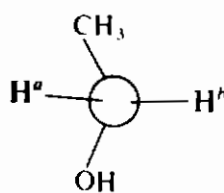


وقتی این اتانول اکسید می‌شود، هیچ دوتریمی از آن به NAD⁺ انتقال نمی‌یابد و فقط NADH معمولی بدست می‌آید. دوتریم در استالدهید باقی می‌ماند.



می‌تواند فقط H از دست دهد؛ و همان‌طور که فرمولهای استرئوشیمیایی نشان می‌دهند، این اتمها موقعیتهای نسبی یکسانی را در دو ملکول اشغال می‌نمایند - یعنی در سمت "چپ" همان‌طور که رسم شده‌اند.

حال، مهمترین نکته؛ شکی نیست که اتانول غیرنشاندار - نوعی که ارگانسیم با آن معمولاً مواجه است - به همان طریق ملکولهای نشاندار شده عمل می‌کند؛ در اکسیداسیون به وسیله NAD^+ فقط H^a را از دست می‌دهد، یعنی هیدروژن سمت چپ را، و H^b باقی می‌ماند.

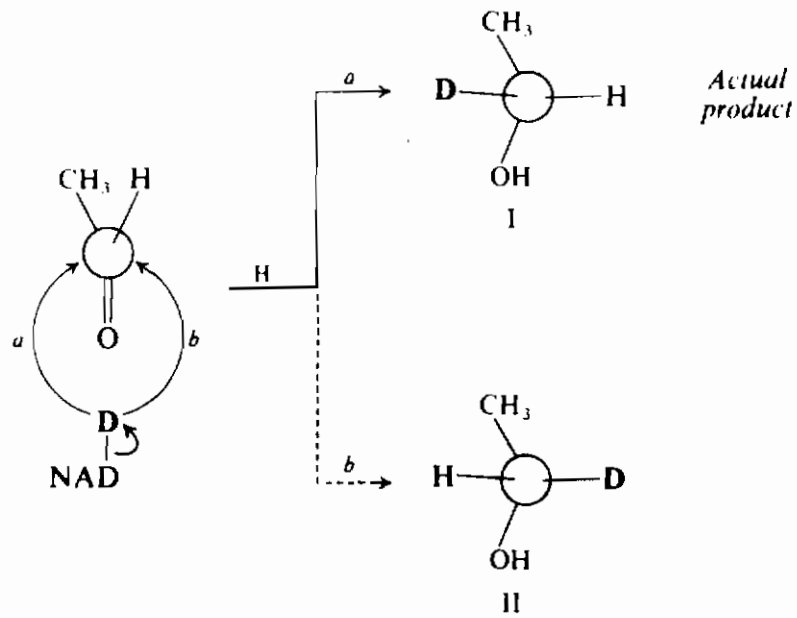


Ordinary ethanol
Loses only H^a

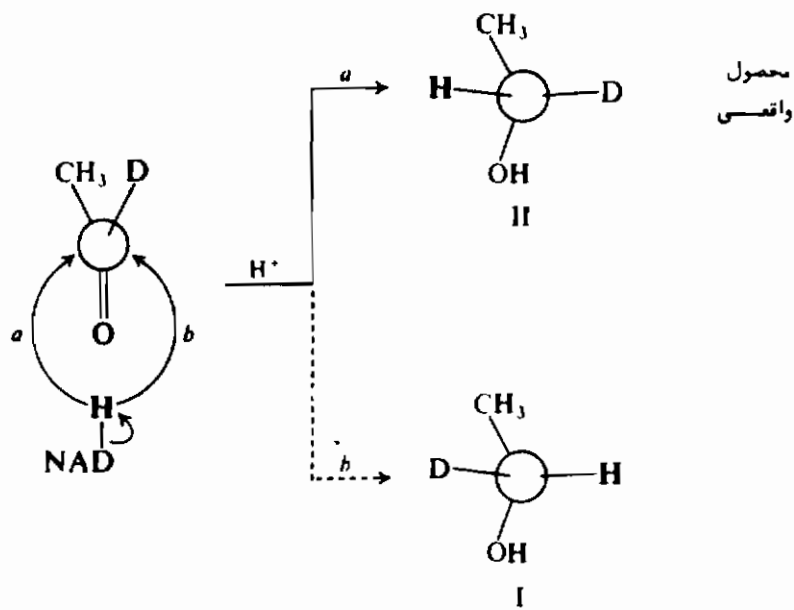
استفاده از دو تریمر و تشکیل انانتیومرها، فقط یک تکنیک قابل استفاده برای نشان دادن مسیر واکنش می‌باشد. این تکنیک نشان می‌دهد که عامل اکسیدکننده بیولوژیکی دونه هیدروژن، بظاهر هم‌ارز را در مولکول اتانول کاملاً از یکدیگر تمیز می‌دهد.

ولی این فقط نیمی از ماجرا است. شاهدهی که تشریح شد، نشان می‌دهد که تمایز استرئوشیمیایی هم در عمل احیا و هم در عمل اکسیداسیون برای تشکیل اتانول وجود دارد. اجازه دهید که به الکهای نشاندار شده باز گردیم. فقط I از طریق احیا استالدهید غیر نشاندار توسط NAD⁺ حاصل می‌شود و از احیای استالدهید نشاندار توسط NADH فقط II تشکیل می‌گردد.

اجازه دهید بررسی این احیا را با تشکیل I آغاز کنیم. کربن گروه کربونیل استالدهید به سه‌اتم دیگر متصل است (کربن سه‌وجهی است، بخش ۲-۷) و این قسمت از ملکول مسطح است. احیا شامل انتقال D از NAD⁺ به کربن گروه کربونیل، یعنی به یکی از دو طرف ملکول مسطح می‌باشد. همان‌طور که شکل ۵-۱۱ نشان می‌دهد محصولی که تشکیل می‌گردد بستگی به سطحی دارد که D به آن متصل می‌شود. حمله از مسیر (a) اتانول I را تولید می‌کند و حمله از مسیر (b) اتانول II را تولید خواهد کرد. این حقیقت که در واقع فقط I به دست می‌آید، نشان می‌دهد که حمله فقط از مسیر (a) انجام می‌گیرد؛ NAD⁺، D را فقط به یک طرف استالدهید منتقل می‌کند و از انتقال از مسیر دیگر کاملاً اجتناب می‌شود.

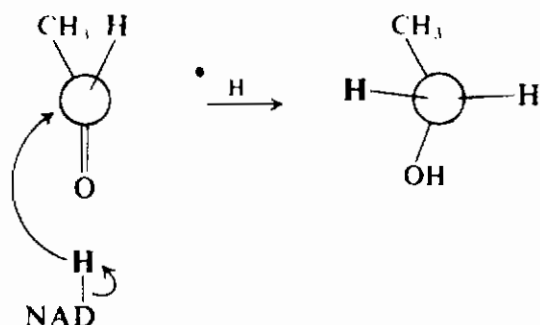


شکل ۵-۱۱ احیای آنزیمی CH_3CHO بوسیله NAD. اتصال D با از مسیر (a) و یا از مسیر (b) برای تشکیل I یا II می تواند انجام گیرد. مسیر (a) مسیر واقعی است.

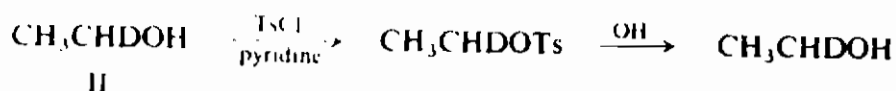


شکل ۶-۱۱ احیای آنزیمی CH_3CDO بوسیله NADH. انتقال H می تواند با از مسیر (a) و یا از مسیر (b) برای تولید I یا II انجام گیرد. مسیر (a) مسیر واقعی می باشد

اگر احيای استالدهید نشاندار شده را به وسیله NADH به طریقی مشابه بررسی کنیم (شکل ۷-۱۱) به واکنشی از نوع مشابه دست خواهیم یافت. NADH هیدروژن را فقط به یک طرف ملکول مسطح انتقال می دهد. از این گذشته، سطحی را که انتخاب می کند همان سطحی است که توسط NAD در واکنش دیگر انتخاب شده بود. در هر دو حالت NAD احيای شده حمله را فقط از مسیر (a)، از "چپ" - یعنی همان طور که ما ملکول ها را جهت داده ایم انجام می دهد. در اینجا نیز مانند اکسیداسیون، بدون شک واکنش ملکولهای غیر نشاندار مسیر استرئو شیمیایی کاملاً مشابهی را با ملکولهای نشاندار طی می کند و NADH بین دو سطح ملکول استالدهید فرق قایل می شود. باز هم استفاده از دوتریم در تشکیل انانتیومرها یک شیوه ساده مورد استفاده برای آشکار نمودن استرئوشیمی واکنش می باشد.



ما آنرا "استرئوشیمی" می نامیم - ولی نوعی استرئوشیمی خاص و عجیب استالدهید و اتانول غیر نشاندار هر دو غیر کایرال می باشند، تا بحال مرکز کایرالی در این واکنشها ایجاد نشده و یا تخریب نگردیده است. تا بحال واکنش شامل تشکیل یا واکنش استرئو ایزومرها نبوده است. ماهنوز با استرئوشیمی سروکار داریم. سیستم آنزیم - کوآنزیم بر اساس یک حالت "سه بعدی" بین دو محل ظاهراً هم ارز در اتانول و دو سطح هم ارز در استالدهید فرق قایل می شود، و مطابق با تعریفی که در بخش ۱۷-۶ داشتیم، این نوعی استرئوویژگی است. در سیستمهای بیولوژیکی چنین تمایزی از قبیل استرئو ویژگی - یک قاعده است ولی استثناء نمی باشد؛ در سیستمهای ساخته شده توسط بشر نیز این اعمال انجام می شود. برای مشاهده آنچه را که انجام می شود - کدام سابستریتها مستعد هستند وجه شرایط خاصی مورد لزوم است - باید به یک مفهوم استرئوشیمیایی که تا کنون مورد بحث قرار نگرفته برگردیم. مسأله ۵ - ۱۱ در یک آزمایش دیگر وبستا میروونسلند اتانول نشاندار II را به طریق زیر تهیه کردند:



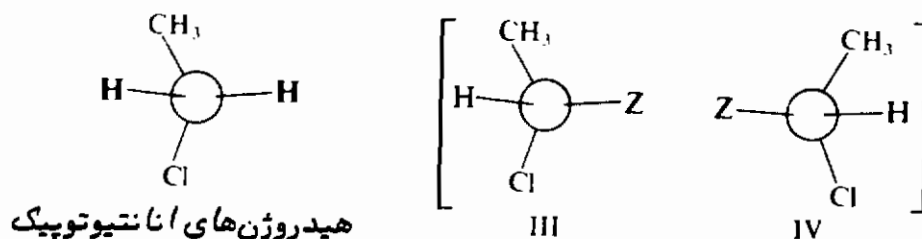
و محصول، CH_3CHDOH ، را توسط NAD^+ غیرنشاندار اکسید نمودند. (a) آیا NADH به دست می‌آید یا NADD ؟ (b) آیا محصول CH_3CHDOH است؟

۱۱ - لیگاندها و سطوح انانتیوتوپیک و دی‌استرئوتوپیک

Enantiotopic and diastereotopic ligands and faces

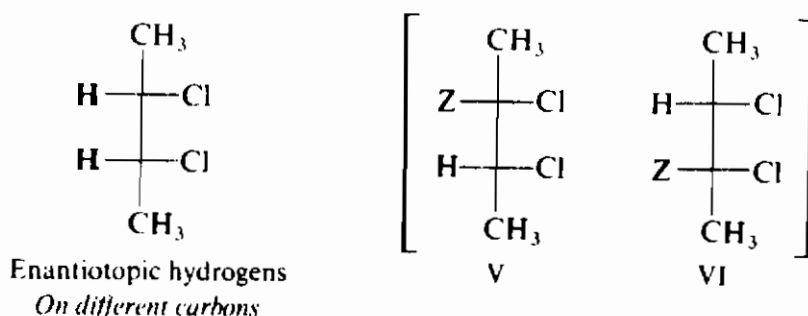
تا کنون در این کتاب روابط استرئوشیمیایی بین ملکولهای مختلف را مورد بحث قرار داده‌ایم؛ در یافته‌ایم که بعضی از آنها انانتیومر و بعضی دی‌استرئومر هستند و بعضیها هیچ فرقی با هم ندارند و یکسان می‌باشند. با این وجود، همان‌طور که در بخشهای قبل نشان داده شد این مطالب کافی نبوده و باید بیشتر کنجکاوی نموده، و ارتباط استرئوشیمیایی بین قسمتهای مختلف یک ملکول را بررسی نماییم؛ لیگاندها - اتمها یا گروهها اتمی که از نظر ترکیب شیمیایی و موقعیت روی زنجیر یا حلقه هم‌ارز هستند ممکن است از نظر استرئوشیمیایی هم‌ارز باشند و یا نباشند.

برای انجام این کار اجازه دهید از وسیله قدیمیان، مفهوم تعداد ایزومر استفاده نمایم (بخش ۲-۴). اگر دو اتم در یک ملکول واقعا "هم‌ارز باشند، جایگزین کردن هر کدام محصول یکسانی می‌دهد. اجازه دهید ملکول ساده‌ای مانند اتیل کلرید را در نظر گرفته و نظر خود را به C-1 و یک زوج هیدروژن متصل به آن معطوف سازیم. اجازه دهید تصور



کنیم که یکی از این هیدروژنها به وسیله اتم یا گروه دیگری مانند Z جانشین شده باشد، بسته به هیدروژن تعویض شده، III یا IV را به دست خواهیم آورد و به آسانی خواهیم دید که این دو انانتیومر هستند. ما بطور ذهنی یک مرکز کایرال جدید تشکیل داده‌ایم. چون محصولات یکسان نمی‌باشند و از طرفی استرئوایزومر هستند، لذا دو هیدروژن از نظر استرئوشیمیایی هم‌ارز نمی‌باشند. چنین جفت لیگاندهای انانتیوتوپیک نامیده

می‌شوند. تعویض یکی از آنها یکی از دو انانتیومر را تولید می‌نماید. در اتیل کلرید زوج لیگاندهای انانتیوتوپیک به کربن یکسانی متصل می‌باشند، ولسی چنین وضعیتی الزامی نمی‌باشد. به عنوان مثال در مزو-۲،۳-دی‌کلرو بوتان، هیدروژن‌های که پررنگ‌تر می‌باشند روی کربن‌های مختلف قرار دارند و با این وجود تکنیک ما در جابجائی تصویری بدون هیچگونه شبهه‌ای " نشان می‌دهد که آنها انانتیوتوپیک می‌باشند. (برای اینکه

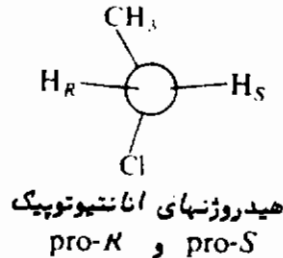


اطمینان حاصل کنید که V و VI واقعا " انانتیومرند، VI را از یک انتها به انتهای دیگر بچرخانید) " جایگزینی " - چه فرضی و چه واقعی - لزوماً " به معنای خارج ساختن یک لیگاند بطور کامل و قراردادن یک لیگاند جدید در جای آن نمی‌باشد. به عنوان مثال اگر Z جانشین OH شود در واقع مثل اینست که لیگاند CH_2OH - جانشین CH_2Z - شده است.

کربنی که به آن یک جفت لیگاند انانتیوتوپیک متصل است یک مرکز پروکایرال نامیده می‌شود، زیرا جایگزینی یکی از لیگاندهایش کربن را به یک مرکز کایرال تبدیل خواهد نمود. همان طور که کربن CWXYZ یک مرکز کایرال می‌باشد و کربن CWWXY یک مرکز پرو-کایرال است، این مفهوم گاهی می‌تواند در تشخیص لیگاندهای انانتیوتوپیک مفید باشد، ولی نه تمام زوجهای انانتیوتوپیک که با این فرمولاسیون منطبق هستند. به عنوان مثال هیدروژن‌های مزو-۲،۳-دی‌کلرو بوتان، همان طور که دیدیم، مطمئن‌ترین و آسان‌ترین راه برای تشخیص لیگاندهای انانتیوتوپیک طریقه جایگزینی مستقیم فرضی می‌باشد.

چگونه می‌توانیم به یک لیگاند خاص از یک زوج انانتیوتوپیک رجوع دهیم بدون اینکه مجبور باشیم فرمول استرئوشیمیائی آنرا رسم کرده و لیگاند آنرا نشاندار کنیم؟ ما از روش کاهن اینگلد و برلوگ (بخش‌های ۱۶-۴ و ۱۵-۴) بطریق خاصی استفاده می‌نماییم. ما تقدم بیشتری را برای لیگاند خاص مورد نظر نسبت به دیگری قایل می‌شویم؛ به عنوان مثال، تصور می‌کنیم که یک اتم با ایزوتوپ سنگین‌ترش، جایگزین شود - مثلاً " دوتریوم بجای پروتیوم. سپس این ملکول فرضی را توسط روش معمول با R یا S مشخص می‌نماییم. اگر جایگزینی لیگاند مورد نظر منجر به کنفیگوراسیون R گردد، لیگاند به-نوان pro-R مشخص می‌شود؛ اگر

کنفیگوراسیون S باشد به عنوان pro-S مشخص می‌گردد. به عنوان مثال، اگر این روش را برای اتیل کلرید بکار ببریم، هیدروژنهای انانتیوتوپیک H_R بصورت pro-R و H_S بصورت pro-S ذکر می‌شوند.



ما نباید این مشخصات را با مشخصه R و S انانتیومرهای واقعی که از جایگزینی واقعی یک لیگاند حاصل می‌شوند اشتباه بگیریم، مشخصه اخیر بستگی به تقدم لیگاند جدید دارد. جایگزینی واقعی هیدروژن pro-R اتیل کلرید با D تولید انانتیومر (R) می‌نماید ولی جانشینی آن توسط OH تولید انانتیومر (S) خواهد نمود.

مسأله ۶ - ۱۱ یک فرمول استرئوشیمیایی برای هر یک از ترکیبات زیر رسم نمایید. تمام زوج

لیگاندهای انانتیوتوپیک را مشخص کرده و هر کدام را به عنوان pro-R یا pro-S معین نمایید.

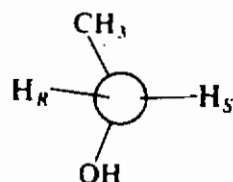
- (a) پروپان (e) ایزوپروپیل کلرید (i) n - پروپیل الکل
 (b) n - بوتان (f) ایزوبوتیل کلرید (j) ایزوپروپیل الکل
 (c) ایزوبوتان (g) ۱ و ۱ - دی‌کلرواتان (k) مزو - ۳،۲ - بوتان دیول
 (d) n - پروپیل کلرید (h) اتانول (l) (R,R) - ۳،۲ - بوتان دیول

حال چرا این مفهوم مورد توجه ما می‌باشد؟ کله؟ انانتیوتوپیک به معنای "بجای تصاویر آینه‌ای" می‌باشد و در اینجا است که اهمیت این بستگی را می‌یابیم؛ لیگاندهای انانتیوتوپیک در محیط‌هایی که تصویر آینه‌ای یکدیگر می‌باشند وجود دارند. یک عمل کننده معمولی غیرفعال نوری این تفاوت محیط را احساس نمی‌کند و لیگاندهای انانتیوتوپیک را از هم تشخیص نخواهد داد. به عنوان مثال، یک اتم برم حمله‌کننده هیدروژنهای انانتیوتوپیک اتیل کلرید را یکسان خواهد یافت، و در موقع حمله آنها را از یکدیگر تمیز نخواهد داد. هر دو با سرعت‌های یکسانی جذب خواهند شد.

ولی تمام عمل‌کننده‌ها غیرفعال نوری نیستند. همان‌طور که دیده‌ایم (بخش ۱۱ - ۴) آنزیمهای سیستمهای بیولوژیکی فعال نوری می‌باشند و امروزه تعداد کاتالیزورهای ساخته‌شده بشر در سنتزهای آلی به سرعت روبه‌افزایش است. واکنشگرهای فعال نوری (یا واکنشگرها در حضور کاتالیزورهای فعال نوری) تفاوت بین محیطهای تصویر آینه‌ای را احساس می‌کنند، و لیگاندهای انانتیوتوپیک را از هم تمایز می‌دهند. نباید انتظار داشت که بتوان شیمی مهم

چنین واکنشگرهایی را درک نمود مگر این که ، وابستگی انانتیوتوپیک را بشناسیم .
 باید یک نکته را کاملاً روشن نمائیم . ما از جایگزینی فرضی لیگاندها به عنوان ساده ترین
 راه برای یافتن این که آیا آنها انانتیوتوپیک می باشند یا نه استفاده می کنیم ، این یک عمل
 صرفاً ذهنی می باشد ، در یک واکنش واقعی ، تشخیص لیگاندهای انانتیوتوپیک از هم بوسیله
 یک واکنشگر کایرال محدود به تشکیل یکی از جفت انانتیومرها نمی گردد . ابداعاً به تشکیل یک
 مرکز کایرال جدید نیازی نیست .

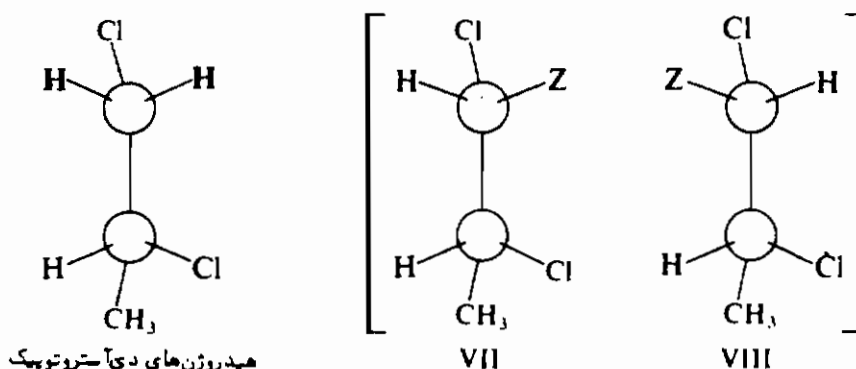
به عنوان مثال اکسیداسیون اتانول به استالد هید ، شامل از دست رفتن یکی از هیدروژنهای
 α از اتانول می باشد . با به کارگیری تست جایگزینی ، به سادگی می توان دید که این هیدروژنهای
 انانتیوتوپیک هستند (البته قبلاً) این تست را به کار برده ایم ؛ در بخش قبل دیدیم که
 جایگزینی دوتریم منتج به انانتیومرها .



هیدروژنهای انانتیوتوپیک
 pro-S و pro-R
 فقط به H_R به NAD⁺ می دهد

می شود) . می دانیم که وقتی اکسیداسیون آنزیمی است ، کوآنزیم NAD⁺ فقط یک هیدروژن
 خاص از این هیدروژنهای را جذب می کند ، هیدروژنی که حال آنرا به عنوان pro-R می شناسیم
 هم سابستریت ، اتانول ، و هم محصول ، استالد هید ، غیر کایرال می باشند ؛ با این حال
 عامل اکسیدکننده فعال نوری ، بین محیطهای تصویر آینه ای این هیدروژنهای انانتیوتوپیک
 فرق قایل می شود .

حال اجازه دهید یک ملکول دیگر مثل ۲،۱-دی کلرو پروپان - مثلاً " ایزومر R - را
 در نظر گرفته توجه مان را به هیدروژنهای متصل به C-1 متمرکز نمائیم .

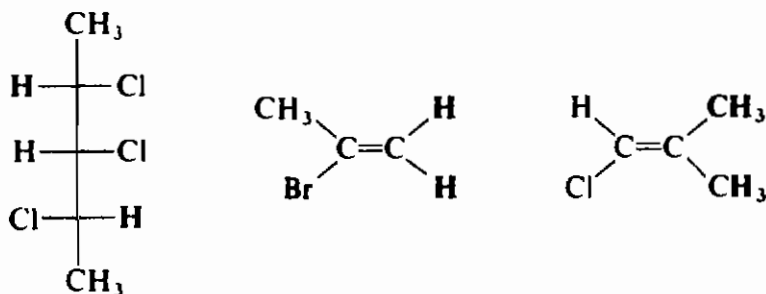


هیدروژنهای دی-استروتوپیک

باز هم فرض می‌کنیم که یکی از این هیدروژن‌ها توسط Z جایگزین شده باشد. بسته به این که کدام هیدروژن جایگزین شده باشد، VII یا VIII را به دست خواهیم آورد. ملاحظه می‌کنیم که این ترکیبات دی‌استرئومر می‌باشند.

باز هم دو هیدروژن جایگزین شده از نظر استرئوشیمیایی غیر هم ارز می‌باشند، ولی از طریق متفاوت با آنچه قبلاً دیدیم. چنین زوج لیگاندهای دی‌استرئوتوپیک نامیده می‌شوند؛ جایگزینی هریک از آنها یکی از دی‌استرئومرهای این زوج را به دست می‌دهد.

با به‌کارگیری تست جایگزینی، در می‌یابیم که یک مجموعه از لیگاندهای دی‌استرئوتوپیک گاهی به‌کربنهای مختلف در داخل یک ملکول و گاهی به‌کربنهای پیوند دوگانه متصل می‌باشند؛ ایزومرهای هندسی، رویهم رفته نوعی دی‌استرئومر هستند. به‌عنوان مثال:



لیگاندهای دی‌استرئوتوپیک

لیگاندهای دی‌استرئوتوپیک در محیط‌هایی که نه یکسانند و نه تصویر آینه‌ای یکدیگر می‌باشند موجود هستند.

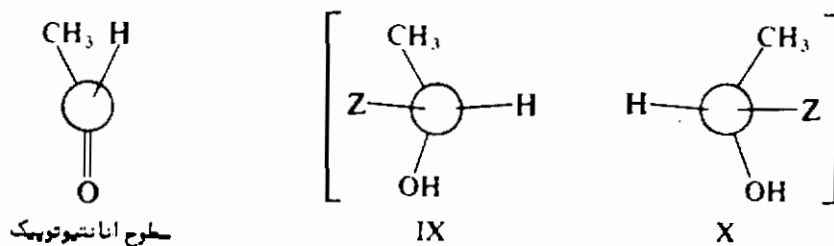
مسأله ۷-۱۱ یک فرمول استرئوشیمیایی برای هریک از ترکیبات زیر رسم نموده، و تمام مجموعه‌های لیگاندهای دی‌استرئوتوپیک را مشخص نمایید.

- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| (a) پروپیلن | (d) وینیل کلرید |
| (b) ایزوبوتیلن | (e) (S) - بوتیل کلرید نوع دوم |
| (c) ۲-متیل-۲-بوتن | (f) (S) - ۲-کلروپنتان |

یک عامل حمله‌کننده خواه فعال نوری و خواه غیرفعال نوری اختلاف بین این محیط‌ها را احساس خواهد کرد، و لیگاندها را از هم تشخیص خواهد داد. به‌عنوان مثال، حتی یک اتم برم حمله‌کننده هیدروژن‌های دی‌استرئوتوپیک ۱، ۲-دی‌کلروپروپان را مختلف خواهد یافت و در موقع حمله آنها را از هم تشخیص خواهد داد، آن‌دو با سرعت‌های متفاوتی جذب خواهند شد.

به هر جهت مانند قبل، جایگزینی فرضی لیگاندها، راه ساده‌تری تعیین ارتباط استرئوشیمیایی می‌باشد. و نیازی به جایگزینی واقعی و تشکیل استرئوایزومرها نیست. یک واکنشگر صرفنظر از نوع واکنش انجام شده لیگاندهای دی‌آسترئوتوپیک را از هم تشخیص خواهد داد. لیگاندهای انانتیوتوپیک و دی‌آسترئوتوپیک مجموعاً "لیگاندهای هتروتوپیک گفته می‌شوند، که به معنای لیگاندهایی در مکانهای مختلف" می‌باشند. دسته‌ای از لیگاندها در محیطهای استرئوشیمیایی یکسان - لیگاندهایی که جایگزینی فرضی آنها محصولات یکسانی را تولید می‌کند - لیگاندهای هموتوپیک نامیده می‌شوند، که به معنای لیگاندهایی در مکان یکسان " می‌باشند.

ما کارمان را با بررسی رابطه استرئوشیمیایی بین قسمت‌های مختلف یک ملکول آغاز کردیم و تا اینجا لیگاندهای مختلف - اتمها یا گروه‌های مختلف متصل به ملکول - را مورد بحث قرار دادیم. حال وقتی با یک ملکول مسطح - یا یک ملکول شامل یک قسمت مسطح - سروکار داریم، آنرا به عنوان چند سطحی در نظر می‌گیریم. به عنوان مثال، این کار را، در بحث واکنشهای افزایشی آلکن‌ها (بخش ۶-۸ و ۱۸-۸) و ترکیبات کربونیل (۱۵-۱۱) انجام داده‌ایم. حال بیایید به رابطه استرئوشیمیایی بین سطوح مختلف این ملکول برگردیم. مانند قبل، از مفهوم تعداد ایزومر استفاده می‌نماییم. اگر دو سطح از یک ملکول واقعاً هم‌ارز باشند، اتصال یک اتم یا یک گروه به هر کدام، محصول یکسانی تولید می‌کند. ملکولی ساده مانند استالدهید را در نظر می‌گیریم. به عنوان یک آلدهید، واکنش افزایشی نوکلئوفیل را متحمل می‌شود. به عنوان مثال، افزایش معرف گرینیار (بخش ۱۲-۱۵) یا هیدرید (بخش ۱۵-۱۱)، فرض می‌کنیم که یک نوکلئوفیل مثل Z؛ به کربن گروه کربونیل وصل شده باشد و برای کامل شدن واکنش یک پروتون به اکسیژن گروه کربونیل متصل باشد. همان‌طور که دیده‌ایم استالدهید، یک ملکول مسطح می‌باشد. ما می‌توانیم Z را به هر یک از سطوح آن وصل کنیم و بسته به آن سطح، IX و یا X را به دست می‌آوریم. اینها انانتیومر می‌باشند. ما بطور ذهنی یک مرکز کایرال جدید ایجاد کرده‌ایم.

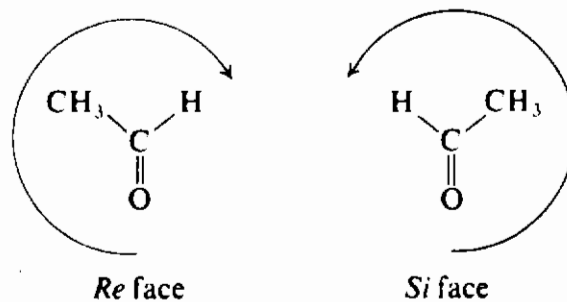


چون محصولات یکسان نیستند، ولی استرئوایزومر می‌باشند، لذا دو سطح از نظر استرئوشیمیایی هم‌ارز نیستند، آنها مثالهایی از سطوح انانتیوتوپیک می‌باشند؛ اتصال یک

لیگاند به هر یک از این سطوح، یکی از آنانتیومهای هر زوج را تولید می‌کند.

اتم مرکزی سطوح آنانتیوتوپیک نوع دیگری از مرکز پرو-کایرال می‌باشد، همان‌طور که کربن CWWXY یک مرکز پروکایرال چهاروجهی است، کربن CWXY یک مرکز پروکایرال سه‌وجهی می‌باشد.

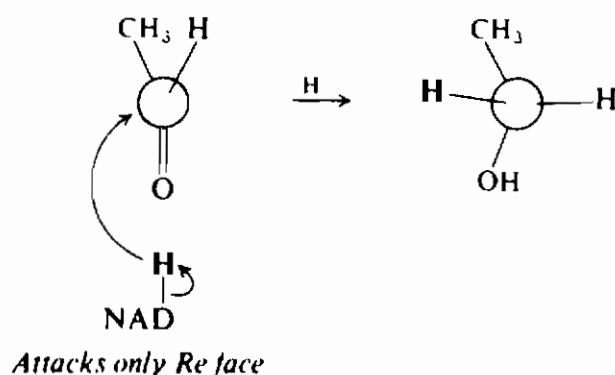
برای مشخص کردن یک سطح خاص از یک زوج آنانتیوتوپیک، آنرا با روش کاهن - اینگلد - پرلوگ وفق می‌دهیم، تقدم را مطابق معمول (بخش ۱۶-۴) برای سه‌لیگاند متصل به مرکز پروکایرال (سه‌وجهی) تعیین می‌کنیم و آنرا مانند سطحی که روی کاغذ قرار گرفته در نظر می‌گیریم. اگر مطابق معمول عمل کرده، بر طبق کاهش تقدم لیگاندها، چشمانمان را در جهت عقربه‌های ساعت حرکت دهیم، سطحی که رو به بالا و بطرف راست با عنوان، سطح *Re* (راست‌گرد) مشخص می‌شود، اگر برخلاف جهت عقربه‌های ساعت حرکت با عنوان سطح *Si* (چپ‌گرد) مشخص می‌گردد. به‌عنوان مثال:



حال اگر یک واکنشگر غیرفعال نوری به یکی از سطوح زوج آنانتیوتوپیک نزدیک شود، اختلافی بین آنها احساس نمی‌کند و بدون هیچ فرقی به آنها حمله خواهد کرد. ولی یک واکنشگر فعال نوری اختلاف بین آنها را احساس کرده و آنها را از هم تشخیص می‌دهد، به عبارت دیگر خود را به سطح مقدم‌تر متصل خواهد نمود.

باز هم یادآور می‌شویم که اتصال فرضی یک لیگاند فقط یک تست ذهنی می‌باشد و ساده‌ترین راه برای شناسایی سطوح آنانتیوتوپیک است، یک واکنشگر کایرال حتی اگر آنانتیومرها تشکیل نشده باشند، این سطوح را از هم تشخیص می‌دهد، و در واکنش شیمیایی واقعی احتیاجی به تشکیل یک مرکز کایرال جدید نمی‌باشد.

همان‌طور که دیدیم، در احیای آنزیمی استالدهید به اتانول، NADH هیدروژن را فقط به یکی از سطوح آلدهید انتقال می‌دهد - سطحی که آنرا سطح *Re* می‌شناسیم. چون لیگاند وصل شده، H، همانند لیگاند موجود در ملکول می‌باشد، آنانتیومرها تشکیل نمی‌شوند. با این وجود این سطوح آنانتیوتوپیک هستند و یک تمایز کلی بین آنها موجود می‌باشد.



بسته به ساختمان بقیه ملکول ، سطوح دی‌آسترئوتوپیک نیز می‌توانند وجود داشته باشند: اتصال یک لیگاند به هر یک از سطوح یکی از زوج دی‌آسترئومرها را تولید می‌کند. مانند لیگاندهای دی‌آسترئوتوپیک ، این سطوح دی‌آسترئوتوپیک توسط هرواکشگر فعال یا غیرفعال نوری از یکدیگر قابل تشخیص می‌باشند .

سطوح انانتیوتوپیک و دی‌آسترئوتوپیک را مجموعاً "سطوح هتروتوپیک" می‌نامند . سطوحی که هتروتوپیک نیستند - یعنی از نظر استرئوشیمیائی هم‌ارز هستند - هموتوپیک نامیده می‌شوند

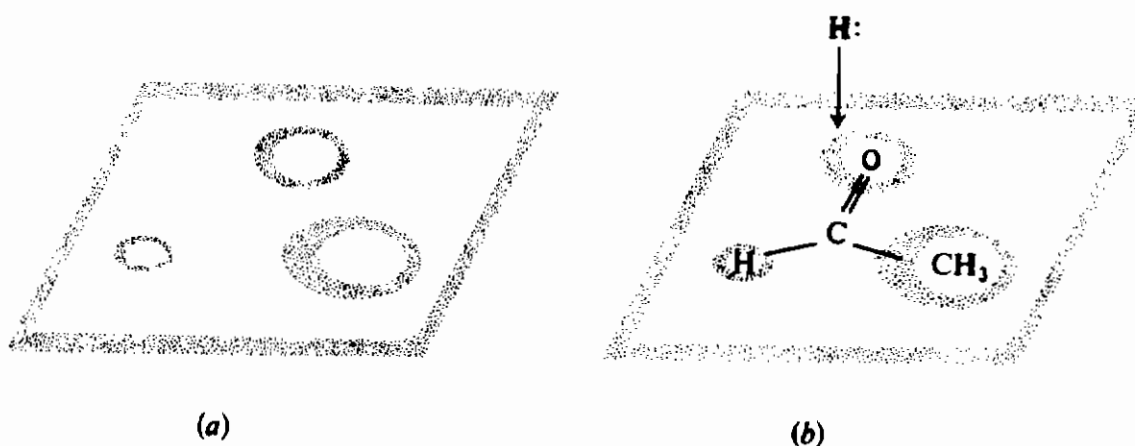
مسأله ۸ - ۱۱ یک فرمول ساختمانی برای هر یک از ترکیبات زیر رسم نمائید . تمام زوجهای هتروتوپیک را تعیین کرده و بگوئید که هر زوج انانتیوتوپیک است یا دی‌آسترئوتوپیک هر سطح را به صورت *Re* یا *Si* مشخص نمائید .

- | | |
|---|-----------------------------------|
| (a) پرهیونا آلدئید . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ | (e) ایزوبوتیلن |
| (b) استون CH_3COCH_3 | (f) ۱ - برومو - ۲ - متیل پروپن |
| (c) R - ۳ - متیل - ۲ - پنتانول | (g) (Z) - ۱ - کلرو پروپن |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ | (h) (S) - ۳ - فنیل - ۱ - بوتن |
| (d) ۲ - برومو پروپن | |

تاکنون در این بخش فقط بطور کلی صحبت به میان آورده ایم ؛ گفتیم که یک واکنشگر فعال نوری " اختلاف میان محیطهای تصویرآینه‌ای را احسان کرده " و در نتیجه لیگاندها یا سطوح انانتیوتوپیک را از هم تشخیص می‌دهد . حال اجازه دهید به بررسی جزئیات به پردازیم . اجازه دهید احیای آنزیمی استالدهید را به عنوان یک مثال انتخاب کرده ، و ببینیم چه مواردی را شامل می‌شود .

همان‌طور که خواهیم دید یک آنزیم ، ملکولی بسیار بزرگ است و تمام یا قسمت اعظم آن پروتئین می‌باشد . آنزیم یک زنجیر طویل مارپیچ ، و چین خورده پیچیده بی‌نظم می‌باشد که در نگاه اول یک آرایش تصادفی دارد ولی همین آرایش خاص جزو خصوصیات ذاتی هر

مولکول آنزیم است، (به عنوان مثال ساختمان سه بعدی α -شیموتریپسین در فصل ۳۱ را ملاحظه کنید). این شکل خاص آنزیم را قادر به انجام وظیفه مخصوص خود می نماید. مانند هر نوع سابستریتی، استالدهید با آنزیم پیوند دارد. در یک مکان خاصی از این ملکول بزرگ، محلی که دارای اندازه، شکل و طبیعت شیمیایی مناسب برای نگهداری استالدهید می باشد، وجود دارد. (همان طور که امیل فیشر (فصل ۳۵) عنوان نمود، آنزیم و ماده اولیه، باید مانند قفل و کلید به هم جفت شوند). اجازه دهید این محل را به طور شماتیک (شکل ۷-۱۱) به صورت سه حفره در سطح آنزیم نشان دهیم:



شکل ۷-۱۱ نمایش شماتیک احیای آنزیمی استالدهید (a) محل اتصال بر روی سطح آنزیم با حفره هایی برای H و O ، CH_3 (b) استالدهید در تنها موضعی که می تواند جای گیرد؛ سطح Re سمت بالا است فقط این سطح می تواند H از NADH دریافت کند.

یک حفره بزرگ برای CH_3 ، یک حفره متوسط برای O و یک حفره کوچک برای H همان طور که نشان داده شده ما می توانیم استالدهید را طوری در محل قرار دهیم که هرلیگاند در حفره مناسب خود قرار گیرد. البته فقط وقتی که یک سطح خاص از ملکول (سطح Re) به طرف بالا باشد. اگر ملکول را پشت و رو کنیم، وضعیت نامناسب ایجاد می گردد؛ مثلاً می توان اکسیژن را در حفره متوسط خود قرار داد، ولی CH_3 در بالای حفره کوچک و H در حفره بزرگ قرار می گیرد. (برای جفت شدن با قفل، کلید باید بطرف بالا باشد). عامل احیاکننده، کوآنزیم NADH ، نیز به طریقی خاص متصل به آنزیم می باشد؛ درست در محلی مناسب برای انتقال H به استالدهید. بر طبق نمای شماتیک این انتقال فقط به سطح بالایی استالدهید انجام می شود. چون سطح Re آلدهید باید بطرف بالا باشد، انتقال فقط به این سطح انجام می گیرد (کلید فقط هنگامی می تواند در قفل به چرخد که به انتهای آن رسیده باشد).

بنابراین واکنشگر - آنزیم - کوآنزیم - از طریق کایرالیتته خود محیطهای تصویرآینه‌ای دوسطح را شناسائی کرده و از هم تشخیص می‌دهد .

مسأله ۹ - ۱۱ شکل ۷-۸ (صفحه ۴۷۶) هیدروژناسیون - با کاتالیزور ویلکینسون - ۱- استامید و پروپیونیک اسید را به اسیتل آلانین ، که در اثر هیدرولیز تولید آلانین آمینو اسید می‌کند را نشان می‌دهد .

(a) هنگامی که R - پروفور قسمتی از کاتالیزور است ، این سنتز سرانجام تولید آمینواسید طبیعی (S) - آلانین را می‌نماید . با توجه به طبیعت مرحله هیدرولیز (ساختمانهای را که شامل می‌شود نگاه کنید) . انتظار دارید که کدامیک از استیل آلانین ها در شکل ۷ - ۸ این آمینواسید را تولید کنند ؟ (b) سطوح انانتیوتوپیک را در ۱- استامید دو پروپیونیک اسید مشخص کرده و هریک را با Re یا Si نشان دهید .

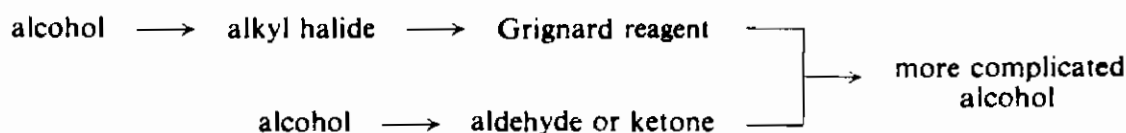
(c) هیدروژن ترجیحا " به کدامیک از این سطوح افزوده می‌گردد ؟

مسأله ۱۰ - ۱۱ با عملی مشابه با شکل ۷-۱۱ ، بطریق شماتیک نشان دهید که NAD^+ چگونه هیدروژنهای انانتیوتوپیک اتانول را از هم تشخیص می‌دهد .

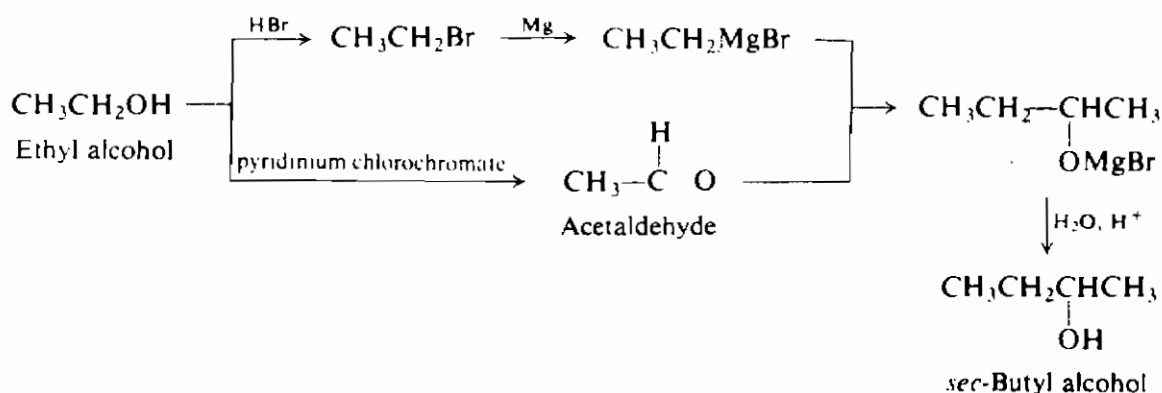
۱۲ - ۱۱ سنتز الکلها

Synthesis of alcohols

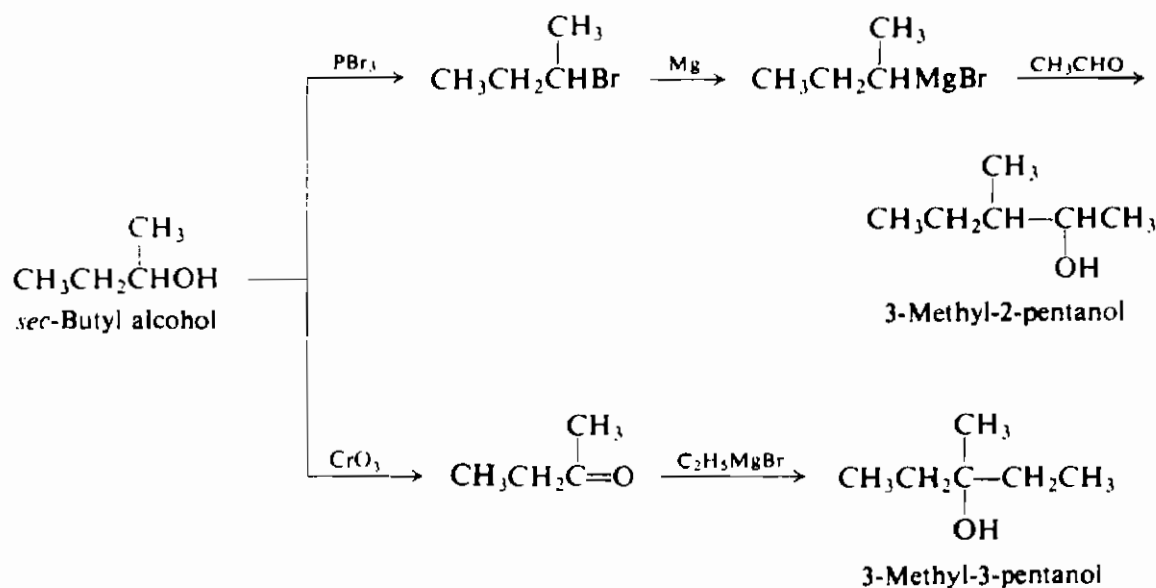
اجازه دهید تصویر وسیع تری از سنتز الکلهای پیچیده به دست آوریم . ما آموختیم (بخش ۱۲-۱۰) که آنها اغلب از واکنشگرهای گرینارد با آلدئیدها و کتونها به دست می‌آیند در این فصل آموختیم که آلدئیدها و کتونها و همچنین آلکیل هالیدهایی که از آنها معرفهای گرینارد ساخته می‌شوند ، خود از الکلها حاصل می‌شوند . نهایتاً فهمیدیم که الکلهای ساده ترکیباتی هستند که به سادگی قابل دسترس می‌باشند . سپس ما راههای سنتزی برای الکلهای پیچیده را از الکلهای ساده در اختیار داریم .



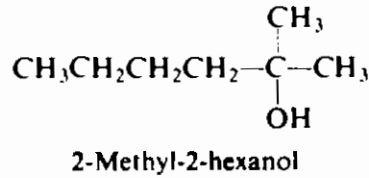
به عنوان یک مثال ساده ، تبدیل اتیل الکل دوکربنه را به بوتیل الکل نوع دوم چهار کربنه در نظر می‌گیریم .



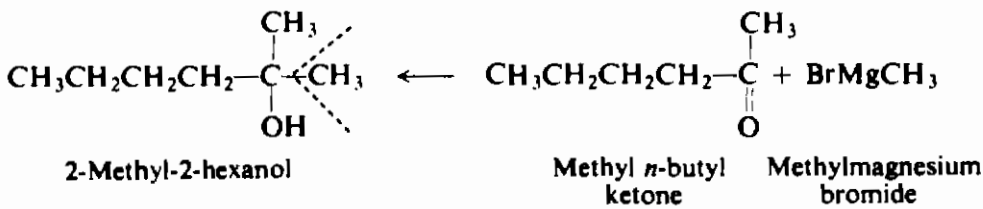
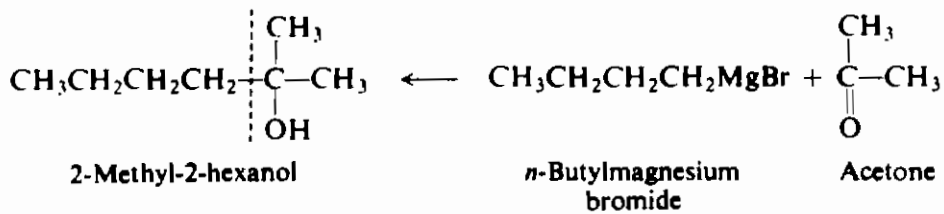
با استفاده از بوتیل الکل نوع دوم بدست آمده ، می توانیم حتی الکلهای پیچیده تر را تهیه نماییم .



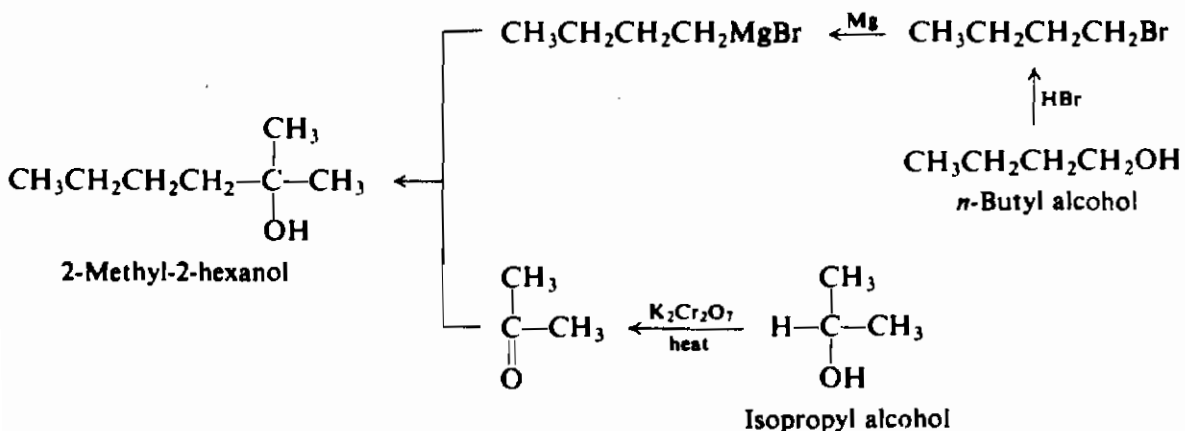
با توجه به این که ما شیمی مراحل منفرد را می دانیم ، چگونه می توانیم راهی برای تهیه این الکلهای پیچیده را طراحی نمائیم ؟ تقریباً در هر سنتز آلی ، بهترین راه ، " برگشتن به عقب " از ترکیب مورد نظر است ، چند راه برای ساختن یک الکل پیچیده وجود دارد . چندین راه برای تهیه واکنشگر گرینیارد یا آلدهید و یا کتونها نیز وجود دارد ، و بهمین ترتیب می توانیم به مواد اولیه نهایی برسیم . از طرف دیگر الکلها می توانند متحمل بسیاری از واکنشهای مختلف شوند ، که اگر ما به مساله از طرف دیگر نگاه کنیم ، تعداد زیادی از راهها را پیدا می نمائیم که چند تا از آنها ما را بجایی که می خواهیم برویم هدایت می کنند . اجازه دهید تصور کنیم (و کاملاً منطقی است) که ما همه الکلهای چهار کربنه یا کمتر را در اختیار داریم و مثلاً " می خواهیم ۲-متیل - ۲-هگزانول را بسازیم . اجازه دهید ساختمان را نوشته و بهینیم برای ساختن آن به چه نیاز مندیم .



از آنجا که این الکل یک الکل نوع سوم است، ما باید از یک معرف گرینیارد و یک کتون استفاده نمائیم. ولیکن چه معرف گرینیاردی؟ و کدام کتون؟ با استفاده از همین طرز برخورد (بخش ۱۵ - ۱۵) ملاحظه می‌کنیم که دو امکان وجود دارد.



از این دو امکان، یکی را که شامل استفاده از معرف گرینیارد چهارکربنه و کتون سه‌کربنه است انتخاب می‌نمائیم، حال چگونه می‌توان این ترکیبات را ساخت. و این معرف گرینیارد فقط از آلکیل هالید مربوطه یعنی *n*-بوتیل برومید ساخته می‌شود. و این ترکیب بنوبه خود به احتمال زیاد از الکل مربوطه یعنی *n*-بوتیل الکل حاصل می‌شود. البته برای تهیه استون به ایزوپروپیل الکل نیاز است. با جمع بندی کل سنتز، ترتیب زیر را خواهیم داشت.



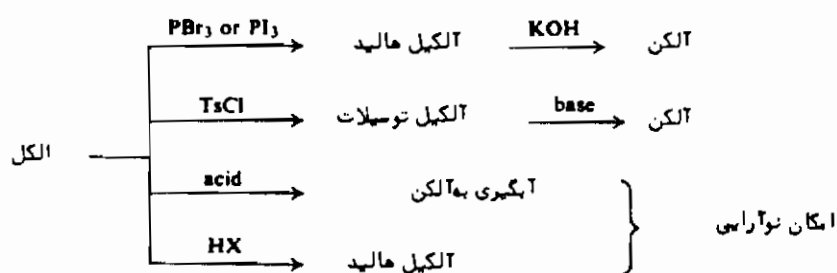
حال که می‌دانیم چگونه می‌توان الکل‌های پیچیده را از الکل‌های ساده تهیه نمود ، چه استفاده‌ای از آنها می‌کنیم ؟

Syntheses using alcohols

۱۱ - ۱۳ سنتزها با استفاده از الکلها

الکل‌های که طرز تهیه‌شان را یاد گرفتیم می‌توانند به انواع ترکیبات دیگر که دارای اسکلت کربنی الکل اولیه هستند تبدیل شوند ، از الکل‌های پیچیده ، قادریم آلدهیدها ، کتونها ، اسیدها ، هالیدها ، آلکنها ، آلکینهای پیچیده و غیره را بسازیم .
 آلکیل هالیدها با استفاده از هیدروژن هالیدها یا فسفر هالیدها ، از الکلها ساخته می‌شوند فسفر هالیدها اغلب مطلوب‌ترند زیرا آنها زمینه کمتری برای ایجاد نوآرایی فراهم می‌آورند (بخش ۳۲-۶) .

آلکنها یا از آگیری مستقیم الکلها و یا به وسیله هیدروهاوژن زدایی از آلکیل هالیدهای واسطه ، تهیه می‌گردند ؛ برای اجتناب از نوآرایی ، اغلب هیدروهاوژن زدایی از هالیدها را انتخاب می‌نمائیم ، اگرچه این راه شامل یک مرحله اضافی باشد . یا گاهی بهتر است حذف از آلکیل سولفوناتها را مورد استفاده قرار دهیم .

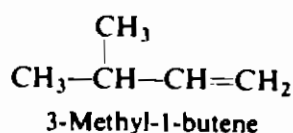


دیدیم (بخش ۱۵-۳) که بهترین راه برای تهیه آلکنها ، هیدروژناسیون آلکن مربوطه است ، بنابراین ، اکنون دارای روشی هستیم که از الکل‌های پیچیده ، آلکن‌های پیچیده را بسازیم . آلدهیدها و کتون‌های پیچیده از اکسیداسیون الکل‌های پیچیده حاصل می‌شوند . به وسیله واکنش با واکنشگرهای گرینیارد این آلدهیدها و کتون‌ها به الکل‌های حتی پیچیده‌تر تبدیل می‌شوند .

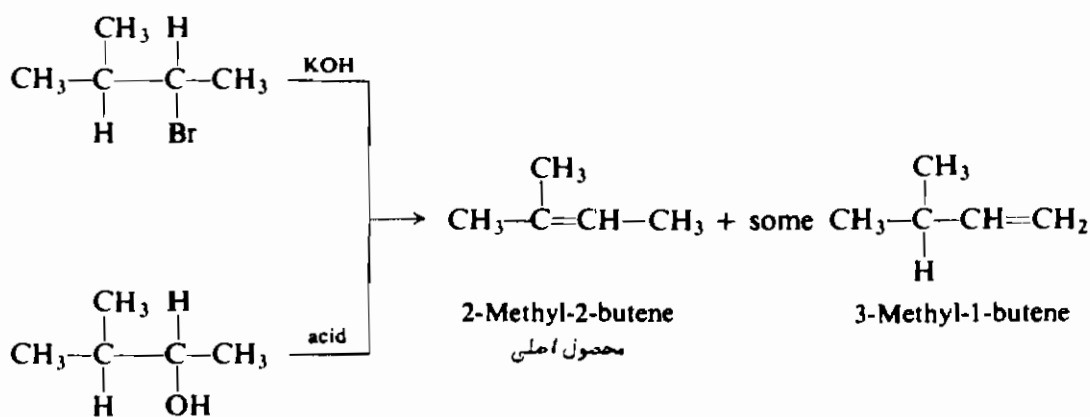
یک شیمیدان می‌تواند با داشتن زمان ، واکنشگرهای معدنی لازم و اتانول و اطلاعات بخش ۱-۱۰ ، همه ترکیبات آلیفاتیکی را که تا بحال ساخته شده‌اند بسازد و همچنین ترکیبات آروماتیک را نیز تهیه نماید .

در طراحی سنتز ترکیباتی از انواع دیگر، باز هم از سیستم "کار از آخر" استفاده می‌نمائیم. سعی می‌کنیم که سنتزها را تا حد امکان به چند مرحله محدود نمائیم ولیکن بهر حال خلوص ترکیبات را فدای زمان نمی‌نمائیم. به عنوان مثال جایی که نوآرایی ممکن است اتفاق بیفتد ما یک آلکن را بجای اینکه از واکنش یک مرحله‌ای آگیری تهیه کنیم، از یک واکنش دو مرحله‌ای از طریق یک هالید یا سولفونات تهیه می‌کنیم.

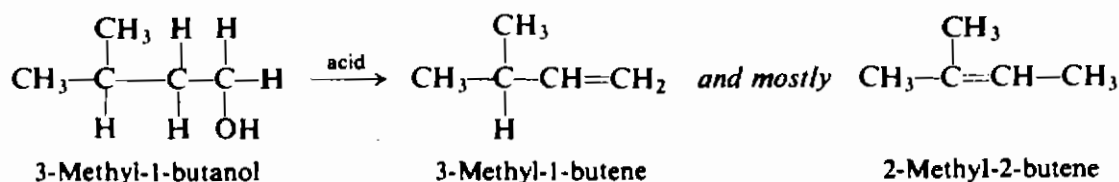
دوباره فرض کنید که الکل‌های چهار کربنه یا کمتر را در دسترس داریم، و ۳-متیل-۱-بوتن را به عنوان مثال انتخاب می‌نمائیم. این ترکیب می‌تواند از هیدرو هالوژن زدایی یک



آلکیل هالید با همان اسکلت کربنی و یا به وسیله آگیری از یک الکل ساخته شود. چنانچه هالوژن یا گروه هیدروکسیل به C-2 متصل باشد ما مقداری از ترکیب مطلوب را به دست می‌آوریم ولیکن مقدار بیشتری از ایزومر آن یعنی ۲-متیل-۲-بوتن حاصل می‌شود.



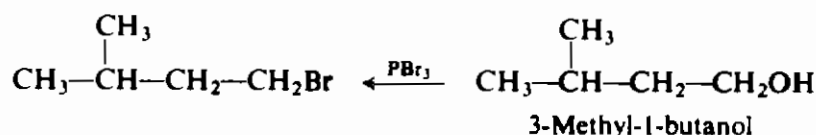
از این رو ترکیبی انتخاب می‌نمائیم که گروه عاملی به C-1 متصل باشد. بهر حال چنانچه از الکل استفاده کنیم احتمال نوآرایی زیادی وجود داشته و دوباره ۲-متیل-۲-بوتن پایدارتر حاصل می‌شود.



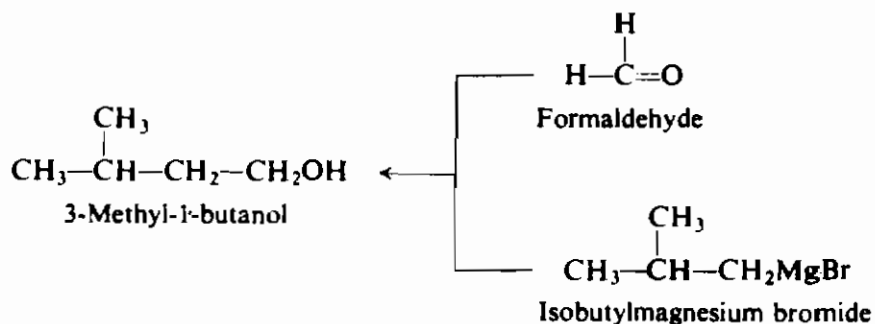
فقط هیدروها لوژن زدایی ۱- برومو-۳- متیل بوتان منجر به تشکیل محصول مطلوب به طور خالص می شود .



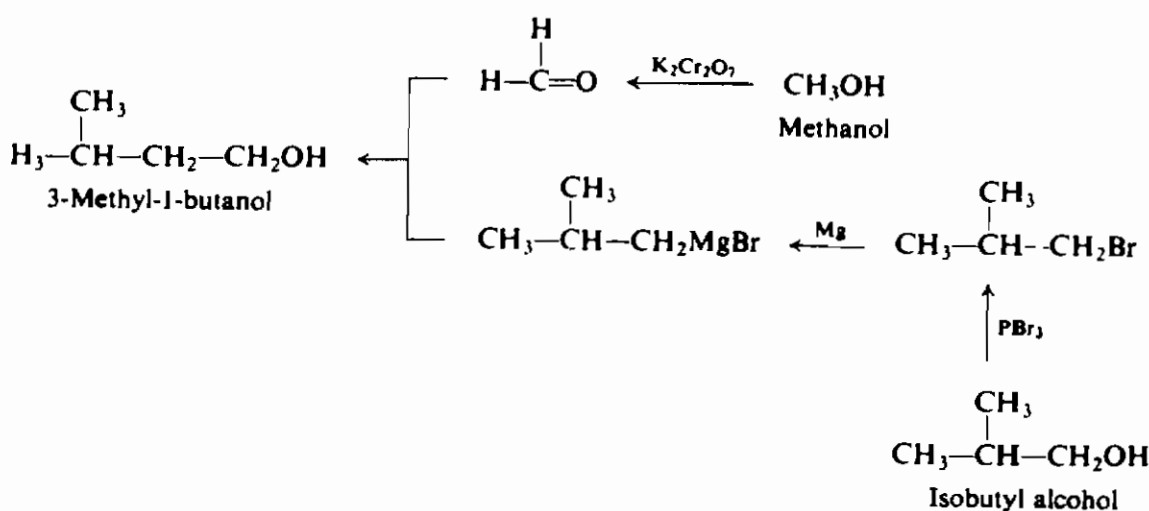
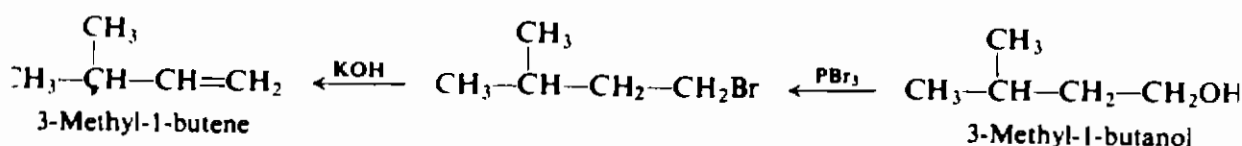
چگونه می توانیم الکیل هالید لازم را تهیه نماییم ؟ به طور قطع نه به وسیله برومیناسیون یک آلکان ، زیرا حتی اگر می توانستیم یک آلکان مناسب را به طریقی تهیه کنیم ، برومیناسیون تقریباً " بطور کامل در موقعیت نوع سوم اتفاق افتاده و محصول نامناسبی را ایجاد می کند (کلریناسیون ، منجر به تشکیل کلرید مناسب می شود ولیکن این ترکیب جزء کوچکی از یک مخلوط با تعداد ترکیبات زیاد است) . به طور معمول ، این هالید را از الکل مربوطه تهیه می نماییم و الکل مربوطه در این حالت ۳- متیل-۱- بوتانول خواهد بود . از آنجا که این ترکیب یک الکل نوع اول است (بدون شاخه در نزدیکی گروه -OH) و چون از طریق کربوکاتیون تشکیل یک هالید نمی دهد ، لذا نوآرایی صورت نمی پذیرد ؛ از این رو می توان از هیدروژن برومید یا PBr_3 استفاده کرد .



حال چگونه می توان ۳- متیل-۱- بوتانول را سنتز نمود ؟ این ترکیب یک الکل نوع اول بوده و شامل یک کربن بیش از بزرگترین الکل موجود است ؛ از این رو ما از واکنش واکنشگر گرینیارد و فرم آلدهید استفاده می کنیم . واکنشگر گرینیارد مورد لزوم ایزوبوتیل منیزیم برومید است که از ایزوبوتیل برومید تهیه می شود که خود از ایزوبوتیل الکل قابل تهیه است . فرم-



آلدهید از اکسیداسیون متانول قابل تهیه است. طریق کلی که ما انتظار داریم از آن ۳-متیل ۱-بوتن حاصل ایجاد شود به قرار زیر است:



۱۴ - آنالیز الکلها - صفات اختصاصی - تست یدو فرم

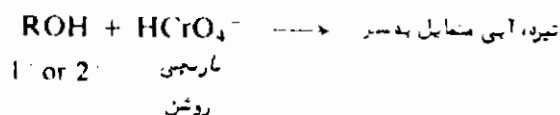
Analysis of alcohols. Characterization. Iodoform test

الکلها در سولفوریک اسید سرد و غلیظ محلولند، این خصوصیت برای آلکنها، آمینها، بویژه ترکیبات اکسیژن دار و ترکیباتی که به سادگی سولفون می شوند نیز وجود دارد (الکلها مانند سایر ترکیبات شامل اکسیژن ایجاد نمکهای اکسونیم می نمایند که در سولفوریک اسید بسیار قطبی حل می شود).

الکلها به وسیله پرمنگنات سرد و رقیق خنثی اکسید نمی شوند (گرچه الکلها نوع اول و دوم البته به وسیله پرمنگنات تحت شرایط سخت تر اکسید می شوند). بهر حال همان طور که دیده ایم (بخش ۲۹-۸) الکلها اغلب شامل ناخالصیهایی هستند که تحت چنین شرایطی اکسید می شوند و از اینرو تست پرمنگنات باید با احتیاط در نظر گرفته شود. الکلها برم در کربن تتراکلرید را بیرنگ نمی کنند. این خصوصیت آنها را از آلکنها و آلکینها متمایز می سازد.

الکلها به وسیله اکسیداسیون با کرومیک انیدرید CrO_3 در محلول سولفوریک اسید از الکنها و الکینها و در واقع تقریباً از هر نوع ترکیب دیگری قابل تمیزند. در عرض دود دقیقه

محلول نارنجی روشن تبدیل به محلول تیره، آبی متمایل به سبز می شود.



الکلهای نوع سوم به این تست جواب نمی دهند، آلدهیدها به این تست جواب می دهند ولیکن بسهولت از طرق دیگر متمایز می شوند (بخش ۱۶-۱۸).

واکنش الکلها با سدیم فلزی که همراه با متصاعد شدن گاز هیدروژن است برای شناسایی الکلها بکار می رود؛ البته ترکیب مرطوبی از هرنوع همین عمل را انجام می دهد تا حدی که همه آب مصرف شود.

حضور گروه --OH در یک مولکول اغلب بوسیله تشکیل یک استر در اثر واکنش با یک اسید کلرید یا انیدرید (بخش ۱۶-۱۹) مشخص می شود. بعضی از استرها دارای بوی شیرینی هستند؛ بعضی دیگر به صورت جامد هستند و نقطه ذوب مشخصی دارند و می توان از آنها به عنوان مشتق در شناسایی استفاده نمود (اگر فرمولهای مولکولی ماده اولیه و محصول مشخص باشد، ممکن است محاسبه نمود که چند گروه --OH در مولکول وجود دارد).

مسأله ۱۱-۱۱ جدولی تهیه کنید که نشان دهنده عکس العمل هرنوع ترکیبی که تا کنون مورد مطالعه قرار داده ایم با واکنشگرهای زیر باشد.

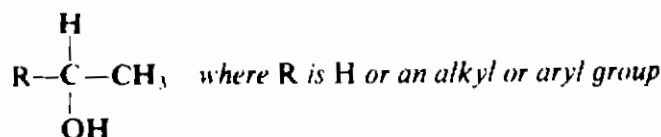
(a) H_2SO_4 سرد و غلیظ (b) KMnO_4 سرد رقیق، خنثی

(c) Br_2 در CCl_4 (d) CrO_3 در H_2SO_4 (e) فلز سدیم

این که یک الکل نوع اول، دوم یا سوم باشد بوسیله تست لوکاس نشان داده می شود. این تست بر اساس اختلاف در فعالیت این سه دسته در مقابل هیدروژن هالیدها است (بخش ۳۲-۶). الکلها (نه با بیشتر از ۶ کربن) در معرف لوکاس، مخلوطی از هیدروکلریک اسید غلیظ و روی کلرید، محلولند. (چرا آنها در این محلول بیش از آب محلولند؟) آلکیل کلریدهای مربوطه غیر محلولند. تشکیل یک کلرید از یک الکل به وسیله تیره شدن مشخص می شود که با جدا شدن کلرید از محلول ظاهر می شود؛ از این رو زمان لازم برای تیره شدن فعالیت الکل را آشکار می سازد.

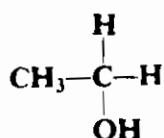
یک الکل نوع سوم سریعاً با معرف لوکاس وارد واکنش می شود در حالی که یک الکل نوع دوم برای انجام واکنش پنج دقیقه زمان لازم دارد؛ یک الکل نوع اول دردمای اطاق بطور قابل ملاحظه ای وارد واکنش نمی شود. آلکیل الکل به سرعت الکلهای نوع سوم با معرف لوکاس

ترکیب می‌شود، به‌رحال آنیل کلرید حاصل در معرف محلول است. (چرا؟)
 این‌که یک الکل یک واحد ساختمانی ویژه را دارا باشد یا نباشد به‌وسیله تست ید و فرم
 مشخص می‌گردد. الکل باید سدیم هیدروکسید (سدیم هیپویدیت NaOI) وارد واکنش می‌شود
 یک الکل با ساختمان



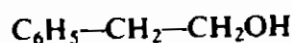
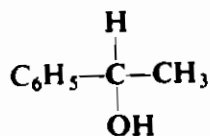
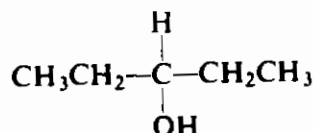
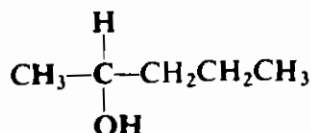
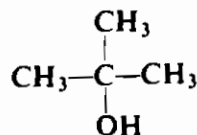
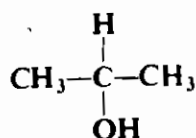
ایجاد رسوب زرد ید و فرم (CHI_3 , m.p. 119°) را می‌نماید. به‌عنوان مثال:

به‌تست ید و فرم جواب
مثبت می‌دهد

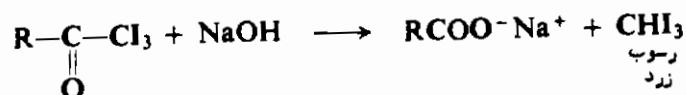
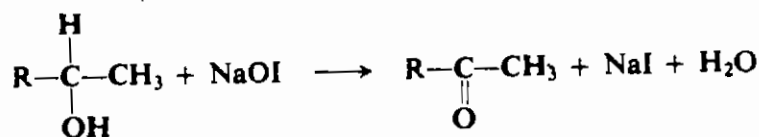


به‌تست ید و فرم جواب
منفی می‌دهد

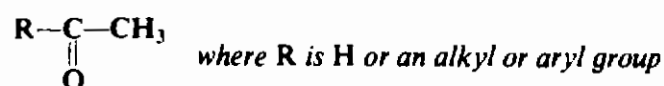
هر الکل نوع
اول دیگر



واکنش شامل اکسیداسیون، هالوژناسیون و گسستن است.



بر اساس این معادلات انتظار می‌رود ترکیبی با ساختمان

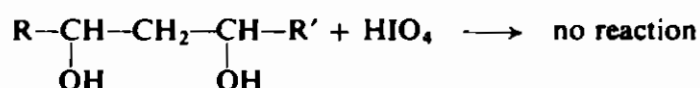
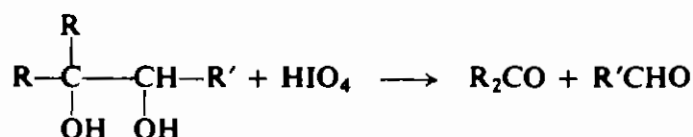
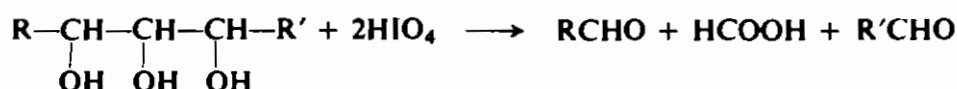
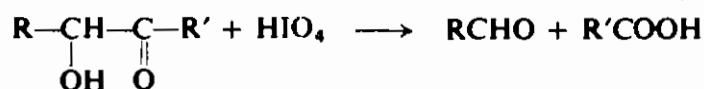
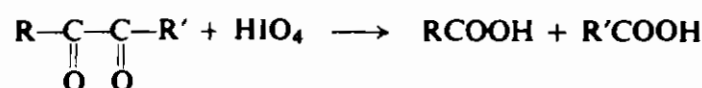
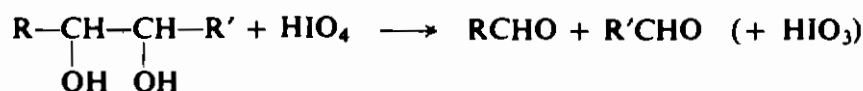


نیز جواب مثبتی به این تست بدهد (پخش ۱۶-۱۸).
در حالت‌های خاصی این واکنش صرفاً "به عنوان تست مورد استفاده قرار نمی‌گیرد بلکه برای سنتز کربوکسیلیک اسیدها، RCOOH به کار می‌رود. در اینجا هیپروبرومیت با هیپوکلریت ارزانتر احتمالاً" مورد استفاده قرار می‌گیرد.
(تجزیه طیفی الکلها در بخشهای ۶-۱۷ و ۱۷-۱۷ مورد بحث قرار خواهد گرفت).

۱۵-۱۱ آنالیز ۲، دی‌الها . اکسیداسیون با پریدیک اسید

Analysis of 1,2-diols. Periodic acid oxidation

ترکیباتی که شامل دو یا چند گروه -OH یا =O چسبیده به اتمهای کربن هستند در اثر واکنش با پریدیک اسید متحمل اکسیداسیون همراه با گسستن پیوندهای کربن-کربن می‌شوند به عنوان مثال

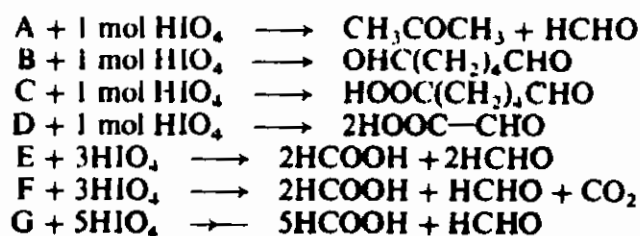


این اکسیداسیون برای تعیین ساختمان، به ویژه مفید است، از نظر کیفی، انجام اکسیداسیون به وسیله HIO_4 با ایجاد رسوب سفید (AgIO_3) در اثر افزایش نیترات نقره مشخص می‌شود. از آنجا که واکنش معمولاً کمی است، اطلاعات با ارزشی از طبیعت و میزان محصولات و مقدار پریدیک اسید مصرف شده حاصل می‌شود.

مسأله ۱۲ - ۱۱ هنگامی که یک مول از هر یک از ترکیبات زیر یا HIO_4 وارد واکنش شود محصولات چیست و چند مول از HIO_4 مصرف می‌شود؟

- | | |
|--|---|
| (a) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ | (e) <i>cis</i> -1,2-cyclopentanediol |
| (b) $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$ | (f) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$ |
| (c) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OCH}_3$ | (g) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (d) $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | |

مسأله ۱۳ - ۱۱ ساختمان هر یک از ترکیبات زیر را تعیین نمایید:



مسائل

- با توجه به، پنتیل الکل‌های ایزومری مسأله ۱ (a)، صفحه ۶۶۹ (a) نشان دهید کدامیک (اگر وجود داشته باشد) به تست یدوفرم جواب مثبت می‌دهد، (b) شرح دهید، هر کدام به معرف لوکاس، چگونه جواب می‌دهند. (c) شرح دهید که هر کدام چگونه در مقابل کرومیک انیدرید جواب می‌دهند. (d) همه مراحل سنتز ممکن را برای هر کدام، با شروع از الکلها با چهار کربن یا کمتر و با استفاده از هر واکنشگر معدنی لازم، بنویسید.
- ساختمانها و نامهای محصولات اصلی قابل انتظار (اگر وجود دارند) از واکنش سیکلوهگزانول را با ترکیبات زیر بنویسید.

- (a) cold conc. H_2SO_4
 (b) H_2SO_4 , heat
 (c) cold dilute $KMnO_4$
 (d) CrO_3 , H_2SO_4
 (e) Br_2/CCl_4
 (f) conc. aqueous HBr
 (g) $P + I_2$
 (h) Na
 (i) CH_3COOH , H^+
 (j) H_2 , Ni
 (k) CH_3MgBr
 (l) $NaOH(aq)$
 (m) product (f) + Mg
 (n) product (m) + product (d)
 (o) product (b) + cold alk. $KMnO_4$
 (p) product (b) + Br_2/CCl_4
 (q) product (b) + H_2 , Ni
 (r) product (b) + N -bromosuccinimide
 (s) product (b) + $CHCl_3 + t$ -BuOK
 (t) product (d) + C_6H_5MgBr
 (u) tosyl chloride, OH^-
 (v) product (u) + t -BuOK

۳ - همه مراحل سنتز آزمایشگاهی ممکن هر یک از ترکیبات زیر را از n - بوتیل الکل ، با استفاده از واکنشگرهای معدنی لازم ، بنویسید ، از دستورالعمل صفحه ۳۶۵ پیروی کنید

- (a) n - بوتیل برومید (i) (۱ - کلرو - ۲ - بوتانول)
 (b) ۱ - بوتن (j) اتیل سیکلو پروپان
 (c) n - بوتیل هیدروژن سولفات (k) (۱ ، ۲ - بوتان دیول)
 (d) پتاسیم - n - بوتوکسید (l) n - اکتان
 (e) n - بوترالدهید (m) ۴ - اکتانول
 $CH_3CH_2CH_2CHO$ (n) ۴ - اکتانون
 $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_3$ (o) ۵ - (n - پروپیل) - ۵ - نونانول
 (f) n - بوتیریک اسید (p) n - بوتیل - n - بوتیرات
 $CH_3CH_2CH_2COOH$ (h) ۲۰۱ - دی بروموبوتان
 $CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_2CH_2CH_2CH_3$

۴ - ساختمانها و (جاشیکه ممکن است) نامهای محصولات آلی اصلی زیر را بنویسید :

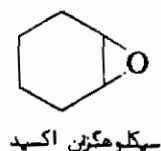
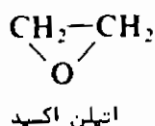
- (a) isopropyl alcohol + Mg
 (b) isobutyl alcohol + $C_6H_5COOH + H^+$
 (c) ethylene bromide + excess $NaOH(aq)$
 (d) n -butyl alcohol + H_2 , Pt
 (e) crotyl alcohol ($CH_3CH=CHCH_2OH$) + Br_2/H_2O
 (f) $CH_3OH + C_2H_5MgBr$

۵ - در بریتانیای کبیر در ده سال گذشته ، هزاران راننده بوسیله پلیس (مودبانه) متوقف شده و از آنها تقاضا شده است که در داخل یک " نفس سنج " بدمند ، نفس سنج یک لوله شیشه‌ای است شامل سلیکاژل آغشته به مواد شیمیایی خاص که بیک کیسه پلاستیکی منتهی می‌شود ، (اگر در بیشتر از نصف طول لوله ، رنگ زرد اصلی به سبز مبدل شود ،

راننده ناراحت شده و برافروخته می‌شود. ماده شیمیایی اشباع شده روی سلیکاژل چیست؟ چرا لوله سبز می‌شود و چرا راننده برافروخته می‌شود؟

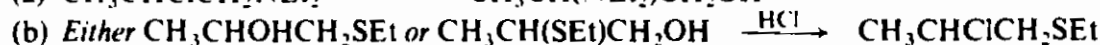
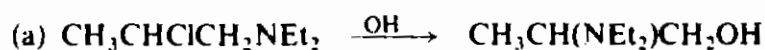
۶- (a) این حقیقت را که وقتی آلایل برومید در مجاورت H_2SO_4 رقیق قرار گیرد نه تنها ۱- برومو-۲- پروپانول بلکه، همچنین ۲- برومو-۱- پروپانول نیز حاصل می‌شود. چگونه توجیه می‌کنید؟ (b) به عکس، آلایل کلرید فقط یک محصول ۱- کلرو-۲- پروپانول ایجاد می‌کند. چگونه این اختلاف بین کلرید و برومید را توجیه می‌نمائید.

۷- ۲- کلرواتانول، در اثر مجاورت با سدیم هیدروکسید غلیظ آبی، به اپوکسید اتیلن اکسید تبدیل می‌شود.

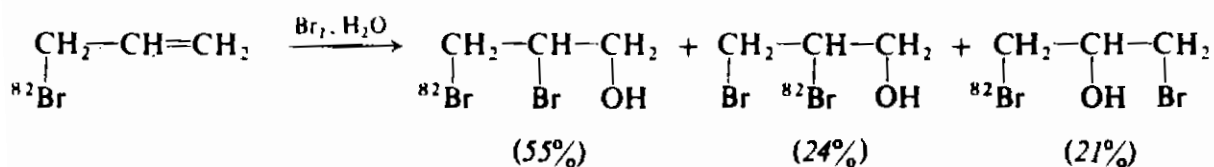


(a) با نشان دادن همه مراحل مکانیسم احتمالی این واکنش را بنویسید.
 (b) با استفاده از مدل مسیر فضایی را که متحمل می‌شود نشان دهید.
 (c) دلیلی برای اینکه چرا سدیم هیدروکسید بسادگی ترانس-۲- کلرو-۱- پروپانو-۱- هگزانول را به سیکلوهگزن اکسید تبدیل کرده ولیکن ایزومر سیس را به محصولی کاملاً مختلف تبدیل می‌کند، ارائه نمایید.

۸- مشاهدات زیر را به‌طور مشروح توجیه کنید.



۹- همانطور که دیده‌ایم (مساله ۱۰ صفحه ۵۴۰) آلایل برومید، در اثر واکنش با آب برم، عمدتاً "الکل نوع اول"، $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$ می‌دهد که، ظاهراً "به علت الکترون کشندگی -Br است که از قبل در مولکول می‌باشد، هنگامی که آلایل برومید بوسیله ^{82}Br نشان‌دار شود، و متحمل این واکنش گردد، محصولات زیر بدست می‌آیند.



(a) چگونه ایجاد ۲۴٪ از محصول با ^{82}Br متصل به C-2 را توجیه می‌کنید؟
 (b) هنگامی که آلایل کلرید نشان‌دار به‌طریقی مشابه، مورد استفاده قرار گیرد فقط

۴٪ از محصول نشان دار متصل به C-2 حاصل می شود . چگونه اختلاف بین کلرید و برومید را توجیه می کنید ؟

۱۰ - هم سیس و هم ترانس ۲- بروموسیکلو هگزانول در اثر مجاورت با HBr آبکی به محصول مشابهی تبدیل می شوند ، انتظار دارید که این ترکیب چه باشد ، و چگونه تشکیل آنرا از هردو سابستریت توجیه می کنید ؟

۱۱ - همه مراحل ، سنتز آزمایشگاهی ممکن هر یک از ترکیبات زیر را از سیکلو هگزانول و هر واکنشگر آلیفاتیک ، آروماتیک و معدنی لازم بنویسید .

(a) سیکلو هگزانول (C₆H₁₀O) (g) ترانس - ۱ ، ۲ - دی بروموسیکلو هگزانول

(b) بروموسیکلو هگزان (h) سیکلو هگزیل متانول

(c) ۱ - متیل سیکلو هگزانول (i) ۱ - برومو - ۱ - فنیل سیکلو هگزان

(d) ۱ - متیل سیکلو هگز (j) سیکلو هگزان کربوکسیلیک اسید

(e) ترانس - ۲ - متیل سیکلو هگزانول (k) آدیپیک اسید ، HOOC(CH₂)₄COOH

(f) ۱ - سیکلو هگزیل اتانول (l) نورکاران (صفحه ۲۸۴ را ببینید) .

۱۲ - همه مراحل سنتز آزمایشگاهی ممکن هر یک از ترکیبات زیر از الکلها با چهار کربن

یا کمتر ، را بنویسید .

(a) ۳ ، ۲ - دی متیل - ۲ - بوتانول (h) ۲ - برومو - ۲ - متیل هگزان

(b) ۲ - متیل - ۱ - بوتن (i) ترانس ۱ و ۲ - دی متیل سیکلو پروپان

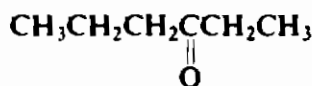
(c) ایزوپنتن (j) متیل ایزوپروپیل کتون (II)

(d) ۲ ، ۱ - دی برومو - ۲ - متیل بوتان (k) ۲ - متیل هگزان

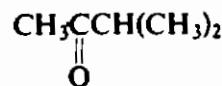
(e) ۳ - هگزانول (l) ۲ ، ۲ - دی متیل هگزان

(f) ۳ - هگزانون (I) (m) اتیل پروپیونات (III)

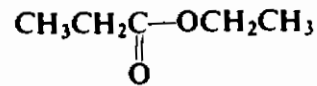
(g) ۴ - اتیل - ۴ - هپتانول



I



II



III

۱۳ - ترکیبات " نشان دار شده " در مواضع مختلف به وسیله ایزوتوپ اتمها برای تعیین

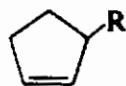
مکانیسم واکنشها و پی گیری سرنوشت ترکیبات در سیستمهای بیولوژیکی مورد استفاده اند . سنتز

ممکن هر یک از ترکیبات نشان دار زیر را با استفاده از ¹⁴CH₃OH به عنوان منبعی برای ¹⁴C

و D₂O به عنوان منبعی برای دوتریوم ، بنویسید .

- (a) 2-methyl-1-propanol-1-¹⁴C, (CH₃)₂CH¹⁴CH₂OH
- (b) 2-methyl-1-propanol-2-¹⁴C, (CH₃)₂¹⁴CHCH₂OH
- (c) 2-methyl-1-propanol-3-¹⁴C, ¹⁴CH₃CH(CH₃)CH₂OH
- (d) propene-1-¹⁴C, CH₃CH=¹⁴CH₂
- (e) propene-2-¹⁴C, CH₃¹⁴CH=CH₂
- (f) propene-3-¹⁴C, ¹⁴CH₃CH=CH₂
- (g) C₆H₅D
- (h) CH₃CH₂CHD¹⁴CH₃

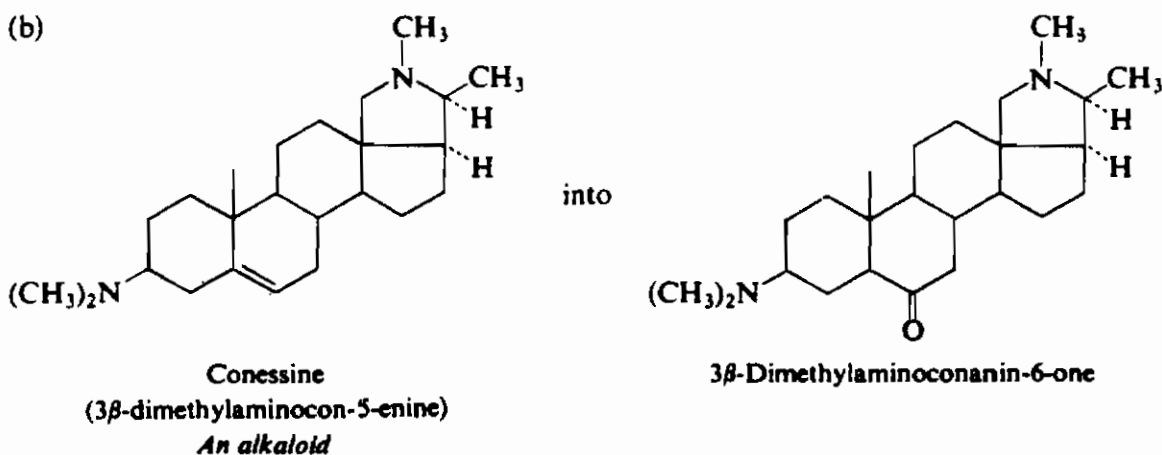
۱۴ - وقتی ترانس-۲-متیل سیکلوپنتانول با توسیل کلرید و محصول آن با پتاسیم بوتوکسید نوع سوم وارد واکنش گردد، تنها آلکن حاصل ۳-متیل سیکلوپنتن می‌باشد (a) استرئوشیمی این واکنش چیست؟ (b) این آخرین مرحله سنتز کلی ۳-آلکیل سیکلوپنتن‌ها با شروع از سیکلوپنتانول است، کلیه مراحل این سنتز را نوشته و در هر مرحله واکنشگرها را

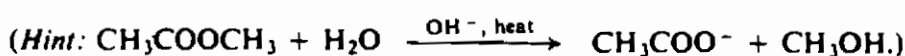
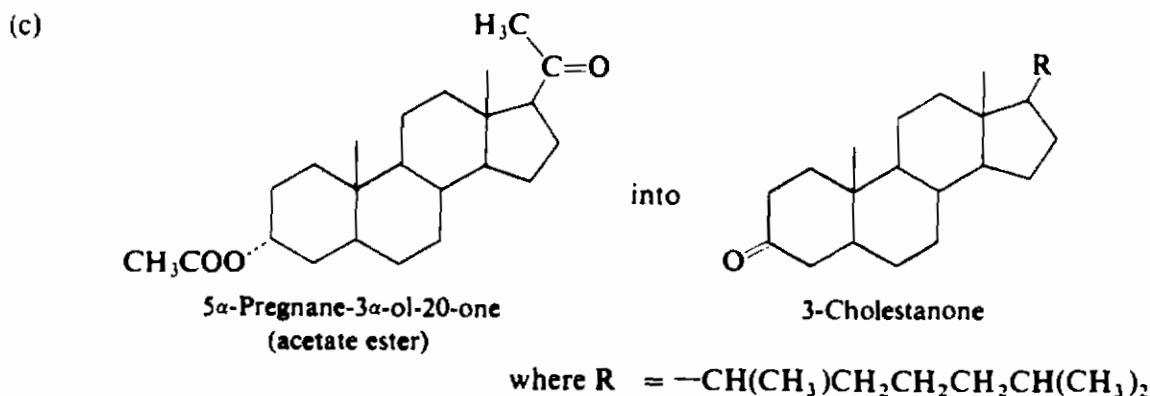


بطور دقیق انتخاب کنید. (c) این ترتیب چه مزیتی بر ترتیب مشابهی دارد که به‌جای واسطه توسیلات از واسطه هالید استفاده می‌کند؟

۱۵ - با استفاده از واکنشگرهای آلی یا معدنی لازم، کلیه مراحل تبدیل ترکیبات زیر را بیکدیگر بنویسید.

(a) آندروست-۹(۱۱) - آن (صفحه ۶۷۱) به‌مشتق اشباع شده ۱۱-کتو.

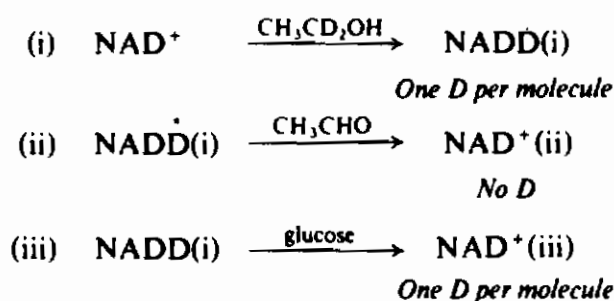


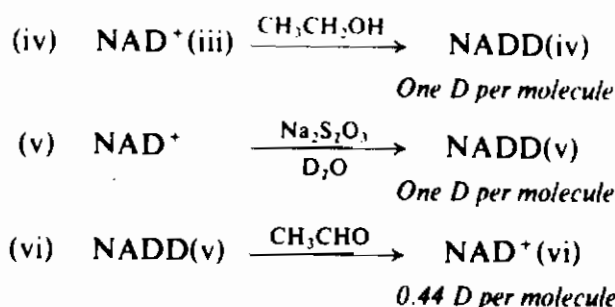


۱۶ - فرمول استرئوشیمیایی هر یک از ترکیبات زیر را رسم کنید . کلیه زوج لیگاندها و سطوح هتروتوپیک را مشخص کرده و بگوئید که کدام زوج انانتیوتوپیک و کدام دی استرئوتوپیک هستند؟ هر لیگاند را به صورت پرو - R یا پرو - S و هر سطح را بصورت Re یا Si مشخص کنید (توجه: در بیشتر این ترکیبات ممکن است بیش از آنچه که به نظر آید، مطلب نهفته باشد).

- | | |
|---|---------------------------------|
| (a) ۳ - کلروپنتان | (f) (S)-CH ₃ CHOHCHO |
| (b) ۳، ۱ - پروپان دیول | (g) متیل سیکلوپروپان |
| (c) ۲ - بوتانول CH ₃ CH ₂ COCH ₃ | (i) ۳ - سیس - ۲ - بوتن |
| (d) ۴، ۲ - (S, R) پنتان دیول | (h) ۳ - متیل سیکلوپروپن |
| (e) ۴، ۲ - (R, R) پنتان دیول | (j) ۲ - متیل - ۲ - بوتن |

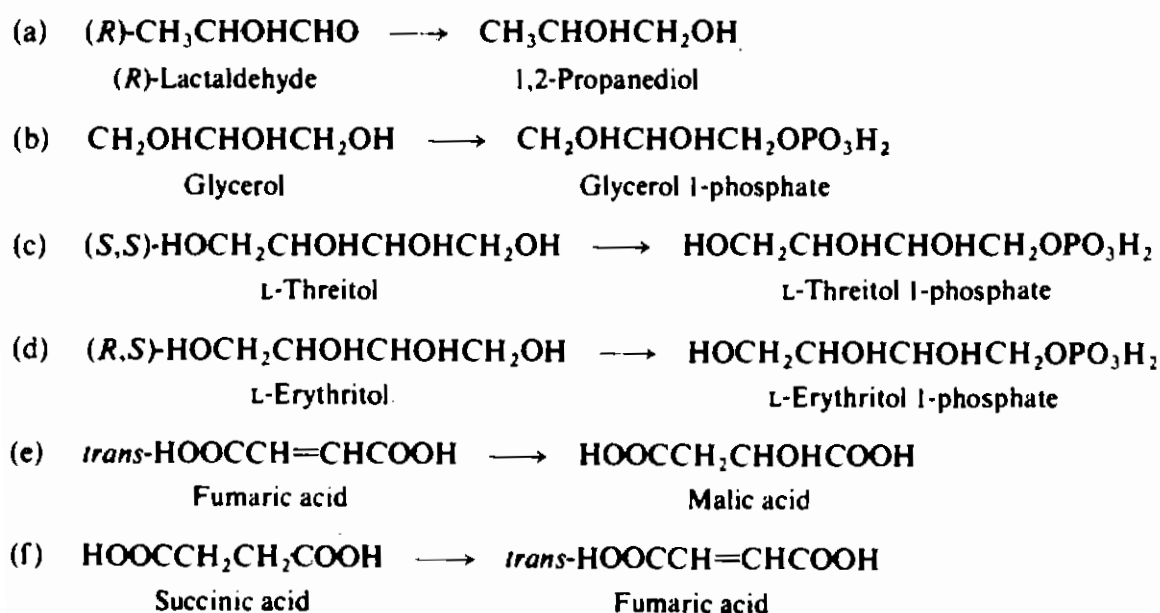
۱۷ - اجازه دهید به اکسیداسیون - احمای آنزیمی اتانول - استال دهید (بخش ۱۰-۱۱) از نقطه نظر NAD توجه کنیم . مشاهدات زیر انجام شده است (واکنش در (۷) یک احمای شیمیایی معمولی است . کلیه واکنشهای دیگر بوسیله آنزیم کاتالیز می شوند . (اکسیداسیون به وسیله گلوکز در (iii) شامل آنزیمی است که متفاوت از الکل دهیدروژناز است .



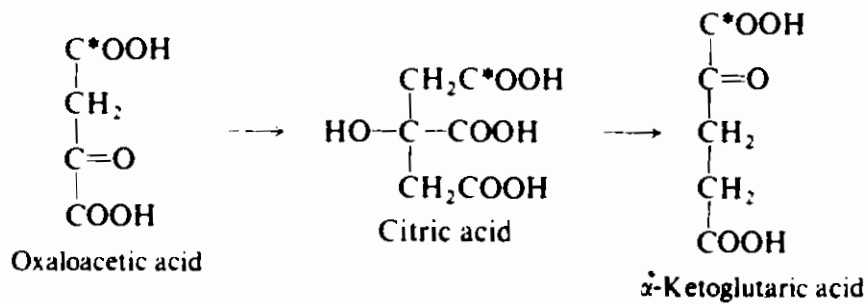


بنابراین سه نمونه NADD وجود دارند که هر یک شامل یک اتم دوتریم به‌ازاء هر مولکول می‌باشند. NADD (i) ، NADD (iv) ، NADD (v) . هر NADD در اثر اکسیداسیون به وسیله CH_3CHO تولید NAD^+ می‌کند که دارای تعداد متفاوتی اتم دوتریم به‌ازاء هر مولکول هستند که ترتیب ، هیچ ، یک و $4/4$ می‌باشد . صرف نظر از فرمول ساختمانی دقیق NADH ، از این مشاهدات چه نتیجه‌گیری در مورد ساختمان آن می‌کنید ؟ با استفاده از حروف بجای گروه‌های مجهول ، یک فرمول ساختمانی برای NADD رسم کنید . چه رابطه‌ای بین NADD (i) و NADD (iv) وجود دارد ؟ NADD (v) چیست ؟ هر یک از این مشاهدات را بطور مشروح توجیه کنید .

۱۸ - در زیر چند تبدیل کاتالیز شده آنزیمی نشان داده شده‌اند . آیا بر مبنای استرئوشیمیایی ، هیچ تمایزی (یعنی بجز تمایزی که در زیر به آن اشاره شده است) در هر یک از آنها وجود دارد ؟



۱۹ - یک سیستم از واکنشها که تنفس نامیده می‌شود (بخش ۵-۳۱) مرحله نهایی و هوازی در کاربرد بیولوژیکی مواد غذایی - کربوهیدراتها، پروتئینها و چربیها - به‌عنوان سوخت می‌باشد. عمل اصلی در تنفس تبدیل متقابل برخی از کربوکسیلیک اسیدها است و این فرآیندی است که تقریباً "در هر ارگانیسم" هوازی رخ می‌دهد. در سال ۱۹۳۷ اچ. آ. کرس ترتیب خاصی از تغییرات شیمیایی را - چرخه تری‌کربوکسیلیک اسید کربس - برای این تبدیلات متقابل پیشنهاد کرد. بخشی از این چرخه تبدیل زیر را از طریق واسطه کلیدی سیتریک اسید، در بر می‌گیرد.



حدس کربس بدین صورت بود که: اگر سیتریک اسید واقعاً واسطه می‌بود، اگزالواسینک اسیدی که یکی از گروههای کربوکسیلش (C*OOH) نشان‌دار شده تولید α -کتو گلوکاریک اسیدی می‌کرد که کربن نشان‌دار بین هر دو گروه کربوکسیل به‌طور یکسان تقسیم شده باشد. در سال ۱۹۴۱ نتایج حاصل از چنین تجربیاتی گزارش شد. برخلاف حدس کربس، α -کتو - گلوکاریک تشکیل شده همانطور که در بالا نشان داده شد، فقط در یکی از گروههای کربوکسیل نشان‌دار بود.

(a) دلیل کربس در مورد حدسش چه بود؟

(b) آیا این استدلال معتبر است؟ توضیح دهید

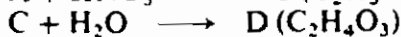
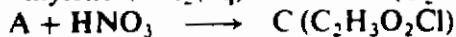
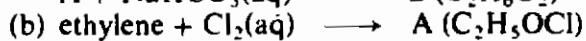
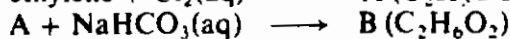
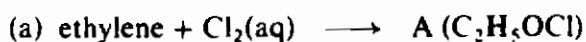
(c) با توجه به تجربیات نشان‌دار کردن، آیا در فرآیند نشان‌دار شده، سیتریک اسید

می‌تواند یک واسطه باشد یا خیر؟

(d) آزمایش نشان‌دار کردن دیگری با اگزالواسینک اسید نشان‌دار $\text{HOOCCH}_2\text{COC}^*\text{OOH}$

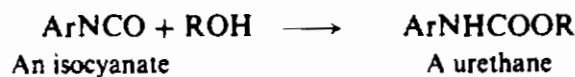
انجام شد. در چه موضعی از مولکول α - کتوگلوکاریک اسید کربن مارک‌دار وجود دارد؟

۲۵ - ساختمانهای ترکیبات A تا HH را مشخص کنید.



- (d) $F (C_{18}H_{34}O_2) + HCO_2OH \longrightarrow G (C_{18}H_{36}O_4)$
 $G + HIO_4 \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CHO + OHC(CH_2)_7COOH$
- (e) allyl alcohol + $Br_2/CCl_4 \longrightarrow H (C_3H_6OBr_2)$
 $H + HNO_3 \longrightarrow I (C_3H_4O_2Br_2)$
 $I + Zn \longrightarrow J (C_3H_4O_2)$
- (f) 1,2,3-tribromopropane + $KOH(alc) \longrightarrow K (C_3H_4Br_2)$
 $K + NaOH(aq) \longrightarrow L (C_3H_5OBr)$
 $L + KOH(alc) \longrightarrow M (C_3H_4O)$
- (g) 2,2-dichloropropane + $NaOH(aq) \longrightarrow [N (C_3H_8O_2)] \longrightarrow O (C_3H_6O)$
- (h) propyne ($CH_3C \equiv CH$) + $Cl_2(aq) \longrightarrow [P (C_3H_6O_2Cl_2)] \longrightarrow Q (C_3H_4OCl_2)$
 $Q + Cl_2(aq) \longrightarrow R (C_3H_3OCl_3)$
 $R + NaOH(aq) \longrightarrow CHCl_3 + S (C_2H_3O_2Na)$
- (i) cyclohexene + $KMnO_4 \longrightarrow T (C_6H_{12}O_2)$
 $T + CH_3COOH, H^+ \longrightarrow U (C_{10}H_{16}O_4)$
- (j) $V (C_3H_8O_3) + CH_3COOH, H^+ \longrightarrow W (C_9H_{14}O_6)$
- (k) cyclohexanol + $K_2Cr_2O_7, H^+ \longrightarrow X (C_6H_{10}O)$
 $X + C_6H_5MgBr$, followed by $H_2O \longrightarrow Y (C_{12}H_{16}O)$
 $Y + heat \longrightarrow Z (C_{12}H_{24})$
 $Z + KMnO_4/NaIO_4 \longrightarrow AA (C_{12}H_{14}O_3)$
- (l) (*R*)-(+)-1-bromo-2,4-dimethylpentane + $Mg \longrightarrow BB$
 $BB + (CH_3)_2CHCH_2CHO$, then $H_2O \longrightarrow CC (C_{12}H_{26}O)$, a mixture
 $CC + CrO_3 \longrightarrow DD (C_{12}H_{24}O)$
 $DD + CH_3MgBr$, then $H_2O \longrightarrow EE (C_{13}H_{28}O)$, a mixture
 $EE + I_2, heat \longrightarrow FF (C_{13}H_{26})$, a mixture
 $FF + H_2, Ni \longrightarrow GG (C_{13}H_{28}) + HH (C_{13}H_{28})$
Optically active *Optically inactive*

۲۱- با استفاده از جدول ۱-۱۱ نوع الکل یا الکل‌های زیر را مشخص کنید . برای تشخیص یا تایید تشخیص خود چه مراحل دیگری را بایستی انجام دهید . (در زیر $\alpha = Ar$ - نفتیل است ، بخش ۲-۳۴) .



II : نقطه جوش $115-7^\circ$; تست لوکاس ، نوع دوم ؛ $5,3$ -دی نیترو بنزوات ، نقطه ذوب $95-96^\circ$.

JJ : نقطه جوش $128-30^\circ$ ؛ تست هالوژن منفی ؛ تست لوکاس ، نوع اول
 KK : نقطه جوش $128-31^\circ$ ؛ تست یدو فرم مثبت ،
 LL : نقطه جوش $115-8^\circ$ ؛ $5,3$ -دی نیترو بنزوات ، نقطه ذوب $60-1^\circ$
 MM : نقطه جوش $117-9^\circ$ ؛ - نفتیل پورتان ، نقطه ذوب $69-71^\circ$

جدول ۱۱-۱ (مشتقات بعضی از الکلها)

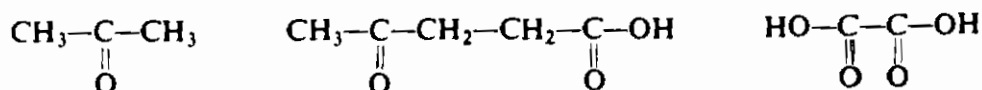
Alcohol	α -Naphthylurethane		3,5-Dinitrobenzoate
	B.p., °C	M.p., °C	M.p., °C
3-Methyl-2-butanol	114	112	76
3-Pentanol	116	71	97
<i>n</i> -Butyl alcohol	118	71	64
2-Pentanol	119	76	61
1-Chloro-2-propanol	127	—	83
2-Methyl-1-butanol	128	97	62
Ethylene chlorohydrin	129	101	92
4-Methyl-2-pentanol	131	88	65
3-Methyl-1-butanol	132	67	62
2-Chloro-1-propanol	132	—	76

۲۲- تستهای شیمیایی ساده‌ای را برای تشخیص ترکیبات زیر از یکدیگر پیشنهاد کنید

- (a) n - بوتیل الکل و n - اکتان
 (b) n - بوتیل الکل و ۱- اکتن
 (c) n - بوتیل الکل و n - پنتیل برومید
 (d) n - بوتیل الکل و ۳- بوتن-۱-ال
 (e) ۳- بوتن-۱-ال و ۲- بوتن-۱-ال (z) دیول
 (f) ۳- پنتانول و ۱- پنتانول
 (g) ۳- پنتانول و ۲- پنتانول
 (h) ۲- بروموانانول و n - بوتیل الکل
 (i) ۲،۱- پروپان دیول و ۱،۳- پروپان

دقیقا" بگوئید چه کاری را انجام خواهید داد و چه چیزی را ملاحظه خواهید نمود .

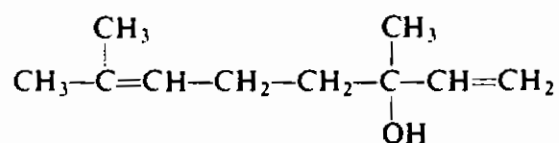
۲۳- ژرانیول ، $C_{10}H_{18}O$ ، یک ترین که در عصاره از یافت می‌شود ، در اثر اضافه شدن به دو مول برم تشکیل یک تترا برومید $C_{10}H_{18}OBr_4$ می‌دهد و می‌تواند به یک آلدهید یا کربوکسیلیک اسید ده کربنه اکسیده شود. ژرانیول در اثر اکسیداسیون شدید تولید ترکیبات زیر را می‌کند :



(a) با در نظر گرفتن قانون ایزوپرن (بخش ۳۳-۹) محتملترین و ساختمان ژرانیول چه می‌باشد؟ (b) نرول (مساله ۳۵ ، صفحه ۶۳۲) می‌تواند تبدیل به همان الکل اشباع شده حاصل از ژرانیول شود ، و همان محصولات حاصل از اکسیداسیون ژرانیول را تولید کنند ولیکن با همه وجود خواص فیزیکی آنها با یکدیگر متفاوت است . محتملترین رابطه ساختمانی بین ژرانیول و نرول چیست؟ (c) ژرانیون مثل نرول به توسط سولفوریک اسید تبدیل به

α - تریپینئول می‌گردد (مساله ۳۵، صفحه ۶۳۲)، ولیکن این عمل بمراتب آهسته‌تر انجام می‌گیرد. برایین اساس، چه ساختمانی را به‌نرول و ژرانیول نسبت می‌دهید؟ (راهنمایی: از مدل استفاده کنید).

۲۴ - ژرانیول (مساله قبل) و لینالول (عصاره سنبل، نارنج، هردو با HBr یک نوع برومید به‌فرمول $C_{10}H_{17}Br$ تولید می‌کنند. این واقعیت را چگونه توجیه می‌کنید؟



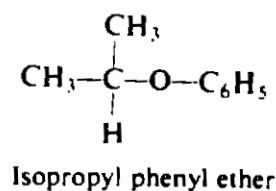
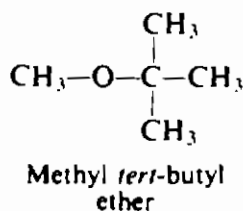
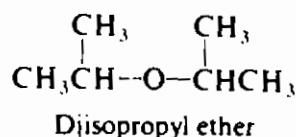
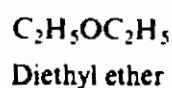
Linalool

اترها و اپوکسیدها

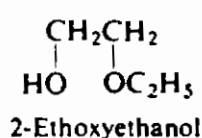
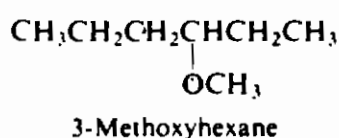
اترها

۱۲-۱ ساختمان و نامگذاری اترها Structure and nomenclature of ethers

اترها ترکیباتی با فرمول کلی $R-O-R$ یا $R-O-R'$ و یا $Ar-O-Ar$ می‌باشند (Ar گروه فنیل و یا سایر گروههای آروماتیک است) .
برای نامگذاری اترها معمولاً " دو گروهی را که به اکسیژن متصل هستند نام برده و بعد از آن لفظ اتر را اضافه می‌کنند .



اگر یکی از گروهها دارای نام ساده نباشند، ترکیب به عنوان یک مشتق الکوکی نام گذاری می‌شود :

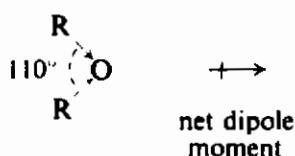


ساده‌ترین آلکیل آریل اتر، متیل فنیل اتر، نام اختصاصی آنیزول را دارد. اگر دوگروه متصل به اکسیژن مشابه هم باشند اتر را متقارن (مانند دی‌اتیل اتر و دی‌ایزوپروپیل اتر) و اگر متفاوت باشند اتر را نامتقارن می‌نامند (مانند متیل بوتیل اتر نوع سوم).

Physical properties of ethers

۱۲-۲ خواص فیزیکی اترها

از آنجا که زاویه پیوند در $C-O-C$ ، 180° نیست، ممان دوقطبی دو پیوند $C-O$ یکدیگر را خنثی نکرده و در نتیجه اترها دارای ممان دوقطبی کوچکی هستند (مثال، D ۱/۱۸ برای دی‌اتیل اتر).

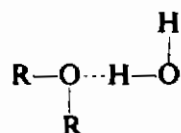


این قطبیت ضعیف اثر قابل‌ملاحظه‌ای بر روی نقطه‌حوش اترها ندارد؛ نقطه جوش اترها و الکان‌هایی که وزن مولکولی یکسان دارند تقریباً برابر است ولی نقطه‌حوش اترها از الکل‌های ایزومرشان بسیار کمتر می‌باشد. به عنوان مثال می‌توانیم نقاط جوش n -هپتان (98°) و متیل n -پنتیل اتر (100°) و n -هگزیل الکل (157°) را با هم مقایسه کنیم. پیوند هیدروژنی که مولکول‌های الکل‌ها را نسبت بهم محکم نگاه می‌دارد برای اترها وجود ندارد، زیرا در این مولکول‌ها فقط پیوند بین هیدروژن و کربن برقرار است (بخش ۳۰-۱۰)

جدول ۱۲-۱ اترها

Name	M.p., °C	B.p., °C	Name	M.p., °C	B.p., °C
Dimethyl ether	-140	-24	Anisole	-37	154
Diethyl ether	-116	34.6	(Methyl phenyl ether)		
Di- <i>n</i> -propyl ether	-122	91	Phenetole	-33	172
Diisopropyl ether	-60	69	(Ethyl phenyl ether)		
Di- <i>n</i> -butyl ether	-95	142	Diphenyl ether	27	259
Divinyl ether		35	1,4-Dioxane	11	101
Diallyl ether		94	Tetrahydrofuran	-108	66

با وجود این میزان حلالیت اترها و الکلها در آب تقریباً "یکسان" است. به عنوان مثال دی اتیل اتر و n - بوتیل الکل حلالیتی نزدیک به ۸ گرم در ۱۰۰ گرم آب دارند. ماحلالیت الکل های سبک را در آب به پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب و الکل نسبت می دهیم ، حلالیت اترها در آب نیز به همین دلیل صورت می پذیرد .



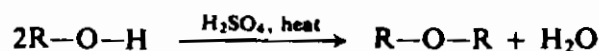
(ما به خواص اترها به عنوان حلال در بخش ۹ - ۱۲ مراجعه خواهیم کرد) .

۱۲-۳ منابع صنعتی اترها . آب گیری از الکلها

Industrial sources of ethers. Dehydration of alcohols

تعدادی از اترهای متقارن که دارای گروه های الکل سبک هستند به مقیاس وسیعی تولید شده و عمدتاً " به عنوان حلال مصرف می شوند . مهم ترین آنها دی اتیل اتر می باشد ، حلالی که در استخراج و تهیه واکنشگرهای گرینیارد مورد استفاده قرار می گیرد ؛ سایر اترها ، دی ایزوپروپیل اتر و دی - نرمال بوتیل اتر هستند .

این اترها از واکنش الکل های مربوطه با سولفوریک اسید تولید می شوند . از آنجا که از هر دو مولکول الکل یک مولکول آب گرفته می شود ، این واکنش یک نوع آب گیری است . با کنترل شرایط واکنش ، عمل آب گیری می تواند به جای آلکن ها منجر به تولید اترها شود . به عنوان مثال از حرارت دادن اتیل الکل با سولفوریک اسید غلیظ در 180° اتیلن بدست می آید ؛ در صورتی که اگر همین مخلوط تا 140° حرارت داده شود و به آن به طور مرتب الکل اضافه شود ، دی اتیل اتر تولید می شود .



واکنش آب گیری ، معمولاً " محدود به تهیه اترهای متقارن می گردد ، زیرا همان طوری که انتظار داریم ترکیبی از دو الکل معمولاً " مخلوطی از سه اتر تولید می کنند . تشکیل اترها بوسیله آب گیری مثالی از واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی است که در آن الکل پروتونه شده به عنوان سابستریت و دومین مولکول الکل به عنوان نوکلئوفیل عمل می نمایند .

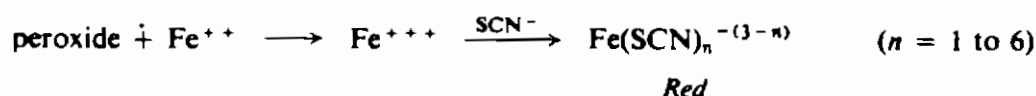
مساله ۱-۱۲ (a) کلیه مراحل مکانیسم آب‌گیری از یک الکل و تبدیل آن به یک اتر را بنویسید (b) آیا این تنها مکانیسم ممکن است؟ کلیه مراحل یک مکانیسم مشابه دیگر را بنویسید. (c) از آب‌گیری بوتیل الکل تولید دی n - بوتیل اتر می‌شود. کدام یک از مکانیسم‌های پیشنهادی شما در اینجا عمل نموده است؟

مساله ۲-۱۲ در تشکیل اترها بوسیله آب‌گیری، همانند دیگر واکنش‌های جایگزینی، یک واکنش رقابتی حذفی وجود دارد. این واکنش چیست و محصولات حاصل از آن کدامند؟ برای چه نوع الکل‌هایی واکنش حذفی ارجحیت دارد؟

مساله ۳-۱۲ (a) واکنش مخلوطی از اتیل الکل و n - پروپیل الکل با سولفوریک اسید، مخلوطی از سه اتر تولید می‌کند. این سه اتر کدامند؟ (b) از طرف دیگر مخلوطی از بوتیل الکل نوع سوم و اتیل الکل فقط تولید یک اتر با راندمان بالا می‌کند به نظر شما این اتر چیست؟ راندمان بالا را چگونه توجیه می‌کنید؟

اغلب اترهای آلیفاتیک در تماس با هوا بتدریج به پراکسیدهای ناپایدار تبدیل می‌شوند. این پراکسیدها اگرچه در غلظت کمی وجود دارند، ولیکن بسیار خطرناک می‌باشند، زیرا در ضمن تقطیر که معمولاً به دنبال عملیات استخراج با اتر انجام می‌شود، اترها می‌توانند باعث انفجارات شدیدی شوند.

وجود پراکسیدها را می‌توان از روی رنگ قرمزی که بر اثر تکان دادن اتر با محلول آبی فرو آمونیوم سولفات و پتاسیم تیوسیانات ایجاد می‌شود، تشخیص داد؛ در این واکنش پراکسید، یون فرو را به فریک اکسید می‌کند که با یون تیوسیانات ترکیب شده و کمپلکسی به رنگ قرمز ایجاد می‌کند.



پراکسیدها را می‌توان به روش‌های متعددی از اترها جدا کرد که از آن جمله می‌توان از شستشو با محلول‌های یون فرو (که پراکسیدها را احیاء می‌کنند) و یا تقطیر از محلول سولفوریک اسید غلیظ (که پراکسیدها را اکسید می‌کند) نام برد.

در تهیه واکنشگرهای گرینبارد، اتری که (معمولاً دی‌اتیل اتر) به کار برده می‌شود باید حتی عاری از مقادیر ناچیز آب و یا الکل باشد. این اتر که اصطلاحاً "اتر مطلق" نامیده می‌شود بوسیله تقطیر اتر معمولی از محلول غلیظ سولفوریک اسید (که نه تنها آب و الکل بلکه پراکسیدها را هم جدا می‌کند) و سپس نگاهداری بر روی سدیم فلزی تهیه می‌گردد. امروزه

اتر خشک با کیفیت بالا به صورت تجارتی در دسترس است و برای استفاده در واکنش‌های واکنشگرهای گرینیارد کافی است آنها را در مجاورت سدیم فلزی قرار دهیم .
در مورد خطرات کارکردن با دی‌اتیل اتر تاکید زیادی می‌شود، زیرا حتی اگر کاملاً عاری از پراکسیدها باشد، به علت فراریت زیاد و قابلیت اشتعال بخاراتش، همیشه خطر انفجار و آتشزایی وجود دارد مگر این که احتیاطات لازم انجام گیرد .

Preparation of ethers

۴-۱۲ تهیه اترها

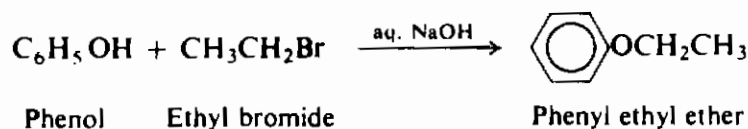
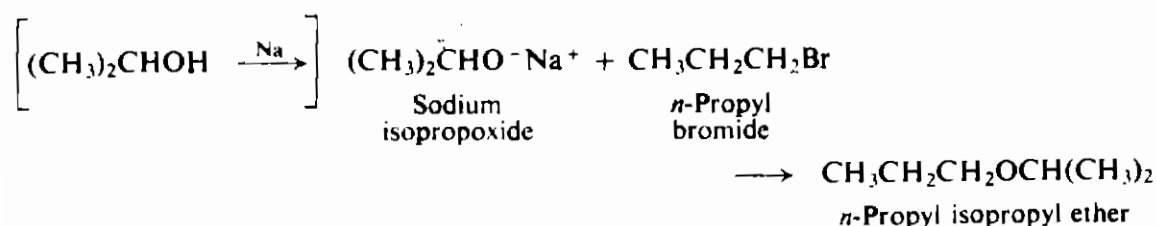
روش‌های زیر معمولاً برای تهیه اترها در آزمایشگاه به کار برده می‌شوند . (سنتز ویلیامسون برای تهیه آلکیل آریل اترها به طریق صنعتی نیز به کار گرفته می‌شود) .

PREPARATION OF ETHERS

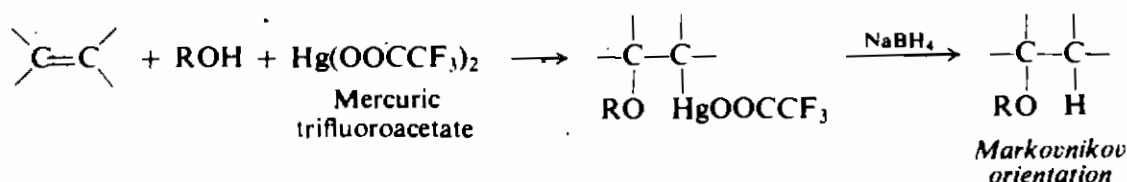
1. Williamson synthesis. Discussed in Secs. 12.5 and 24.10.



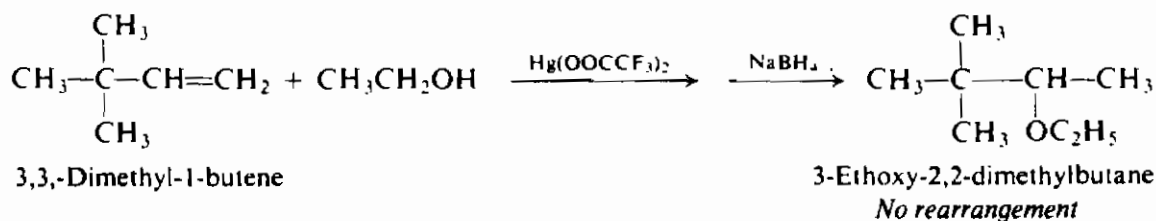
Example::



2. Alkoxymercuration-demercuration. Discussed in Sec. 12.6.

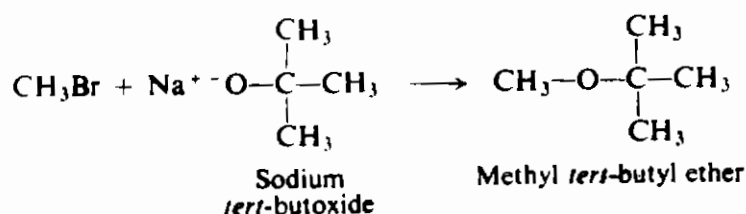


Example:



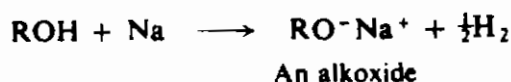
۱۲-۵ تهیه اترها : سنتز ویلیامسون Williamson synthesis

در آزمایشگاه ، سنتز ویلیامسون اترها از آن جهت حائز اهمیت است که می توان آن را هم برای تولید اترهای نامتقارن و هم اترهای متقارن به کار برد .
 در سنتز ویلیامسون یک آلکیل هالید (یا یک آلکیل هالید استخلاف شده) با سدیم الکوکسید واکنش داده می شود . برای مثال :

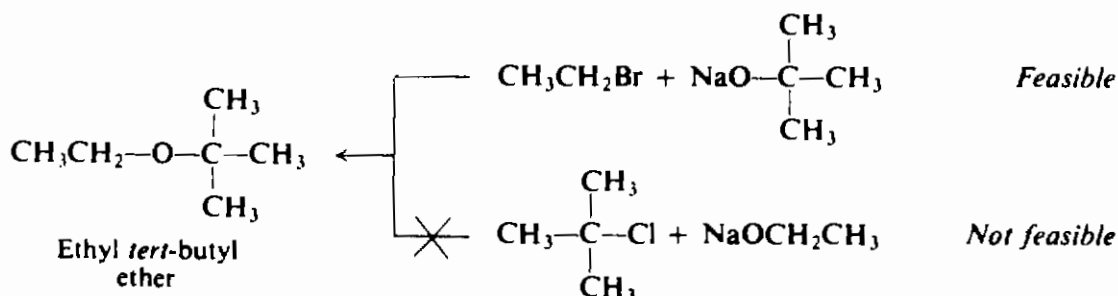


سنتز ویلیامسون شامل جایگزینی نوکلئوفیلی بیون الکوکسی با بیون هالید است ؛ و این عمل قابل مقایسه با تولید الکلها از طریق ترکیب آلکیل هالیدها و محلول هیدروکسید می باشد (بخش ۶ - ۱۵) .

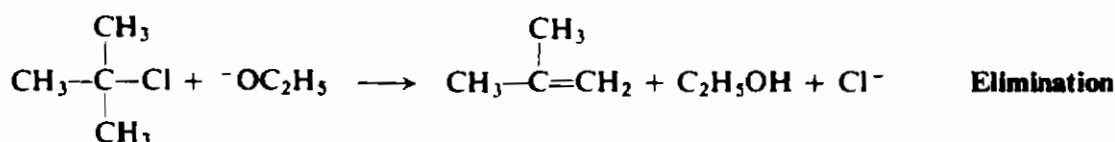
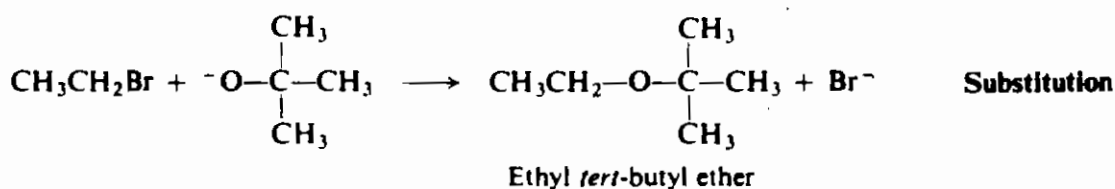
سدیم الکوکسیدها از واکنش مستقیم سدیم فلزی با الکل های خشک بدست می آیند :



برای تهیه یک دی الکیل اتر نامتقارن ، دونوع واکنشگر را می توان انتخاب نمود ؛ معمولا " یکی از آنها همیشه بهتر از دیگری است . مثلا " در تهیه اتیل بوتیل نوع سوم اتر ترکیب های زیر امکان پذیرند :



کدام یک از آنها را باید انتخاب کرد؟ مثل همیشه باید خطر رقابت بین واکنش حذفی را با واکنش جایگزینی مورد نظر قرار داد. واکنش حذفی خصوصا "در اینجا باید جدی در نظر گرفته شود زیرا واکنشگر الکوکسید خاصیت قلیائی قوی دارد. بنابراین کاربرد هالید نوع سوم را در این مورد رد می‌کنیم. زیرا انتظار می‌رود که بیشتر - یا به طور کامل - محصول حذفی تولید شود؛ به این ترتیب باید هالید دیگر را به کار ببریم. اشکال واکنش کند بین سدیم و بوتیل



الکل نوع سوم (بخش ۷-۱۱) برای تهیه الکوکسیدها چیزی بیشتر از آن است که در اثر تعادل هالیدهای نوع اول به انجام واکنش‌های جایگزینی بیش از واکنش‌های حذفی جبران شود. در طرح سنتز ویلیامسون برای تهیه یک دی‌الکیل اثر باید همیشه در نظر داشته باشیم که تعادل الکیل هالیدها برای هیدروهالوژن زدایی بدین ترتیب است $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. از آنجا که الکوکسیدها معمولا "از الکل‌های مربوط به خود تهیه می‌شوند و الکیل هالیدها نیز معمولا "از الکل‌ها حاصل می‌شوند روش ویلیامسون نهایتا "شامل سنتز یک دی‌الکیل اتر از دو الکل است.

(چنان که در بخش ۱۰-۲۴ خواهیم دید سنتز ویلیامسون خصوصا "برای تهیه الکیل آریل اترها مفید است. بهرحال دو تفاوت مهم با آنچه که در بالا گفته شد وجود دارد: اولاً "فنل‌ها (ArOH) به مقدار قابل ملاحظه‌ای اسیدی هستند و به سادگی در واکنش با یک محلول باز به فنوکسید (ArO⁻Na⁺) تبدیل می‌شوند. ثانياً "آریل هالیدها (ArX) عموماً "به عنوان سابستریت فوق‌العاده غیرفعال هستند).

مساله ۴ - ۱۲ سنتز ترکیبات زیر را از الکلها و یا فنلها بنویسید :

(a) اتیل بوتیل نوع سوم اتر (c) ایزوبوتیل - بوتیل نوع دوم اتر

(b) n - پروپیل فنیل اتر (d) سیکلوهگزیل متیل اتر

مساله ۵ - ۱۲ هنگامی که ۲ - اکتانول فعال نوری با چرخش ویژه $8/24^\circ$ به نمک سدیمش تبدیل شود، و سپس این نمک با اتیل برومید وارد واکنش گردد، اتر فعال نوری ۲ - اتوکسی اکتان، با چرخش ویژه $15/6^\circ$ حاصل می شود. با استفاده از کنفیگوراسیون و چرخش ماکزیم ۲ - اکتانول که در صفحه ۲۹۷ داده شده است، چه مطلبی را می توانید در مورد :

(a) کنفیگوراسیون (-) - ۲ - اتوکسی اکتان (b) چرخش ماکزیم ۲ - اتوکسی اکتان بگوئید ؟

مساله ۶ - ۱۲ (بعد از حل مساله ۵ - ۱۲ روی این مساله کار کنید) هنگامی که (-) - ۲ - برومو اکتان با چرخش ویژه $3/3^\circ$ - با یون اتوکسید در اتیل الکل وارد واکنش شود، ۲ - اتوکسی اکتان با چرخش ویژه $15/3^\circ$ حاصل می شود، با استفاده از کنفیگوراسیون و چرخش ماکزیم برومید که در صفحه ۲۹۷ داده شده به سئوالات زیر پاسخ دهید. (a) آیا این واکنش همراه با حفظ کامل کنفیگوراسیون، وارونگی کامل، یا وارونگی همراه با راسمیزاسیون است ؟ (b) این واکنش از طریق چه مکانیسمی پیش می رود ؟ (c) با توجه به واکنشگر و حلال آیا در این واکنش این مکانیسم، مورد انتظار شما است ؟ (d) تصور می کنید چه مکانیسمی در سنتز متناوب (مساله ۵ - ۱۲) - ۲ - اتوکسی اکتان از نمک ۲ - اکتانول و اتیل برومید دخالت دارد ؟ (e) چرا محصولات حاصل از دو سنتز دارای چرخشهای مخالفی هستند ؟

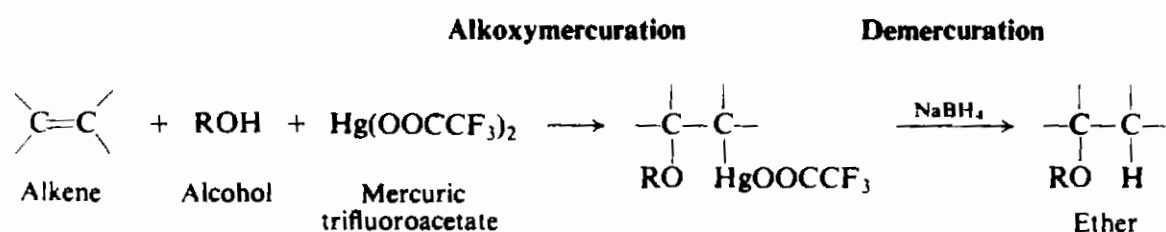
مساله ۷ - ۱۲ مخلوطی از n - بوتیل کلرید و n - اکتیل الکل در اثر تماس با محلول NaOH غلیظ که شامل مقدار کمی از یک نمک چهارتایی است، تولید ۹۵% n - بوتیل n - اکتیل اتر می کند.

تشکیل اتر فوق را دقیقاً "توجیه نمائید. با توجه به مطالب شرح داده شده در این قسمت این روش چه مزیتی بر سایر روشها دارد؟

۶ - ۱۲ تهیه اترها . الکوکی مرکوراسیون - دمرکوراسیون

Preparation of ethers. Alkoxymercuration-demercuration

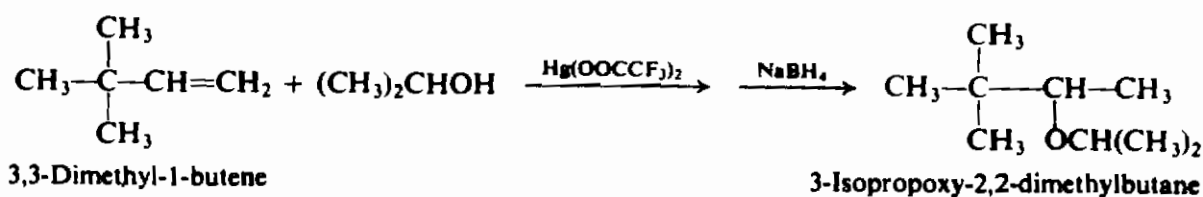
آلکنها در مجاورت یک الکل با مرکوریک تری فلورو استات ترکیب شده و تولید ترکیبات آلکوکی مرکوری می نمایند که این ترکیبات به نوبه خود در اثر احیاء به اترها تبدیل می شوند.



ما این فرآیند دو مرحله‌ای را دقیقاً "می‌توانیم با روش اکسی‌مرکوراسیون - دمرکوراسیون که در تهیه الکل‌ها به کار بردیم (بخش ۷ - ۱۰) مقایسه کنیم. به جای آب در اینجا یک الکل به کار رفته است که بدون هیچ‌گونه تعجبی دقیقاً "نقش آب را بازی می‌کند. به جای وارد کردن یک گروه هیدروکسی برای تولید الکل، در اینجا یک گروه الکوکسی وارد می‌شود تا اتر تولید شود. در حقیقت در این سولوا‌مرکوراسیون - دمرکوراسیون یک ملکول الکل به طریق مارکوف نیکوف به پیوند دوگانه کربن - کربن اضافه می‌گردد.

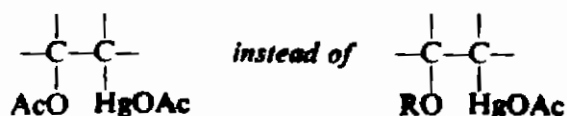
مساله ۸ - ۱۲ تمام مراحل مکانیسم احتمالی الکوکسی‌مرکوراسیون را بنویسید.

الکوکسی‌مرکوراسیون - دمرکوراسیون دارای تمام آن امتیازاتی است که برای واکنش رقیب آن دیدیم: مانند سرعت، سهولت، راندمان بالا و عاری بودن از هر نوع نوازائی. برتری بارز آن در مقایسه با سنتز ویلیامسون در آن است که در این نوع سنتز، واکنش رقابتی حذفی صورت نمی‌گیرد. در نتیجه این روش را می‌توان برای سنتز تقریباً "هر نوع الکیل‌اتری به استثنای دی‌الکیل‌اترهای نوع سوم (به دلایل فضایی) به کار برد. به عنوان مثال:



ملاحظه می‌کنیم که به جای مرکوریک استات که در تهیه الکل‌ها به کار می‌رود، در اینجا مرکوریک تری‌فلورواستات به کار رفته است. با یک الکل حجیم - نوع دوم یا سوم - که به عنوان حلال هم بکار برده می‌شود مرکوریک فلورواستات مورد لزوم است، تا اثر با راندمان خوبی حاصل شود.

مساله ۹ - ۱۲ در مجاورت یک الکل نوع دوم یا سوم، مرکوریک استات به‌الکن‌ها اضافه می‌شود تا به جای اتر، استات‌های آلی را تولید نماید. مزیت استفاده از مرکوریک تری‌فلورواستات را چگونه توجیه می‌کنید؟ (راهنمایی: تری‌فلورواستیک اسید، اسیدی به مراتب قوی‌تر از



استیک اسید است) .

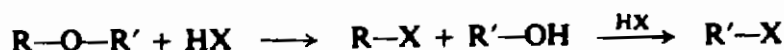
مساله ۱۵-۱۲ با استفاده از سنتز ویلیامسون یا الکوکسی مرکوراسیون - دمرکوراسیون و با شروع از هر الکلی ، به عنوان ماده اولیه ، کلیه مراحل سنتز هر یک از ترکیبات زیر را نوشته و بگویید که برای هر مورد کدام روش مناسب تر است .

- (a) n - هگزیل ایزوپروپیل اتر (c) سیکلوهگزیل بوتیل نوع سوم اتر
(b) ۲ - هگزیل ایزوپروپیل اتر (d) دی سیکلوهگزیل اتر

۷-۱۲ واکنش‌های اترها . گسستگی به وسیله اسیدها

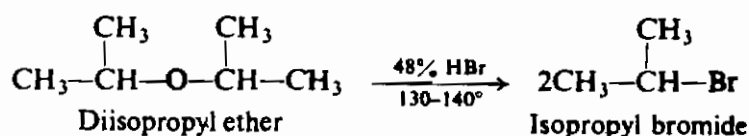
Reactions of ethers. Cleavage by acids

اترها ترکیباتی نسبتاً "غیرفعال هستند . پیوندهای اتری در مقابل بازها ، عوامل اکسید کننده و عوامل احیاء کننده نسبتاً " پایدار می‌باشند . بدین ترتیب تا آنجا که به پیوند اتری مربوط است ، اترها فقط یک نوع واکنش را که همان گسستگی به وسیله اسید می‌باشد انجام می‌دهند :

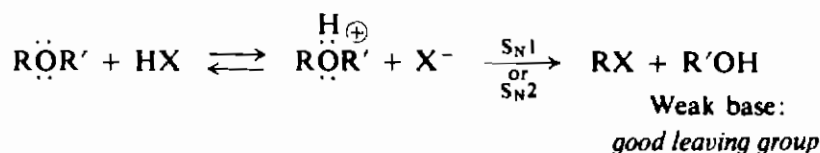


Reactivity of HX: HI > HBr > HCl

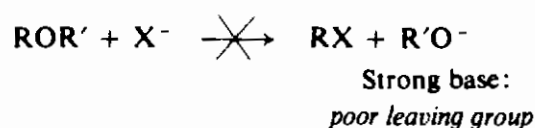
عمل گسستگی بوسیله اسید فقط در شرایط نسبتاً " سختی نظیر استفاده از اسیدهای غلیظ (معمولاً " HI یا HBr) و درجه حرارت بالا صورت می‌گیرد . در این واکنش معمولاً " ابتدا یک آلکیل اتر به آلکیل هالید و یک الکل تبدیل شده و سپس مولکول الکل ممکن است وارد واکنش شود و دومین مول از آلکیل هالید را ایجاد کند . برای مثال :



گسستگی شامل حمله نوکلئوفیلی یون هالید به اتر پروتونه شده است ، که نهایتاً " به جابجایی مولکول الکل که دارای خاصیت بازی ضعیفی است می‌انجامد .



یک چنین واکنشی بسیار ساده تر از جابجائی یون آلکوکسید قویا " بازی از اتر خنثی صورت می گیرد .

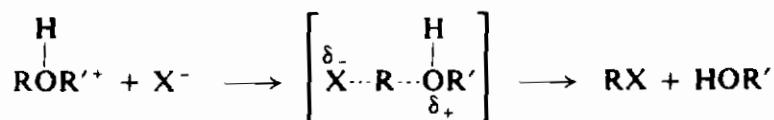


بسته به این که شرایط فعل و انفعال و ساختمان اتر چه باشد ، واکنش اتر پروتونه شده با یون هالید مانند واکنش الکل پروتونه شده مربوطه می تواند از طریق مکانیسم $\text{S}_{\text{N}1}$ و یا $\text{S}_{\text{N}2}$ پیش برود . همان طور که انتظار می رود یک گروه آلکیل نوع اول به انجام مکانیسم $\text{S}_{\text{N}2}$ و یک گروه آلکیل نوع سوم به انجام مکانیسم $\text{S}_{\text{N}1}$ تمایل دارند .

$\text{S}_{\text{N}1}$



$\text{S}_{\text{N}2}$



مساله ۱۱-۱۲ گسستگی متیل - بوتیل نوع دوم اتر فعال نوری بوسیله HBr خشک عمدتا " متیل برومید و بوتیل الکل نوع سوم ایجاد می نماید ؛ بوتیل الکل نوع دوم دارای کنفیگوراسیون و فعالیت نوری مشابه ماده اولیه است . این نتیجه گیری را چگونه توجیه می کنید ؟

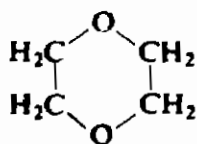
Cyclic ethers

۸-۱۲ اترهای حلقوی

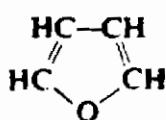
طرز تهیه و خواص اغلب اترهای حلقوی همانند اترهایی هستند که راجع به آنها بحث شد ، شیمی پیوند اتری اصولا " یکی است ، خواه این که اترها به صورت بخشی از یک زنجیر باز

و خواه به صورت یک قسمت از یک ترکیب آلیفاتیک حلقوی باشند .

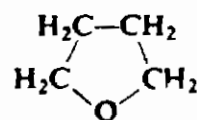
مساله ۱۲-۱۲ و ۱-۴ دی اکسان (برای استفاده به عنوان حلال محلول در آب) در صنعت بوسیله آب گیری از یک الکل بدست می آید . از چه الکی در این واکنش استفاده می شود ؟



1,4-Dioxane



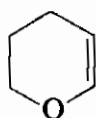
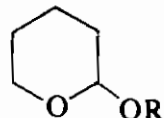
Furan



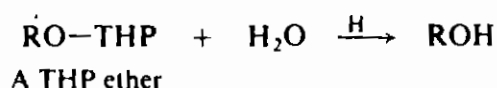
Tetrahydrofuran

مساله ۱۳-۱۲ اتر حلقوی اشباع نشده فوران را می توان از موادی مانند پوست جو و چوب ذرت بدست آورد ؛ یکی از مهم ترین موارد استفاده آن تبدیل به (a) تتراهیدروفوران ، و (b) ۱ و ۴-دی کلروپوتان می باشد . با استفاده از دانسته های خود از شیمی آلکن ها و اترها نشان دهید که این تبدیلات چگونه صورت می گیرند .

اتر حلقوی غیر اشباعی ۲ و ۳-دی هیدرو-۴H-پیران (DHP) به سهولت با الکلها (ROH) در حضور اسید ترکیب شده و آلکیل تتراهیدروپیرانیل اتر (RO-THP) ایجاد می نماید .

2,3-Dihydro-4H-pyran
DHPA tetrahydropyranyl ether
A THP ether

اتر THP مانند سایر اترها در مقابل بازها و سایر واکنشگرها مقاوم است و توسط اسید گسسته می شود . به هر حال به علت ساختمان بخصوصی که دارد - در آن دو اکسیژن اتری به یک کربن متصل هستند و تشکیل یک استال (بخش ۱۴-۱۸) را می دهند - یک اتر THP خیلی ساده توسط اسیدهای رقیق گسسته می شود .



بنابر این گروه THP دارای خصوصیات لازم به عنوان یک گروه محافظ می باشد : گروه THP می تواند به سادگی متصل و به سادگی جدا شود ، بدون آن که آسیبی به سایر گروههای

عاملی در مولکول برساند؛ و با زمانی که حضور دارد در مفایل برخی واکنشگرهایی که ممکن است به گروه محافظت شده حمله نماید مقاومت می‌کند. به عنوان مثال گروه OH - یک گروه اسیدی است و ترکیبات آلی فلزی نظیر واکنشگرهای گرینیار با نمک‌های آلی لیتیم را به سرعت از بین می‌برد (بخش ۱۶ - ۱۵) بنابراین ما هرگز نمی‌توانیم یک واکنشگر گرینیار را از یک هالید آلی که شامل گروه OH - است بدست آوریم و یا بگذاریم یک واکنشگر گرینیار با یک آلدهید با کتون شامل گروه OH - وارد واکنش شود، اما اگر ابتدا OH - تبدیل به OTHP - شود، خواهیم توانست چنین واکنش‌هایی را انجام دهیم، و زمانی که واکنش مورد نظر انجام پذیرفت گروه THP را خارج کنیم.

- مساله ۱۴ - ۱۲ (a) تشکیل یک اتر THP به کدام دسته از واکنش‌ها تعلق دارد؟
 (فقط ساختمان‌های مولکولی مربوطه را در نظر بگیرید).
 (b) کلیه مراحل مکانیسم احتمالی این واکنش را بنویسید.
 (c) چرا واکنش به این سادگی انجام می‌گیرد؟ چرا فقط محصول مورد نظر را تولید می‌کند و نه ایزومر آن را؟ (راهنمایی: بخش ۱۵ - ۹ را ببینید).
 (d) با شروع از اتاتول و استفاده از DHP ، کلیه مراحل سنتز ۱، ۳ بوتان دیول را بنویسید.

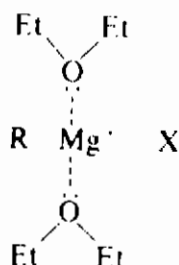
به دو گروه از اترهای حلقوی به دلیل خواص - غیر معمولی که دارند باید توجه زیادی مبذول داشت. این دو گروه عبارتند از: اترهای تاجی شکل (بخش ۹ - ۱۲) و اپوکسیدها (بخش‌های ۱۰ - ۱۲ تا ۱۵ - ۱۲)

۹ - ۱۲ اترهای تاجی شکل. رابطه میزبان - مهمان

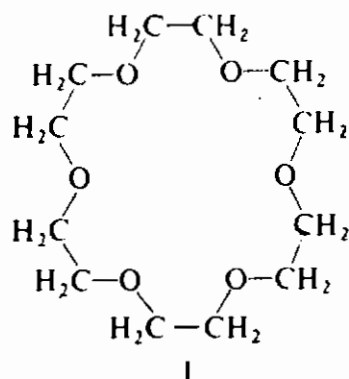
Crown ethers. Host-guest relationship

همان طور که می‌دانیم اترها دارای پروتون اسیدی برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی نیستند. اترها حلال‌های بدون پروتون هستند، اما - حداقل ساده‌ترین آنها - خیلی قطبی نیستند، و لزوماً در آب حل نمی‌شوند. معمولاً دی‌اتیل اتر برای استخراج مواد آلی از محلول آبی به کار برده می‌شود؛ در این عمل ترکیبات یونی در لایه آبی باقی می‌مانند. اما اکسیژن اترها حامل الکترون‌های غیرپیوندی بوده و به وسیله همین زوج الکترون‌های غیرپیوندی است که اتر قادر به حلال پوشی کاتیون‌ها می‌باشد (بخش ۲۲ - ۱ را ببینید). به عنوان مثال دی‌اتیل اتر و تتراهیدروفوران حلال‌هایی هستند که در آنها معمولاً واکنشگرهای

گربنیارد تهیه و به کار برده می‌شوند (بخش ۱۶ - ۳). این حلال‌ها قادرند این واکنشگرهای مهم را در خود حل نمایند، زیرا میزیم مربوط به کاتیون RMg^+ را به شدت حلال پوشی می‌کنند.



اترهای تاجی شکل، اترهای حلقوی هستند که معمولاً شامل چندین - چهار، پنج، شش یا بیشتر- اتم اکسیژن می‌باشند. به عنوان مثال اتر تاجی I، را که یکی از موثرترین و مرسوم‌ترین

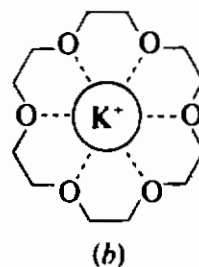
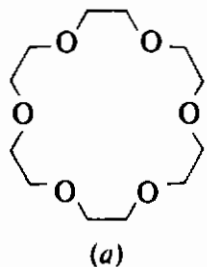


کاتالیزورها است مورد بررسی قرار می‌دهیم. این اتر ۱۸-کراون-۶ نامیده می‌شود که در آن ۱۸ نمایانگر تعداد اتم‌های درون حلقه، و ۶ نمایانگر تعداد اتم‌های اکسیژن می‌باشد. این حلقه شامل بیش از یک نوع اتم است و به همین دلیل یک حلقه هتروسیکلیک می‌باشد. (یونانی: هترو، مختلف). از آنجا که زوایای پیوند اکسیژن دو ظرفیتی تفاوت زیادی با زوایای پیوند در کربن ندارند (بخش ۱۲ - ۱) حلقه‌های اترهای تاجی شکل دارای کنفیگوراسیونی شبیه حلقه‌های آلیسیکلیک هستند که در فصل ۵ مورد مطالعه قرار گرفتند. بنابراین حلقه‌های اترهای تاجی شکل حالت چین‌خوردگی دارند، لقب "تاجی" شکل از آنجا به این اترها اطلاق شد که همان طور که کاشف آنها چارلز. ج. پدرس. گفته است، "مدل آن شبیه یک تاج می‌باشد که بوسیله آن می‌توان کاتیون‌ها را به اصطلاح تاج به سر کرد و یا تاج آنها را بدون هیچ گونه خسارت فیزیکی به هر کدام برداشت ..."

اکنون به نحوه عملکرد اترهای حلقوی می‌پردازیم. این اترها کاتالیزورهای انتقال - فاز بوده و عمل‌کننده‌های بسیار قوی می‌باشند. کاربرد اصلی آنها، انتقال ترکیبات یونی به

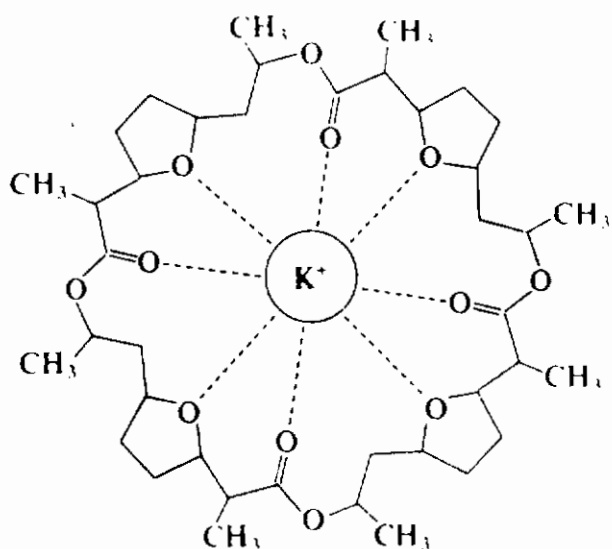
فاز آلی یا از فاز آبی و یا معمولاً "از فاز جامد کریستالی، می باشد. برخلاف یون های چهارتایی که قبلاً مشاهده شد، (بخش ۲۹ - ۶) اترهای تاجی شکل مولکول هایی خنثی هستند، مع هذا همان عمل یون های چهارتایی را انجام می دهند. حال باید دید چگونه این عمل را انجام می دهند؟ اجازه دهید ساختمان مولکولی ۱۸ - کراون - ۶ را بررسی کنیم (بخش ۱ - ۱۲). شکل مولکولی آن شبیه یک دونات است که حفره ای در وسط آن وجود دارد. در قسمت داخلی حفره اتم های اکسیژن و در قسمت خارجی حفره دوازده گروه CH_2 قرار دارند. بنا بر این مولکول دارای یک قسمت داخلی هیدروفیلی و یک قسمت خارجی لیپوفیلی می باشد. قطر این حفره 2.7 \AA می باشد.

حال اگر به این اتر تاجی شکل یک یون پتاسیم K^+ که دارای قطر 2.66 \AA است اضافه کنیم، یون پتاسیم کاملاً "در داخل حفره قرار می گیرد و توسط زوج الکترون های غیر پیوندی شش اتم اکسیژن نگاه داشته می شود. این به دلیل به اندازه بودن حفره و همچنین وجود شش اکسیژن است که K^+ را خیلی محکم نگه می دارند. اتر تاجی شکل حلال نیست ولی K^+ را با نیرویی شبیه و حتی قوی تر از نیرویی که یک حلال استفاده می کند، در خود نگاه می دارد. K^+ و اتر تاجی شکل با هم یک کاتیون جدید را می سازند که شباهت زیادی به یون چهارتایی دارد با این تفاوت که به جای پیوندهای کووالانسی توسط پیوندهای یون - دو قطبی به یکدیگر مرتبط می شوند. این کاتیون مانند یک یون چهارتایی در قسمت خارجی، لیپوفیلی بوده و در قسمت داخلی دارای بار مثبت است که در داخل مولکول نهفته است. خاصیت لیپوفیلی باعث می شود که این کاتیون در حلال های آلی که قطبیت کمی دارند محلول باشد. در ورود به این حلال ها، یک آنیون را به خود می گیرد. این آنیون توسط تاج حجیم از بار مثبت یون K^+ دور نگاه داشته می شود و در نتیجه فقط زوج یون های سستی با میل ترکیبی زیاد تولید می کند.



شکل ۱ - ۱۲ رابطه میزبان - مهمان: کاتیون اتر تاجی شکل. (a) دیواره حفره مولکولی در ۱۸ - کراون - ۶ توسط اکسیژن پوشانیده شده است و قطر آن 2.7 \AA می باشد. (b) ۱۸ - کراون - ۶ یون پتاسیم را از طریق پیوندهای یون - دو قطبی نگاه می دارد. قطر K^+ ، 2.66 \AA است.

اترهای تاجی شکل در شکل و اندازه‌های مختلفی تهیه شده‌اند و قدرت آنها در نگاهداری کاتیون‌ها مورد مطالعه وسیعی قرار گرفته است. حفره‌ای که در مولکول اتر وجود دارد می‌تواند از کاتیون بزرگتر بوده ولی کماکان کاتیون را در خود نگاه دارد. مثلاً "یون سدیم" با این که از یون پتاسیم کوچکتر است باز هم توسط ملکول ۱۸-کراون-۶، اگر چه با استحکام کمتری نسبت به K^+ ، نگاه داشته می‌شود. (بهترین اندازه حفره مولکولی برای نگاه داشتن یون سدیم بوسیله ۱۵-کراون-۵ فراهم می‌گردد). حفره مولکولی می‌تواند از کاتیون کوچکتر هم باشد؛ در این حالت کاتیون به‌سادگی در حفره‌ای در یک طرف یا طرف دیگر تاج قرار می‌گیرد. آنچه در اینجا دیده می‌شود نمونه‌ای است از رابطه‌ای که به نام رابطه میزبان-مهمان خوانده می‌شود. مولکول اتر تاجی شکل به عنوان میزبان و کاتیون به عنوان مهمان در نظر گرفته می‌شوند. این نوع از نظر عملی، طراحی رابطه مولکولی مورد توجه دانشمندان شیمی آلی بوده و هم‌چنین موضوع جالبی برای تحقیق است؛ از نظر عملی، طراحی جدید و بهتر واکنشگرها تئوری برای درک هرچه بهتر بر همکنش‌های آنزیم‌ها و سابستریته‌ها است. اکنون اجازه دهید نگاهی به یکی از مثال‌های رابطه میزبان-مهمان بیندازیم. در این مثال میزبان بوسیله شیمیدان آلی تهیه نمی‌شود بلکه بوسیله میکروارگانیزم‌ها ساخته می‌شود. برای این که انواع سیستم‌های آنزیمی عملکرد مطلوبی داشته باشند، سلول‌ها باید غلظت‌های مشخصی از کاتیون‌هایی مانند Na^+ و K^+ را دارا باشند. چنین غلظت‌های مشخص زمانی به دست می‌آیند که این یون‌های معدنی هیدراته شده از میان هسته چربی (لیپوفیلی) غشاهای سلولی عبور داده شوند (بخش ۸-۲۷). تعداد زیادی از آنتی‌بیوتیک‌ها (به عنوان مثال، گرامیسیدین، والینومایسین و نوناکتین) این تعادل یونی را به هم می‌زنند. در حضور این آنتی‌بیوتیک‌ها کاتیون‌ها به سرعت از داخل غشاء سلولی عبور کرده و انرژی سیستم آنزیمی صرف بازگرداندن آنها می‌شود. واضح است که این آنتی‌بیوتیک‌ها اثر خود را از طریق حمل کاتیون‌ها از داخل غشاء سلولی اعمال می‌کنند. آنتی‌بیوتیک‌ها مانند اترهای تاجی شکل به دور کاتیون پیچیده و آن را بوسیله پیوند یون-دوقطبی نگاه می‌دارند؛ سپس در حالی که قسمت‌های لیپوفیلی آنها به طرف خارج مولکول آنتی‌بیوتیک و کاتیون در قسمت داخلی مولکول قرار گرفته است، به‌سادگی از غشاء سلولی عبور می‌کند. به عنوان مثال می‌توانیم نوناکتین را در شکل ۲-۲ مشاهده کنیم.



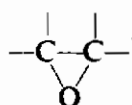
شکل ۲-۱۲ رابطه میزبان - مهمان: آنتی بیوتیک نوناکتین یک یون K^+ را در خود نگاه داشته است. کاتیون بوسیله پیوندهای یون - دو قطبی مولکول اکسیژن را به سمت داخل مولکول می‌کشد. و قسمت‌های لیپوفیلی مولکول نوناکتین به طرف خارج مولکول برگشته‌اند.

اپوکسیدها

Preparation of epoxides

۱۰-۱۲ تهیه اپوکسیدها

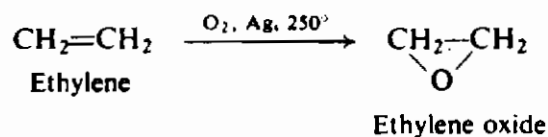
اپوکسیدها ترکیباتی شامل حلقه سه عضوی می‌باشند:



Epoxide ring
(Oxirane ring)

این ترکیبات اتر هستند، اما وجود حلقه سه عضوی باعث ایجاد خواصی غیرمعمول در آنها می‌شود.

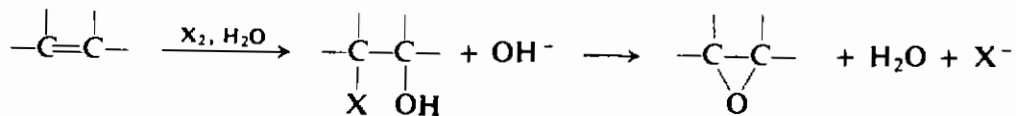
مهمترین اپوکسید شناخته شده، ساده‌ترین آنها یعنی اتیلن اکسید می‌باشد که آن را در مقیاس صنعتی از اکسیداسیون کاتالیتیکی اتیلن با هوا بدست می‌آورند.



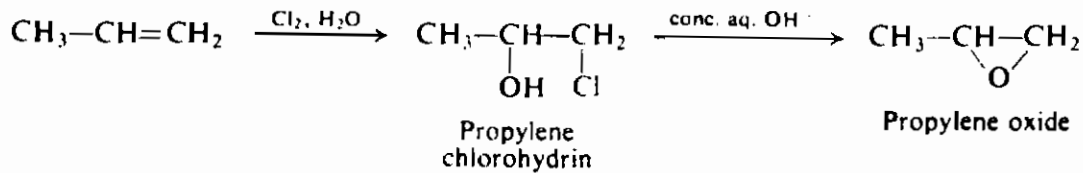
ایوکسیدهای دیگر به روش‌های زیر تهیه می‌شوند:

PREPARATION OF EPOXIDES

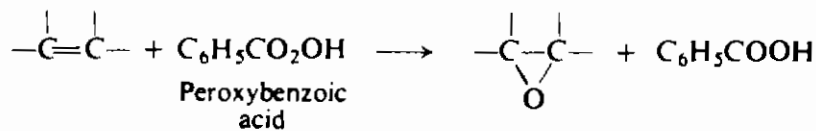
1. From halohydrins. Discussed in Sec. 12.10.



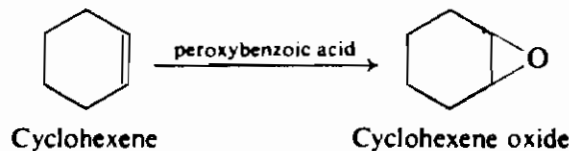
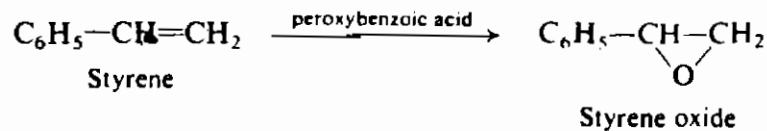
Example:



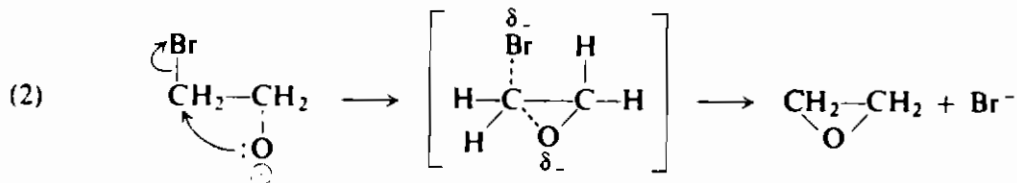
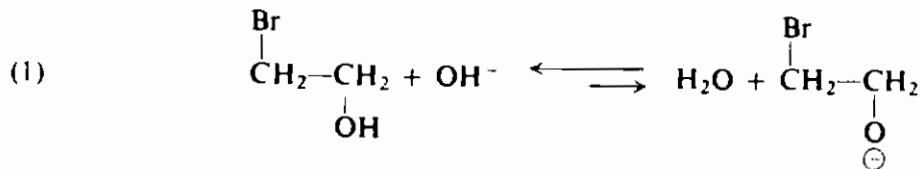
2. Peroxidation of carbon-carbon double bonds. Discussed in Sec. 12.10.



Examples:



تبدیل هالوهیدرین‌ها به ایوکسیدها که در اثر واکنش با باز صورت می‌گیرد نوعی کاربرد از سنتز ویلیامسون است (قسمت ۵-۱۲)؛ به این دلیل یک ترکیب حلقوی بدست می‌آید که الکل و هالید هر دو، قسمتی از یک مولکول هستند. در حضور یون هیدروکسید مقدار کمی از الکل به صورت الکوکسید وجود دارد؛ این الکوکسید یون هالید را از قسمت دیگری از همان مولکول حابجا کرده و در نتیجه اثر حلقوی ایجاد می‌شود.



از آنجا که هالوهیدرین‌ها را تقریباً همیشه از اضافه کردن هالوژن و آب به پیوند دوگانه کربن - کربن الکن‌ها تهیه می‌کنند (بخش ۱۹ - ۸) این روش منجر به تبدیل یک الکن به یک اپوکسید می‌شود.

مساله ۱۵ - ۱۲ (a) در تشکیل اتیلن اکسید کدام واکنش حایگزینی است که با انجام

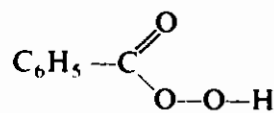
واکنش رقابت می‌کند؟ نوکلئوفیل در این واکنش چیست؟ و محصول چیست؟

(b) اگر غلظت یون برومواتوکسید کم باشد، واکنش آن برای تبدیل به اپوکسید چگونه

می‌تواند اثر واکنش رقابتی را خنثی کند؟ عوامل موثر در این واکنش چیست؟

از طرف دیگر پیوند دوگانه کربن - کربن را می‌توان مستقیماً "بوسیله ترکیبات پراکسی،

از قبیل پراکسی بنزوئیک اسید به گروه اپوکسید تبدیل نمود:

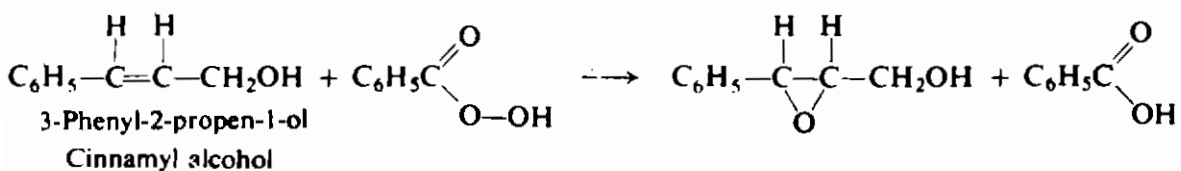
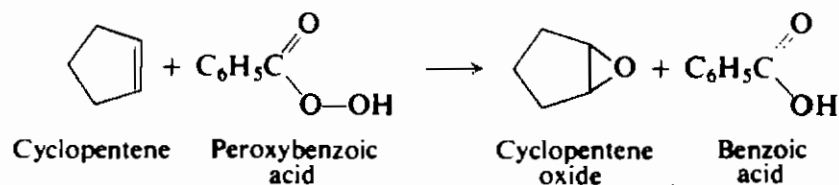


Peroxybenzoic acid

هنگامی که پراکسی اسید و ترکیب غیراشباع - که الزاماً نباید یک الکن ساده باشد - در

محلول اتر و یا کلروفرم قرار داده شود با یکدیگر ترکیب شده و تولید بنزوئیک اسید و اپوکسید

می‌نمایند. به عنوان مثال:



Reactions of epoxides

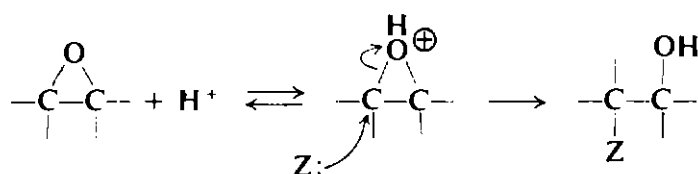
۱۱-۱۲ واکنش‌های اپوکسیدها

اهمیت اپوکسیدها در میل ترکیبی شدید آنها است، که این میل ترکیبی شدید ناشی از باز شدن ساده حلقه سه عضوی تحت کشش زیاد است. زوایای پیوند در این حلقه تقریباً 60° می‌باشد که به‌طور قابل ملاحظه‌ای از زاویه کربن چهار وجهی نرمال، 109.5° و یا زاویه پیوند اکسیژن دو ظرفیتی در اترهای خطی، 110° کمتر است (بخش ۲-۱۲). بنابراین از آنجا که اتم‌ها در مولکول اپوکسید نمی‌توانند حداکثر همپوشانی اوربیتالی را داشته باشند (بخش ۹-۵)، لذا این پیوندها ضعیف‌تر از پیوندهای یک اتر معمولی بوده و مولکول پایداری کمی دارد.

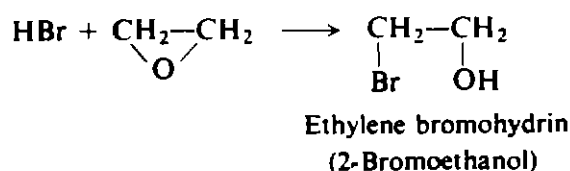
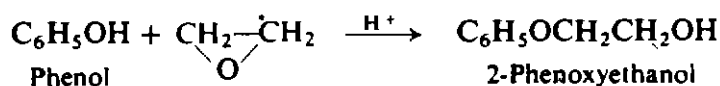
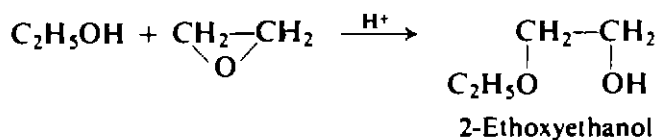
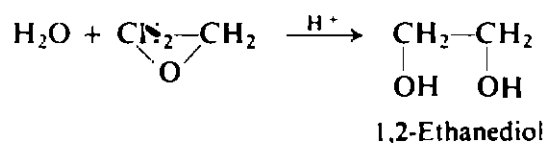
اپوکسیدها فوق‌العاده راحت متحمل واکنش‌های کاتالیز شده با اسید می‌شوند و - برخلاف اترهای معمولی - حتی می‌توانند توسط بازها هم گسسته شوند. بعضی از واکنش‌های مهم اپوکسیدها به قرار زیر می‌باشند:

REACTIONS OF EPOXIDES

1. Acid-catalyzed cleavage. Discussed in Sec. 12.12.

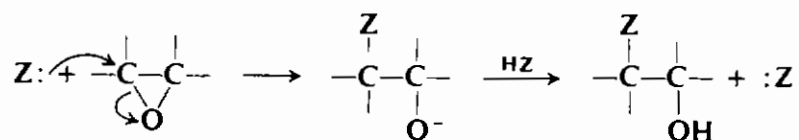


Examples:

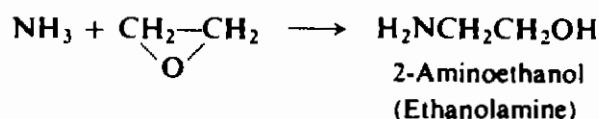
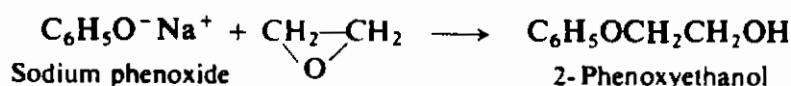
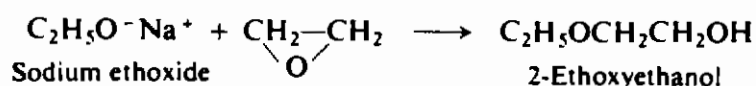


CONT.

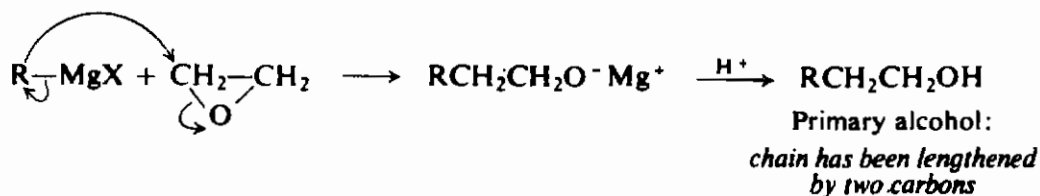
2. Base-catalyzed cleavage. Discussed in Sec. 12.13.



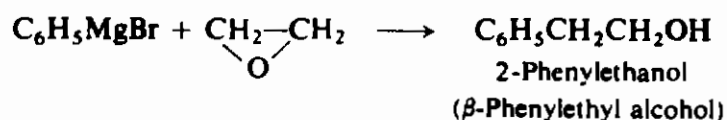
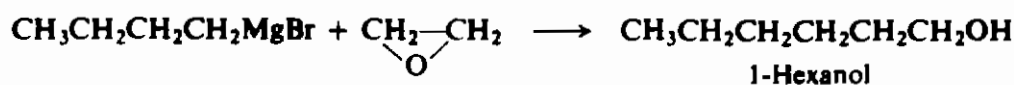
Examples:



3. Reaction with Grignard reagents. Discussed in Sec. 12.14.



Examples:

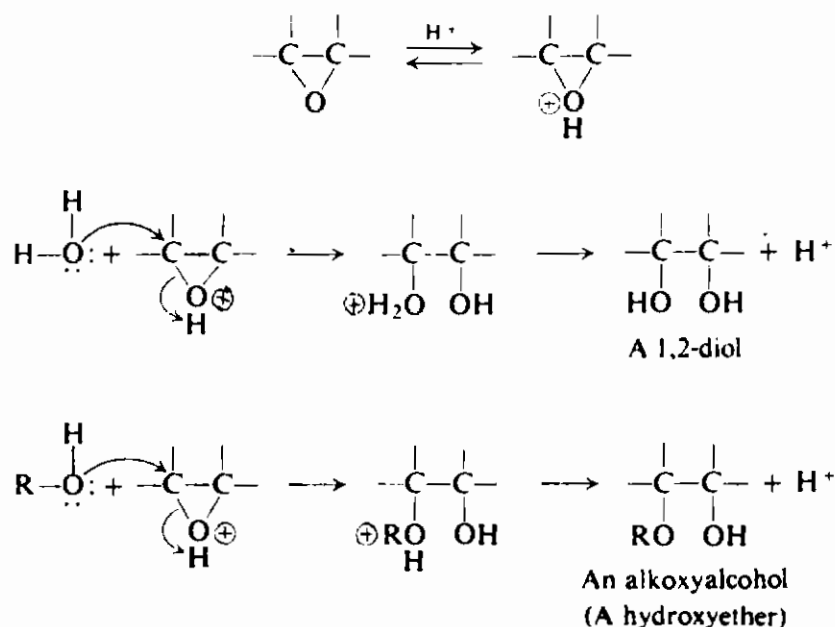


۱۲-۱۲ گسستگی کاتالیز شده اسیدی اپوکسیدها، هیدروکسیلاسیون آنتی

Acid-catalyzed cleavage of epoxides. *anti*-Hydroxylation

اپوکسیدها مانند سایر اترها توسط اسید به اپوکسید پروتونه تبدیل شده و سپس می‌توانند مورد حمله واکنشگرهای نوکلئوفیلی قرار گیرند.

یکی از مشخصه‌های مهم واکنش‌های اپوکسیدها، تشکیل ترکیباتی با دو گروه عاملی می‌باشد. به این ترتیب واکنش آنها با آب تولید ۱ و ۲-دیول و واکنش با یک الکل ترکیبی را تولید می‌کند که هم اتر و هم الکل است.



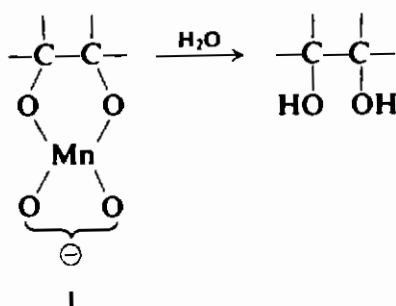
مساله ۱۶-۱۲ ترکیبات زیر به عنوان حلال‌های محلول در آب به صورت تجارتي موجود می‌باشند. هر یک از آنها را چگونه بدست می‌آورند؟

- | | |
|---|--------------------|
| (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$ | Carbitol |
| (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$ | Phenyl carbitol |
| (c) $\text{HO---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$ | Diethylene glycol |
| (d) $\text{HO---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$ | Triethylene glycol |

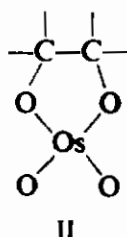
مساله ۱۷-۱۲ مراحل هیدرولیز اتیلن اکسید را با کاتالیزور اسیدی از طریق مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}2$ و $\text{S}_{\text{N}}1$ تشریح نمائید (با ذکر ساختمان مولکولی و حالت‌های گذرا).

فرآیند دو مرحله‌ای اپواکسیداسیون که با عمل هیدرولیز دنبال می‌شود استرئوویزه بوده و ۱، ۲-دیول‌هایی را تولید می‌کند که مربوط به افزایش آنتی بر روی پیوند دوگانه کربن-کربن هستند. استرئوشیمی مشابهی (مساله ۷-۸ صفحه ۵۰۱) برای هیدروکسیلاسیون آلکن‌ها توسط پرفرمیک اسید مشاهده شد و به همین دلیل در اینجا نیز یک اپوکسید حاصل می‌گردد و لیکن به سرعت در محیط اسیدی فرمیک اسید گسسته می‌شود. تفسیر این مطلب دقیقاً همان است که در مورد افزایش آنتی هالوژن‌ها (بخش ۱۸-۸) ارائه شد. در حقیقت از اپوکسیدها و هیدرولیز آنها به عنوان مدلی برای توجیه مکانیسم ایجاد یون هالونیم استفاده شده است.

هیدروکسیلاسیون با پرمنگنات یک افزایش - سین است (مساله ۲ - ۸ صفحه ۵۰۱).
برای توجیه این استرئوشیمی گمان می‌رود که واسطه‌ای مانند I را شامل شود.



هیدرولیز چنین واسطه‌ای سپس - دیول را تولید می‌کند. این مکانیسم را می‌توان به وسیله این حقیقت توجیه کرد که اسیمم تتراکسید OsO_4 در حقیقت ترکیبات واسطه پایداری با فرم مولکولی II را تولید می‌کند که نیز تولیدکننده سپس دیول می‌باشد.



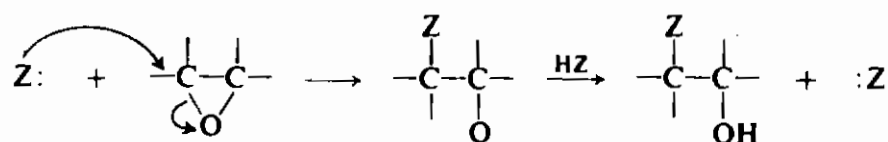
بنابر این دو روش هیدروکسیلاسیون مذکور - به وسیله پراکسی اسیدها و به وسیله پرمنگنات - از نظر استرئوشیمی تفاوت داشته و دلیل آن تفاوت در مکانیسم آنها می‌باشد.

مساله ۱۸ - ۱۲ با استفاده از مدل و ترسیم‌هایی که در قسمت ۱۸ - ۸ توضیح داده شده است کلیه مراحل تشکیل و هیدرولیز اپوکسید را از مواد زیر بنویسید:

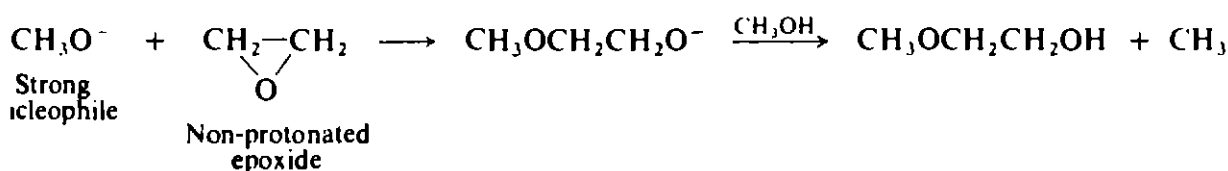
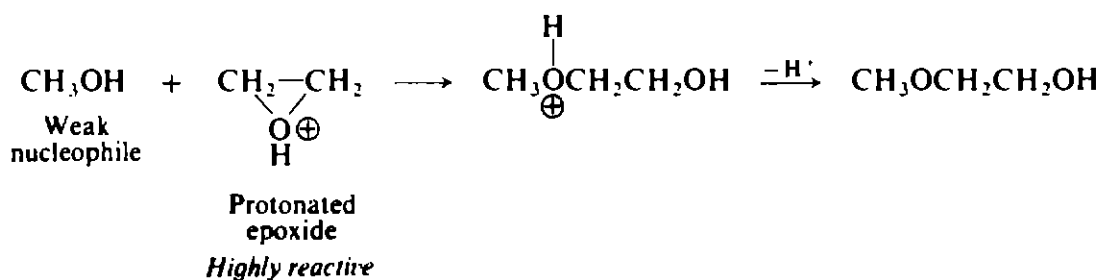
(a) سیکلوپنتان ؛ (b) سپس - ۲ - بوتن ؛ (c) ترانس - ۲ - بوتن ؛ (d) سپس - ۲ - پنتن ؛ (e) ترانس - ۲ - بوتن ؛ (f) محصول کدام یک از واکنش‌های بالا فعال نوری است؟

۱۲ - ۱۳ گسستگی کاتالیز شده بازی اپوکسیدها Base-catalyzed cleavage of epoxides

برخلاف اترهای معمولی، اپوکسیدها در شرایط قلیایی گسسته می‌شوند. در اینجا خود اپوکسید، و نه اپوکسید پروتونه شده، مورد حمله نوکلئوفیلی قرار می‌گیرد:



کم بودن میل ترکیبی اپوکسیدهای غیرپروتونه شده بوسیله واکنشگرهای بازی تر و نوکلئوفیلی قوی تر جبران شده و آنها قابل رقابت با محلول قلیائی هستند. نمونه این گونه نوکلئوفیل ها عبارتند از: الکوکسیدها، فنوکسیدها، آمونیاک و غیره.



برای مثال واکنش اتیلن اکسید را با متانول مورد توجه قرار می دهیم. در این واکنش اسید با تبدیل اپوکسید به اپوکسید پروتونه فعال نقش کاتالیزور را ایفا می کند. باز - مقدار کمی سدیم متوکسید - با فراهم آوردن یون متوکسید که نوکلئوفیل قوی تری است واکنش را کاتالیز می کند؛ پس از حمله نوکلئوفیلی یک یون متوکسید از حلال به دست آمده که باعث تداوم واکنش می گردد.

اپوکسیدها مانند آلکیل هالیدها، الکیل سولفونات ها و ترکیبات کربونیل یک منبع مهم کربن الکتروفیلی هستند؛ کربن الکتروفیلی کربنی است که می تواند توسط گروه زیادی از نوکلئوفیل ها مورد حمله قرار گیرد. (همان طور که در بخش ۲۰ - ۳۴ خواهیم دید اپوکسیدها که از هیدروکربن های سرطان زا بدست می آیند حتی توسط قسمت های نوکلئوفیلی ترکیب ژنتیکی DNA مورد حمله قرار گرفته و باعث بروز دگرگونی های سلولی و تومور می شوند).

مساله ۱۹ - ۱۲ معادلات واکنش اتیلن اکسید را با مواد زیر بنویسید: (a) اتانول در مجاورت مقدار کمی H_2SO_4 ؛ (b) اتانول در مجاورت مقدار کمی از $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+$ ؛ (c) CH_3NH_2

مساله ۲۰ - ۱۲ پلی (اکسی پروپیلن) گلیکول ها

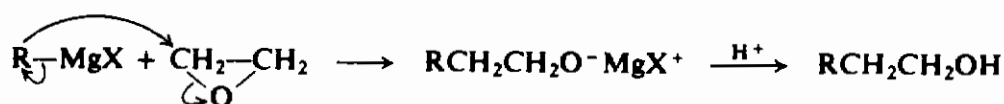


که در تولید لاستیک اسفنجی پلی اورتان به کار برده می شوند، توسط فعل و انفعال یک باز (مثلاً " یون هیدروکسید) و پروپیلن اکسید در مجاورت ۱ ، ۲ - پروپان دیول (به عنوان شروع کننده) بدست می آیند. تمام مراحل مکانیسم احتمالی تشکیل آنها را بنویسید.

۱۴ - ۱۲ واکنش اتیلن اکسید با واکنشگرهای گرینیارد

Reaction of ethylene oxide with Grignard reagents

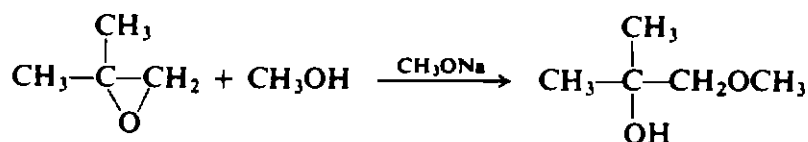
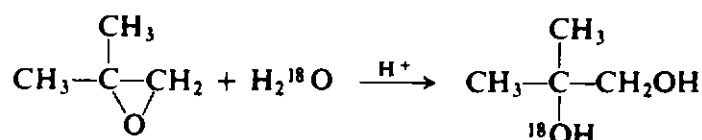
واکنش واکنشگرهای گرینیارد با اتیلن اکسید یک روش مهم برای تهیه الکل های نوع اول می باشد، زیرا محصول بدست آمده دو کربن بیشتر از گروه الکیل و یا آریل معرف گرینیارد دارد. مانند واکنش با گروه کربونیل (بخش ۱۲ - ۱۰) مشاهده می کنیم که گروه نوکلئوفیلی (بازی) الکیل یا آریل واکنشگر گرینیارد خود را به کربن نسبتاً مثبت چسبانده و منیزیم الکتروفیلی (اسیدی) خود را به اکسیژن نسبتاً منفی می چسباند. استفاده از اپوکسیدهای سنگین تر به دلیل نوآرایی و ایجاد مخلوطی از ترکیبات با پیچیدگی همراه است.



۱۵ - ۱۲ جهت گیری گستگی اپوکسیدها Orientation of cleavage of epoxides

در حلقه اپوکسیدی دو اتم کربن وجود دارند که هر کدام از آنها می توانند مورد حمله نوکلئوفیلی قرار گیرند. در یک اپوکسید متقارن مانند اتیلن اکسید، دو اتم کربن هم ارز هستند و حمله به طور دلخواه در هر دوی آنها انجام می گیرد. ولی در یک اپوکسید نامتقارن کربن ها هم ارز نبوده و بسته به این که کدام یک از کربن ها ترجیحاً مورد حمله قرار گیرد محصولات متفاوتی بدست می آید. حال می خواهیم بدانیم که جهت گیری گستگی اپوکسید چگونه است و چطور می توان آن را توجیه کرد؟

محل ارجح برای حمله عمدتاً " بستگی به این دارد که از کاتالیزور اسیدی استفاده شده است یا از کاتالیزور بازی. به عنوان مثال دو واکنش از ایزوبوتیلن اکسید را مورد بررسی قرار می دهیم:



به طور کلی در اینجا می بینیم که در گسستگی کاتالیز شده اسیدی نوکلئوفیل به کربنی که دارای استخلاف بیشتری است حمله می کند. در گسستگی کاتالیز شده بازی نوکلئوفیل به کربنی که استخلاف کمتری دارد حمله می نماید.

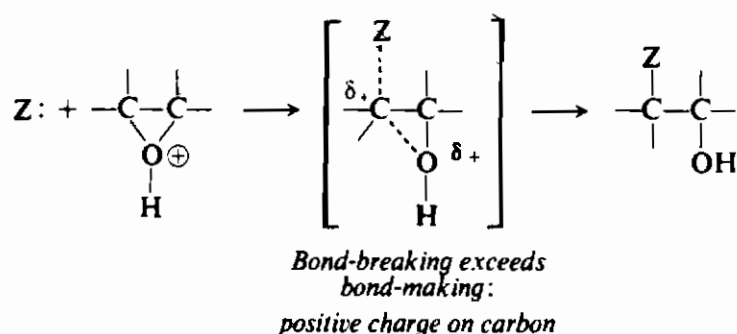
در حله اول چنین به نظر می رسد که واکنش از طریق دو مکانیسم مختلف S_N1 و S_N2 پیش می رود اما قراین و شواهد روشن می کنند که هر دو مکانیسم از نوع مکانیسم S_N2 هستند یعنی گسستگی پیوند کربن - اکسیژن و جمله توسط نوکلئوفیل، در یک مرحله انجام می گیرند (علاوه بر دلائل استرئوشیمی - وارونگی کامل - دلایل دیگری هم که در اینجا قابل ذکر نیستند در این امر دخالت دارند). پس چگونه ما می توانیم اختلاف در جهت گیری - بخصوص برای حمله S_N2 بر روی موضع با مانعت بیشتر را در یک گسستگی کاتالیز شده اسیدی توجیه نمائیم؟

ما قبلاً در واکنش های تشکیل هالوهیدرین ها (بخش ۱۹ - ۸) با این نوع نحوه جهت گیری مواجه شدیم و توجیهی که در آن قسمت ارائه داده شد در این حالت هم صدق می کند. در حالت گذرا (T.S) در اغلب واکنش های S_N2 ، گسستگی و ایجاد پیوند تقریباً "به یک میزان انجام می گیرد و اتم کربن به نحو قابل ملاحظه ای دارای بار مثبت و یا منفی نمی شود؛ در نتیجه عوامل فضایی، و نه عوامل الکترونی، به طور عمده تعیین کننده میزان فعالیت واکنش هستند. اما در گسستگی اپوکسیدها به وسیله کاتالیزورهای اسیدی پیوند کربن - اکسیژن که به دلیل کشش زاویه حلقه سه عضوی ضعیف است، با پروتونه شدن حتی ضعیف تر می شود؛ گروه ترک کننده در این حالت، گروه هیدروکسیل الکل است که دارای خاصیت بازی ضعیف می باشد و از این رو یک گروه ترک کننده خوب است. از طرف دیگر در این واکنش نوکلئوفیل ضعیف است (آب، الکل) و بنابراین در حالت گذرا (T.S) گسستن پیوند بر ایجاد پیوند پیشی گرفته و کربن بار مثبت قابل ملاحظه ای را بدست می آورد.

از آنجا که گروه ترک کننده و نوکلئوفیل از یکدیگر بسیار دور هستند، ازدحام مولکولی در اینجا نسبتاً "اهمیت کمی دارد. همچون در تشکیل هالوهیدرین، پایداری حالت گذرا (T.S) توسط عوامل الکترونی تعیین می گردد و نه عوامل فضایی و واکنش به میزان قابل ملاحظه ای

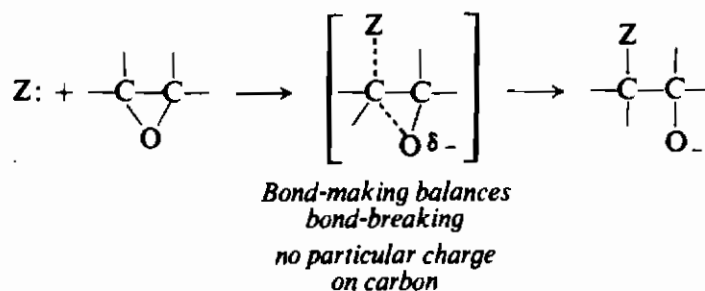
خصوصیات S_N1 را دارد. حمله به کربنی صورت می‌گیرد که بتواند بار مثبت را بهتر روی خود اسکان دهد.

Acid-catalyzed S_N2 cleavage



درگستگی با کاتالیزور بازی گروه ترک‌کننده گروهی ضعیف - اکسیژن بازقوی الکوکسید - بوده و نوکلئوفیل خوبی است (هیدروکسید ، الکوکسید) . در این واکنش گسستن و تشکیل پیوند تقریباً " به یک میزان صورت گرفته و فعالیت از طریق معمول یعنی فاکتورهای فضایی کنترل می‌شود . حمله بر روی کربنی صورت می‌گیرد که در اطراف آن ازدحام کمتری باشد .

Base-catalyzed S_N2 cleavage



مساله ۲۱ - ۱۲ محصول عمده هر کدام از واکنش‌های زیر را پیش‌بینی کنید :

(a) پروپیلن اکسید + HCl خشک

(b) پروپیلن اکسید + CH_3OH + مقدار کمی CH_3ONa

(c) پروپیلن اکسید + آمونیاک

(d) تری متیل اتیلن اکسید + HCl

یک نکته اضافی. ما با افزایش دو مرحله‌ای واکنش‌های غیرمقارن مواجه شده‌ایم که اولین مرحله حمله توسط هالوژن با بار مثبت می‌باشد: تشکیل هالوهیدرین (بخش ۱۹ - ۲۱) با

افزایش ناجور IN_3 و BrN_3 (مساله ۱۱ صفحه ۵۴۰) می بینیم جهت گیری شبیه گسستگی اپوکسیدها بوسیله کاتالیزور اسیدی است (نه کاتالیزور بازی) . این مورد با چیزی که ما در این قسمت دیده ایم منطبق است . حلقه هالونیم حتی از حلقه اپوکسیدپروتونه شده هم ناپایدارتر است و بنا بر این گسستگی پیوندها در آن باید آسانتر باشد . گسستگی بیشتر دارای خصوصیات $SN1$ است و بر روی کربنی صورت می گیرد که بار مثبت را بهتر روی خود اسکان دهد . (جهت گیری سولوامرکوراسیون ، که در آن واسطه یک یون مرگورونیم حلقوی می باشد را در نظر داشته باشید) .

Analysis of ethers

۱۶ - ۱۲ آنالیز اترها

به علت کم بودن میل ترکیبی گروه عاملی اترها ، خواص شیمیائی آنها - چه زنجیری و چه حلقوی - شبیه به خواص هیدروکربنی است که از آن مشتق شده اند . اترها را می توان به وسیله حلالیتشان در سولفوریک اسید غلیظ و سرد و تشکیل نمک های اکسونیم از هیدروکربن ها متمایز کرد .

مساله ۲۲ - ۱۲ جدولی را که در مساله ۱۱ - ۱۱ صفحه ۷۲۵ تهیه کرده بودید بسط دهید ، به طوری که اترها را نیز شامل شود .

مساله ۱۳ - ۱۲ آزمایش های شیمیایی ساده ای را که بوسیله آنها می توان یک اتر آلیفاتیک را از (a) یک آلکان ؛ (b) یک الکن ؛ (c) یک الکیل هالید ؛ (d) یک الکل نوع اول یا دوم ؛ (e) یک الکل نوع سوم ، تشخیص داد بنویسید .

شناسایی اترها همان طوری که قبلا " گفته شد از طریق مقایسه خواص فیزیکی آنها انجام می گیرد . این عمل می تواند از گسستگی آنها بوسیله هیدرویدیک اسید غلیظ و گرم (بخش ۷ - ۱۲) و شناسایی هر دو محصول بدست آمده انجام شود . (اترهای آروماتیک را می توان به محصولات بروم شده و یا نیتزه شده تبدیل نمود و با استفاده از نقطه ذوب ، این محصولات را می توان با مشتقاتی که قبلا " گزارش شده اند مقایسه کرد) .

تعیین ساختمان مولکولی یک اتر جدید را می توان از طریق گسستگی آن بوسیله هیدرویدیک اسید و شناسایی محصولات به دست آمده انجام داد .

(تجزیه های طیفسنجی اترها در فصل ۱۷ ، بخش ۷ - ۱۷ بررسی می شود) .

مسائل

۱ - فرمول‌های ساختمانی را برای ترکیبات زیر بنویسید :

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| (a) دی متیل اتر | (f) دی وینیل اتر |
| (b) دی ایزوپروپیل اتر | (g) دی آلیل اتر |
| (c) متیل <i>n</i> - بوتیل اتر | (h) دی - β - کلرواتیل اتر |
| (d) ایزوبوتیل بوتیل نوع سوم اتر | (i) سیکلوهگزن اکسید |
| (e) ۳ - متوکسی هگزان | (j) ۱ ، ۲ - اپوکسی پنتان |

۲ - ساختمان‌های زیر را نامگذاری کنید :

- | | |
|--|---|
| (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | (c) $(\text{CH}_3)_3\text{C—O—CH}_2\text{CH}_3$ |
| (b) $\text{CH}_3\text{—O—CH}(\text{CH}_3)_2$ | (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |

۳ - نحوه سنتز آزمایشگاهی ترکیبات زیر را از الکل‌ها و فنل‌ها ، بنویسید :

- | | |
|---|------------------------------------|
| (a) متیل بوتیل نوع سوم اتر | (d) ایزوپروپیل ایزوبوتیل اتر |
| (b) فنتول $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | (e) ایزوپروپیل بوتیل نوع سوم اتر |
| (c) <i>n</i> - بوتیل سیکلوهگزیل اتر | |

۴ - معادلات موازنه شده‌ای را برای هر یک از واکنش‌های زیر بنویسید (اگر واکنشی

اتفاق نمی‌افتد بنویسید ، " واکنش نمی‌دهد ") .

- | | |
|--|--|
| (a) potassium <i>tert</i> -butoxide + ethyl iodide | (e) methyl ethyl ether + excess HI (hot) |
| (b) <i>tert</i> -butyl iodide + potassium ethoxide | (f) dimethyl ether + Na |
| (c) ethyl alcohol + H_2SO_4 (140°) | (g) diethyl ether + cold conc. H_2SO_4 |
| (d) di- <i>n</i> -butyl ether + boiling aqueous NaOH | (h) diethyl ether + hot conc. H_2SO_4 |

۵ - مانند سایر ترکیبات حاوی اکسیژن *n* - بوتیل نوع سوم اتر در H_2SO_4 سرد و غلیظ

محلول است . چنانچه مدتی در محلول باقی بماند ، لایه غیر محلول در اسید ، که ماده هیدروکربنی با نقطه جوش بالاست به آهستگی از محلول جدا می‌شود . احتمالاً " این ماده چیست ؟ و چگونه تشکیل شده است ؟

۶ - پروپیلن اکسید مورد استفاده در ساخت پلی‌مرها که در مساله ۲۵ - ۱۲ (صفحه

(مورد بحث قرار گرفت ممکن است از پروپیلن و عمل بوتیل نوع سوم هیدروپراکسید

$t\text{-BuO—O—OH}$ تهیه صنعتی شود .

(a) همان طور که اغلب در فرآیندهای صنعتی مورد نظر است ، این طرز تهیه چنانچه

محصول جانبی قابل فروش داشته باشد ، اقتصادی است . چه محصول جانبی در این واکنش

ایجاد می‌شود ؟

(b) بوتیل نوع سوم هیدروپراکسید از واکنش زنجیری در درجه حرارت بالای ایزوبوتان با O_2 به دست می آید . یک سری مراحل احتمالی برای این واکنش پیشنهاد نمائید .

(c) اکسیداسیون آلکن با هوا و تبدیل آن به اپوکسید که در تهیه صنعتی اتیلن اکسید (بخش ۱۰ - ۱۲) مورد استفاده قرار می گیرد، را نمی توان برای ساختن پروپیلن اکسید به کار برد . بگوئید که احتمالاً " چرا چنین است ؟ (راهنمایی : نگاهی به جواب خود در قسمت (b) بیندازید) .

۷- آزمایش های ساده شیمیایی را که هر زوج از ترکیبات زیر را متمایز می کنند، شرح دهید :

- (a) دی - n بوتیل اتر و n - پنتیل الکل (a) دی ایزوپروپیل اتر و دی آلایل اتر
 (b) دی اتیل اتر و متیل یدید (e) دی وینیل اتر و دی اتیل اتر
 (c) متیل - n پروپیل اتر و ۱ - پنتن (f) n - بوتیل بوتیل نوع سوم اتر و n - اکتان

۸- باور بر این است که ترکیبی مجهول یکی از ترکیبات زیر باشد شرح دهید : چگونه با استفاده از آزمایش های شیمیایی ساده برای شناسایی مجهول اقدام می نمائید .

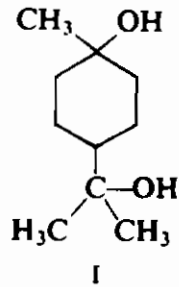
- (a) دی - n پروپیل اتر (نقطه جوش 91°) و ۲ - متیل هگزان (نقطه جوش 91°)
 (b) اتیل - n پروپیل اتر (نقطه جوش 64°) و ۱ - هگزن (نقطه جوش 64°) و منانول (نقطه جوش 65°)
 (c) دی اتیل اتر (نقطه جوش 35°) و n - پنتان (نقطه جوش 36°) و ایزوپرن (نقطه جوش 34°) .

۹- ساختمان و نام محصولات را که از واکنش اتیلن اکسید و ترکیبات زیر قابل انتظارند بنویسید :

- | | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| (a) H_2O, H^+ | (g) anhydrous HBr |
| (b) H_2O, OH^- | (h) HCN |
| (c) C_2H_5OH, H^+ | (i) HCOOH |
| (d) product of (c), H^+ | (j) $CH_3CH_2CH_2MgBr$ |
| (e) $HOCH_2CH_2OH, H^+$ | (k) NH_3 |
| (f) product of (e), H^+ | (l) diethylamine ($C_2H_5NHC_2H_5$) |

۱۰- پروپیلن اکسید رامی توان بوسیله عمل اسید یا باز رقیق به ۲،۱ - پروپان دیول تبدیل کرد . هنگامی که پروپیلن اکسید فعال نوری مورد استفاده قرار گیرد، ۲، ۱ - دیول حاصل از هیدرولیز اسیدی دارای چرخش مخالفی با ترکیب بدست آمده از هیدرولیز قلیایی است . تفسیر احتمالی این حقایق چیست ؟

- ۱۱ - این حقیقت را که افزایش کلر و آب به اولئیک اسید (سیس - ۹ - اکتادکنوئیک اسید) و سپس واکنش با باز اپوکسید مشابهی را (استرئوایزومر مشابه) نسبت به واکنش اولئیک اسید با پراکسی اسید می‌دهد چگونه توجیه می‌کنید ؟
- ۱۲ - (a) فرمول‌های کلیه استرئوایزومرهای (I) را رسم کنید .



- (b) مشخص کنید که کدام ایزومرها هنگامی که از سایرین جدا شوند، فعال نوری خواهند بود . و کدام ایزومرها غیرفعال نوری هستند ؟ (c) یکی از این استرئوایزومرها به سادگی به یک اتر، $C_{10}H_{18}O$ ، تبدیل می‌شود . این ایزومر کدام است و ساختمان اتر چیست ؟
- ۱۳ - ساختمان‌های (شامل کنفیگوراسیون‌ها جایی که مقتضی است) ترکیبات A-M را مشخص کنید :

- (a) $CH_2=CH_2 + Cl_2/H_2O \longrightarrow A (C_2H_5OCl)$
 $A + H_2SO_4 + heat \longrightarrow B (C_4H_8OCl_2)$
 $B + alc. KOH \longrightarrow C (C_4H_6O)$
- (b) $ClCH_2CH(CH_2O)CH_2 + CH_3OH + H_2SO_4 \longrightarrow D (C_4H_9O_2Cl)$
 $D + NaOCl \longrightarrow CHCl_3 + E (C_3H_6O_3)$
 $D + NaOH(aq) \longrightarrow F (C_4H_8O_2)$
- (c) $ClCH_2CH_2CH_2OH + KOH \longrightarrow G (C_3H_6O)$
- (d) $CH_2=CHCH_2CH_2CH_2OH + Hg(OAc)_2 + H_2O, then NaBH_4 \longrightarrow H (C_5H_{10}O)$
- (e) cyclohexene oxide + anhydrous HCl $\longrightarrow I (C_6H_{11}OCl)$
- (f) 1-methylcyclohexene + $HCO_2OH \longrightarrow J (C_7H_{14}O_2)$
- (g) racemic 3,4-epoxy-1-butene + cold alkaline $KMnO_4$, then dilute acid $\longrightarrow K (C_4H_{10}O_4)$
- (h) *cis*-2-butene + Cl_2/H_2O , then OH^- , then dilute acid $\longrightarrow L (C_4H_{10}O_2)$
- (i) *trans*-2-butene treated as in (h) $\longrightarrow M (C_4H_{10}O_2)$

HOMOLYTIC BOND DISSOCIATION ENERGIES, KCAL/MOL

$A:B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$		$\Delta H =$ Homolytic Bond Dissociation Energy or $D(A-B)$	
H—H	104		
H—F	136	F—F	38
H—Cl	103	Cl—Cl	58
H—Br	88	Br—Br	46
H—I	71	I—I	36
CH ₃ —H	104	CH ₃ —Cl	84
CH ₃ —F	108	CH ₃ —Br	70
CH ₃ —Cl	84	CH ₃ —I	56
CH ₃ —Br	70		
CH ₃ —I	56		
CH ₃ —H	104	CH ₃ —CH ₃	88
C ₂ H ₅ —H	98	C ₂ H ₅ —CH ₃	85
n-C ₃ H ₇ —H	98	n-C ₃ H ₇ —CH ₃	85
i-C ₃ H ₇ —H	95	i-C ₃ H ₇ —CH ₃	84
i-C ₄ H ₉ —H	92	i-C ₄ H ₉ —CH ₃	80
H ₂ C=CH—H	108	H ₂ C=CH—CH ₃	92
H ₂ C=CHCH ₂ —H	88	H ₂ C=CHCH ₂ —CH ₃	72
C ₆ H ₅ —H	110	C ₆ H ₅ —CH ₃	93
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	85	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	70
		CH ₃ —Cl	84
		C ₂ H ₅ —Cl	81
		n-C ₃ H ₇ —Cl	82
		i-C ₃ H ₇ —Cl	81
		i-C ₄ H ₉ —Cl	79
		H ₂ C=CH—Cl	84
		H ₂ C=CHCH ₂ —Cl	60
		C ₆ H ₅ —Cl	86
		C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl	68
		CH ₃ —Br	70
		C ₂ H ₅ —Br	69
		n-C ₃ H ₇ —Br	69
		i-C ₃ H ₇ —Br	68
		i-C ₄ H ₉ —Br	63
		H ₂ C=CH—Br	47
		H ₂ C=CHCH ₂ —Br	47
		C ₆ H ₅ —Br	72
		C ₆ H ₅ CH ₂ —Br	51

HETEROLYTIC BOND DISSOCIATION ENERGIES, KCAL/MOL

$A:B \longrightarrow A^+ + :B^-$		$\Delta H =$ Heterolytic Bond Dissociation Energy or $D(A^+-B^-)$	
H—H	401	CH ₃ —H	313
H—F	370	CH ₃ —F	256
H—Cl	334	CH ₃ —Cl	227
H—Br	324	CH ₃ —Br	219
H—I	315	CH ₃ —I	212
H—OH	390	CH ₃ —OH	274
CH ₃ —Cl	227	CH ₃ —Br	219
C ₂ H ₅ —Cl	191	CH ₃ —I	212
n-C ₃ H ₇ —Cl	185	C ₂ H ₅ —I	176
i-C ₃ H ₇ —Cl	170	n-C ₃ H ₇ —I	171
i-C ₄ H ₉ —Cl	157	i-C ₃ H ₇ —I	156
H ₂ C=CH—Cl	207	i-C ₄ H ₉ —I	140
H ₂ C=CHCH ₂ —Cl	173	H ₂ C=CH—I	194
C ₆ H ₅ —Cl	219	H ₂ C=CHCH ₂ —I	159
C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl	166	C ₆ H ₅ —I	202
		C ₆ H ₅ CH ₂ —I	149
		CH ₃ —OH	274
		C ₂ H ₅ —OH	242
		n-C ₃ H ₇ —OH	235
		i-C ₃ H ₇ —OH	222
		i-C ₄ H ₉ —OH	208
		H ₂ C=CH—OH	223
		H ₂ C=CHCH ₂ —OH	223
		C ₆ H ₅ —OH	275
		C ₆ H ₅ CH ₂ —OH	215

CHARACTERISTIC INFRARED ABSORPTION FREQUENCIES*

Bond	Compound type	Frequency range, cm ⁻¹	Reference
C—H	Alkanes	2850–2960 1350–1470	Sec. 17.5
C—H	Alkenes	3020–3080 (<i>m</i>) 675–1000	Sec. 17.5
C—H	Aromatic rings	3000–3100 (<i>m</i>) 675–870	Sec. 17.5
C—H	Alkynes	3300	Sec. 17.5
C=C	Alkenes	1640–1680 (<i>v</i>)	Sec. 17.5
C≡C	Alkynes	2100–2260 (<i>v</i>)	Sec. 17.5
C=C	Aromatic rings	1500, 1600 (<i>v</i>)	Sec. 17.5
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1080–1300	Sec. 17.6 Sec. 17.7 Sec. 19.22 Sec. 20.26
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760	Sec. 18.17 Sec. 19.22 Sec. 20.26
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3610–3640 (<i>v</i>)	Sec. 17.6 Sec. 24.17
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600 (<i>broad</i>)	Sec. 17.6 Sec. 24.17
	Carboxylic acids	2500–3000 (<i>broad</i>)	Sec. 19.22
N—H	Amines	3300–3500 (<i>m</i>)	Sec. 23.22
C—N	Amines	1180–1360	Sec. 23.22
C≡N	Nitriles	2210–2260 (<i>v</i>)	
—NO ₂	Nitro compounds	1515–1560 1345–1385	

* All bands strong unless marked: *m*, moderate; *w*, weak; *v*, variable.

CHARACTERISTIC PROTON CHEMICAL SHIFTS

Type of proton	Chemical shift, ppm
	δ
Cyclopropane	0.2
Primary	RCH_3 0.9
Secondary	R_2CH_2 1.3
Tertiary	R_3CH 1.5
Vinylic	$C=C-H$ 4.6-5.9
Acetylenic	$C\equiv C-H$ 2-3
Aromatic	$Ar-H$ 6-8.5
Benzylic	$Ar-C-H$ 2.2-3
Allylic	$C=C-CH_2$ 1.7
Fluorides	$HC-F$ 4-4.5
Chlorides	$HC-Cl$ 3-4
Bromides	$HC-Br$ 2.5-4
Iodides	$HC-I$ 2-4
Alcohols	$HC-OH$ 3.4-4
Ethers	$HC-OR$ 3.3-4
Esters	$RCOO-CH$ 3.7-4.1
Esters	$HC-COOR$ 2-2.2
Acids	$HC-COOH$ 2-2.6
Carbonyl compounds	$HC-C=O$ 2-2.7
Aldehydic	$RCHO$ 9-10
Hydroxylic	ROH 1-5.5
Phenolic	$ArOH$ 4-12
Enolic	$C=C-OH$ 15-17
Carboxylic	$RCOOH$ 10.5-12
Amines	RNH_2 1-5

