

# بہ نام خدا





# Conformational, Steric and Stereoelectronic Effects

مطالبی که در این فصل مورد  
بررسی قرار می گیرند

1) The sources of strain

2) The structural evidence of strain

3) The energetic and reactivity  
consequence of strain

نکته جالب :

الکترون های پیوندی یک مولکول نه تنها به عنوان اسکلت یک مولکول بلکه به عنوان سیستم عصبی اولیه آن نیز به کار می روند، آنها بسته به **فاصله و شکل هندسی** به طور کم و بیش موثری اغتشاشات مرکزی را به مرکز دیگر منعکس می نماید. اصولاً هر هسته موجود در مولکول می تواند وجود یک اتم الکترونگاتیو، یا نزدیک شدن مولکول دیگر و یا تغییر در دافعه الکترونی در حین تشکیل یا شکستن پیوند را حس کند عملاً این اثرات مهم متمرکز هستند و منجر به اثرات فضا الکترونی می شوند که می توانند روی کنفورماسیون و مکانیسم واکنش اثرات عمیقی گذاشته و مبنای درک ساختار و واکنش پذیری باشند.

1) Nonbonded repulsion

2) Ring strain cyclic system

3) Torsional strain from non-optimum rotational alignment

4) Distortion of bond length and bond angles from optimal values

برهم کنش های ناپایدار  
کننده  
destabilizing

فاکتور هایی که در انرژی کلی مولکول نقش دارد (وبه شکل مولکول بستگی دارد)

1) Hydrogen bond

2) dipole-dipole interaction

3) Stereo electronic effects  
یک هندسه ویژه که برای رسیدن به ماکزیمم پایداری لازم است را اثر استریئو الکترونیک می گویند.

برهم کنش های پایدار  
کننده  
stabilizing

## Steric strain and molecular mechanic

$$E_{\text{steric}} = \text{strain energy} = \text{steric energy} = E(r) + E(\theta) + E(\phi) + E(d)$$

$E(r) =$  انرژی کشیده شدن یا فشرده شدن پیوندها

$E(\theta) =$  انرژی انحراف زوایای پیوندی

$E(\phi) =$  انرژی کشش پیچشی

$E(d) =$  افزایش انرژی ناشی از برهمکنش های غیر پیوندی

## Bond stretching

$$E(r) = 0.5k_r(r-r_0)^2$$

Stretching force constant

Normal bond length

## Bond angle bending

$$E(\theta) = 0.5k_\theta(\Delta\theta)^2$$

Bonding force constant

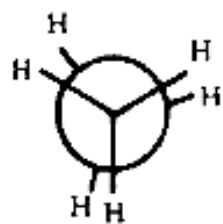
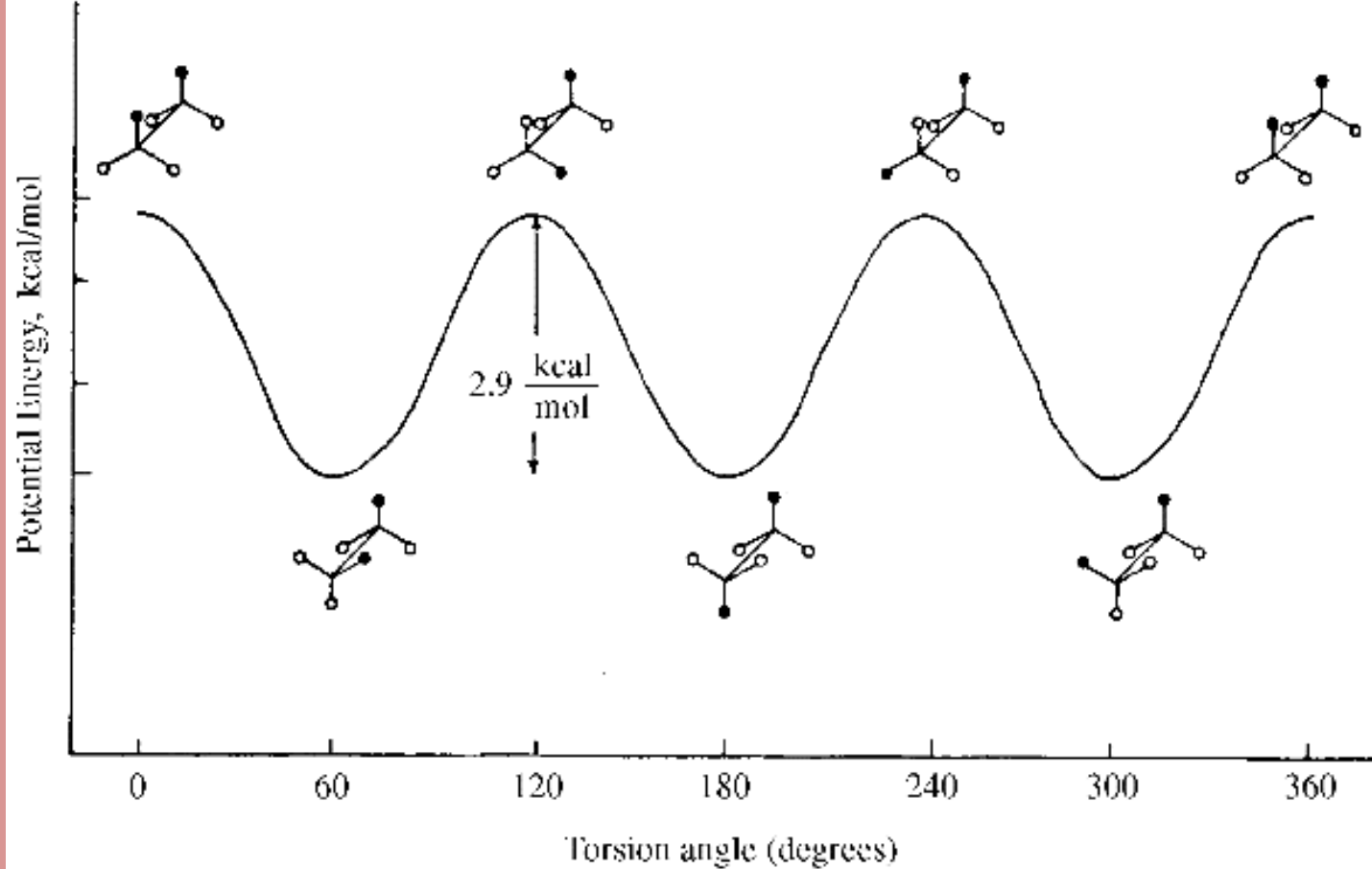
میزان انحراف از حالت  
نرمال پیوندی

$$E(\phi) = 0.5 V_0(1 + \cos 3\phi)$$

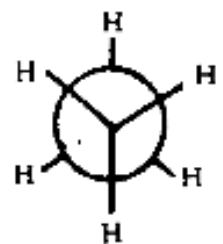
$V_0$  = rotational energy barrier

$\phi$  = torsional angle

برای هیدروکربن ها  $V_0$  را می توان برابر با سد انرژی اتان حدود 2.8-2.9 kcal/mol در نظر گرفت.



Eclipsed conformations correspond to torsion angles of  $0^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $240^\circ$ .



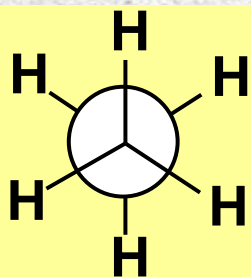
Staggered conformations correspond to torsion angles of  $60^\circ$ ,  $180^\circ$ , and  $300^\circ$

## سد انرژی چرخشی ترکیبات از نوع $\text{CH}_3\text{-X}$

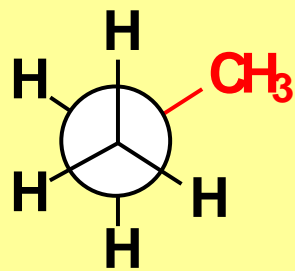
Compound	Barrier height (kcal/mol)
<b>Alkanes</b>	
1. $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	2.88
2. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_3$	3.4
3. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	3.9
4. $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	4.7
5. $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	1.7
<b>Haloethanes</b>	
6. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$	3.3
7. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	3.7
8. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$	3.7
9. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{I}$	3.2
<b>Heteroatom substitution</b>	
10. $\text{CH}_3\text{-NH}_2$	1.98
11. $\text{CH}_3\text{-NHCH}_3$	3.62
12. $\text{CH}_3\text{-OH}$	1.07
13. $\text{CH}_3\text{-OCH}_3$	2.7



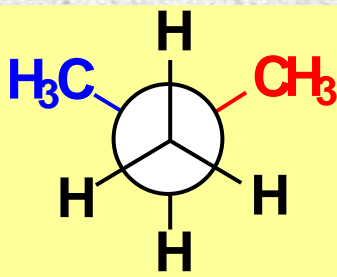
انرژی سد چرخشی با افزایش هر متیل به اندازه ۰.۶ کیلوکالری بر مول نسبت به زمانی که هیدروژن باشد افزایش می یابد.



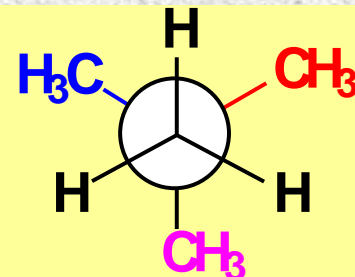
2.88



3.4

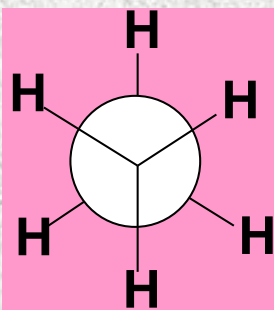


3.9

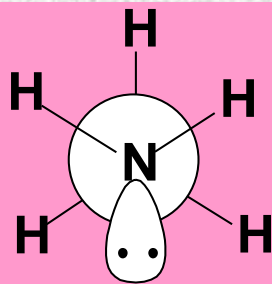


4.7

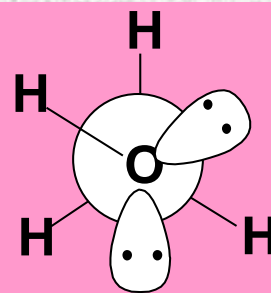
پیوند C-O و C-N چون کوتاهتر است لذا به ازای افزایش هر متیل ۱.۶ کیلوکالری انرژی افزایش می یابد.



2.88

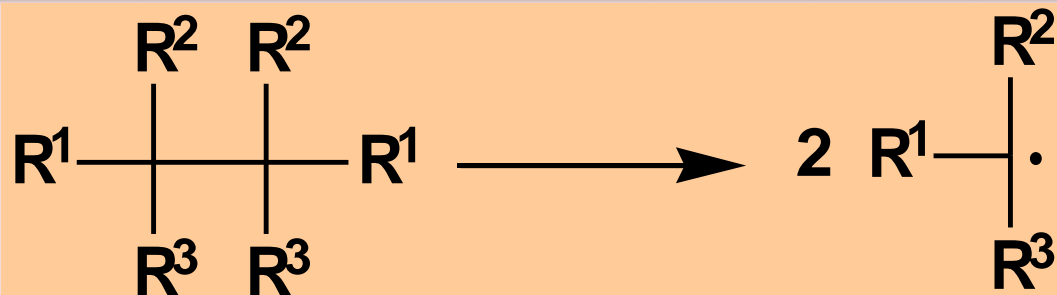


1.98



1.07

ارتباط بین فشار (strain) و انرژی اکتیواسیون شکست پیوند C-C در اتان های استخلاف دار (شکست همولتیک)



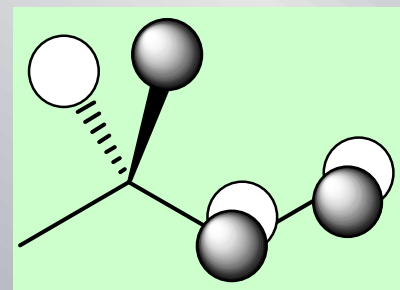
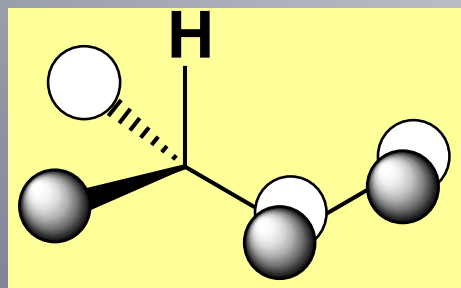
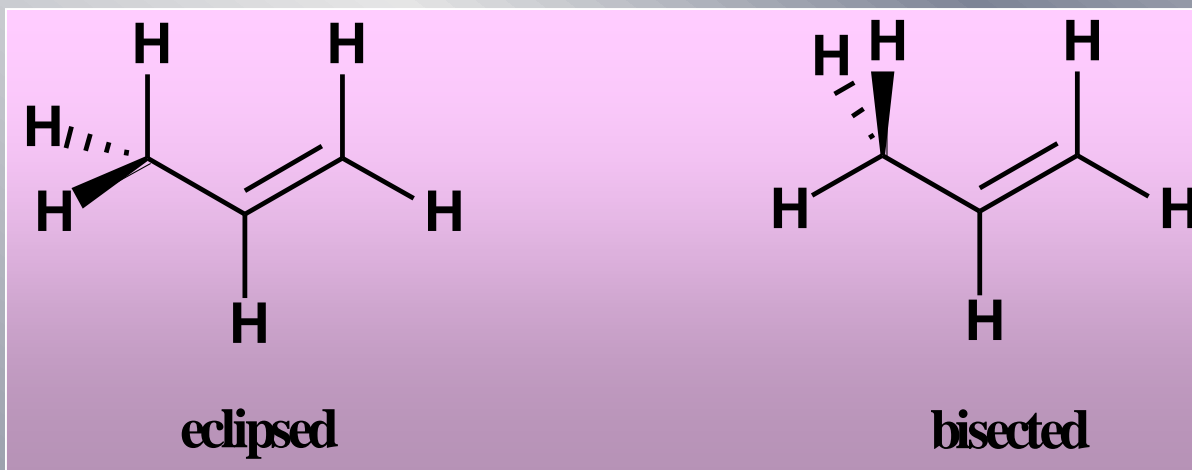
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	MM strain (kcal/mol)
H	H	H	79	0
$\text{CH}_3$	H	H	69	0
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	68	2.7
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	60	6.9
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	33.7	45.3
Ph	$\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	26.7	40.9

# Conformation in terminal alkenes

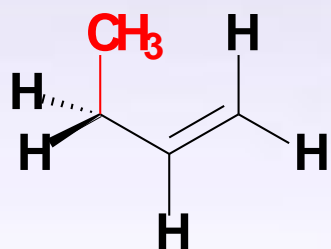
۱- eclipsed (پوشیده)

۲- bisected (نیمسازی)

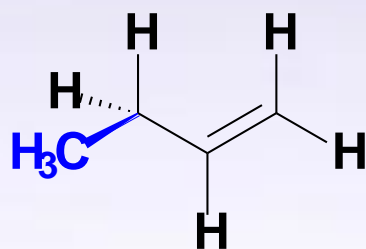
آلکان های انتهایی



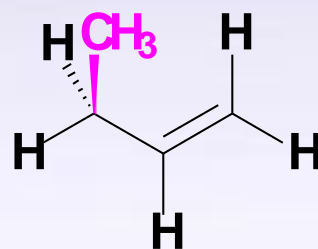
برای آلکان ها با استخلاف بیشتر تعداد کنفورماسیون ها افزایش می یابد.



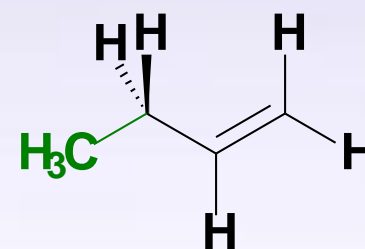
**A**  
0.00



**B**  
-0.25



**C**  
1.75

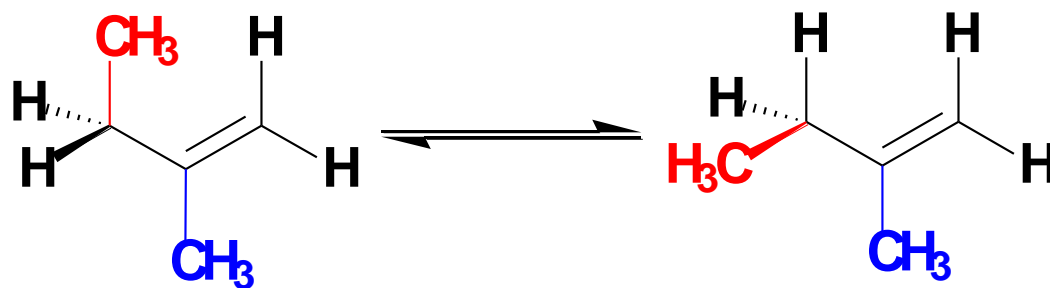
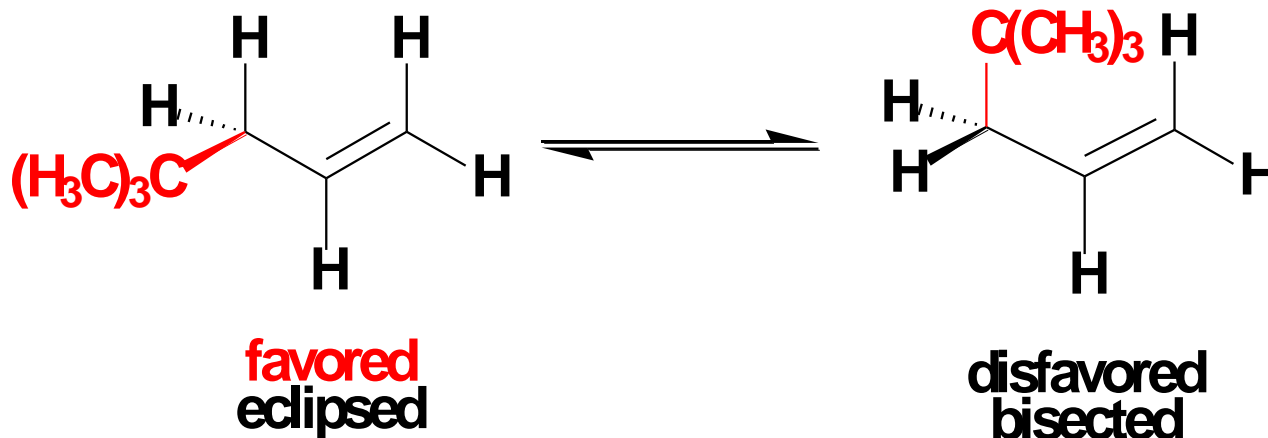


**D**  
1.74

(۱) فرم پوشیده **eclipsed** خیلی پایدارتر است از فرم نیمسازی **bisected**

(۲) فرم **B** به اندازه ۰/۱۵ کیلوکالری از فرم **A** پایدارتر است.

جانشین کردن هیدروژن ها توسط گروه های دیگر فاکتورهای جدیدی را ایجاد می نماید.

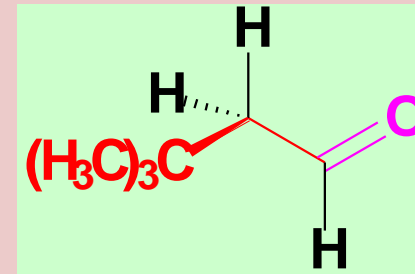
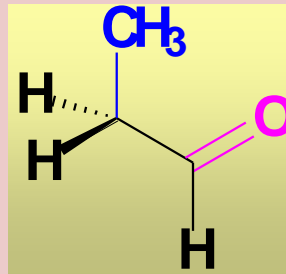
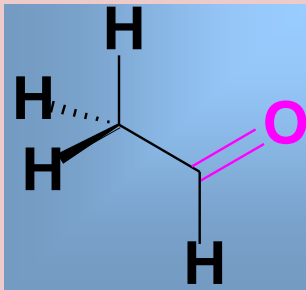


هر دو کنفورماسیون انرژی یکسانی دارند.

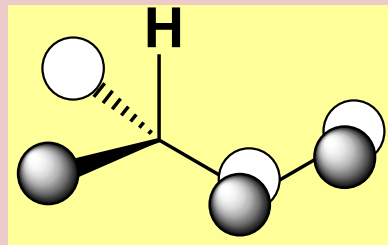
## کنفورماسیون در آلدهیدها

نکته: کنفورماسیون ارجح در ترکیبات **کربونیلی** هم شبیه به آلکان ها می باشد و **فرم پوشیده eclipsed** نسبت به فرم **bisected** ارجح می باشد.

سد انرژی برای استالدهید  $1/2$  کیلوکالری بر مول است که حدوداً یک-سوم سد انرژی در اتان است.

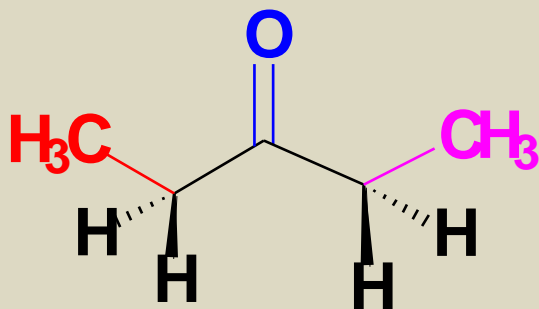
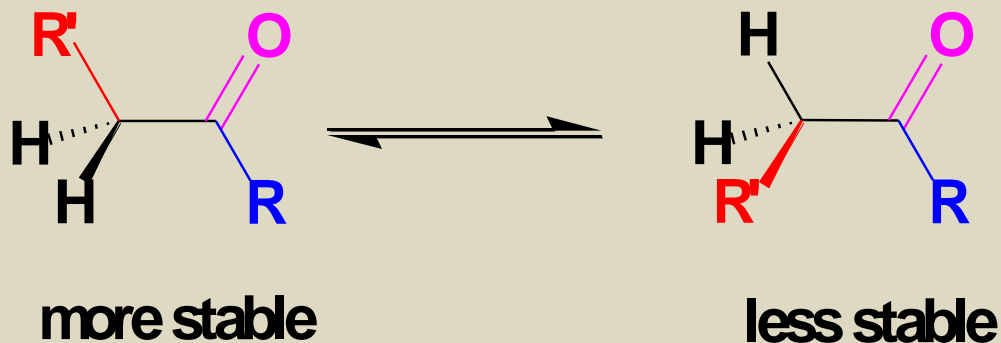


صورت بندی های ارجح برای استالدهید، پروپیونالدهید و ۳،۳-دی متیل بوتانال



## کنفورماسیون در کتون ها

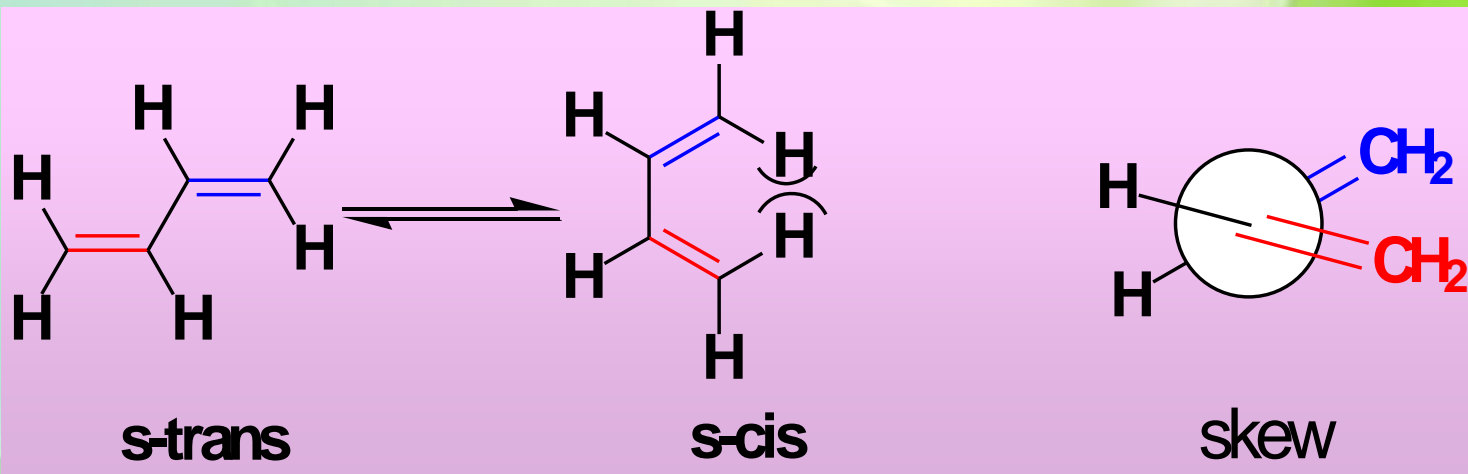
در کتون ها هم کنفورماسیون پوشیده **eclipsed** پایدارتر است و آن فرمی که گروه آلکیل با گروه کتون **bisected** باشد پایدارتر است زیرا دو گروه آلکیل متصل به گروه کربونیل با یکدیگر به صورت آنتی قرار می گیرند.



preferred conformation for 3-pentanone

## کنفورماسیون در او-۳-دی‌ان‌ها

در او-۳-دی‌ان‌ها هم کنفورماسیونی مناسب تر است که پیوندهای دوگانه در یک صفحه باشند تا امکان هم پوشانی برای آن‌ها وجود داشته باشد. برای اینکه در یک صفحه باشند، دو صورت بندی را میتوان در نظر گرفت یکی به فرم **s-cis** و یکی به فرم **s-trans**. علاوه بر دو صورت بندی یاد شده صورت بندی سومی هم وجود دارد که بنام **skew** که دو پیوند دوگانه با یکدیگر هم صفحه نیستند.

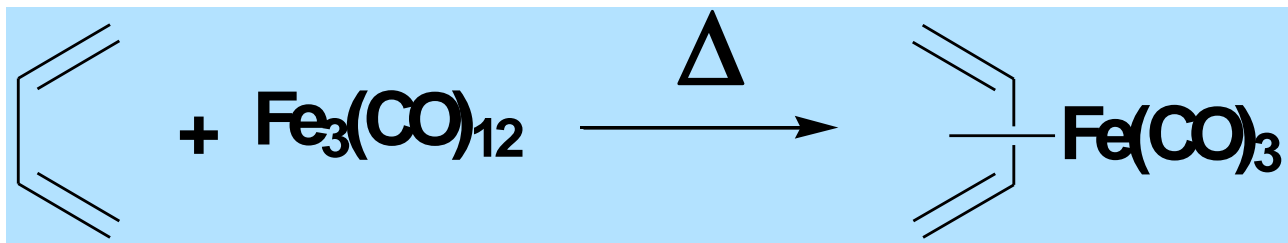
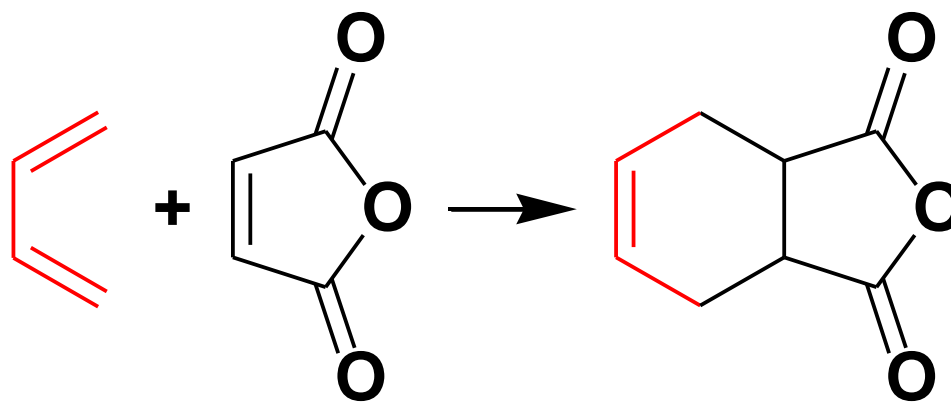


more stable



چه دلیلی بر وجود مقداری فرم S-cis می باشد؟

واکنش بوتادی ان با دی انوفیل ها یا واکنش های الکتروسیکلیک

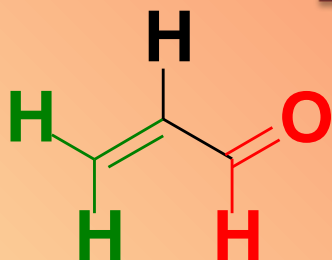


## کنفورماسیون در ترکیبات $\alpha$ و $\beta$ غیر اشباع

ترکیبات  $\alpha$  و  $\beta$  غیر اشباع شبیه ۱ و ۳-دی ان ها هستند و از نظر استرئو الکترونیک هم صفحه بودن  $C=C-C=O$  مناسب می باشد.

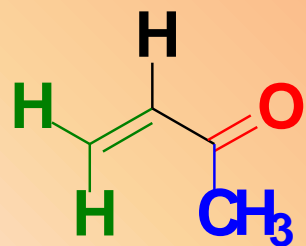
**Rotamers:** کنفورماسیون هایی که از طرق چرخش حول پیوند یگانه به یکدیگر قابل تبدیل هستند.

روتامر های موجود برای این ترکیبات یکی **s-cis** و دیگری **s-trans** هستند.

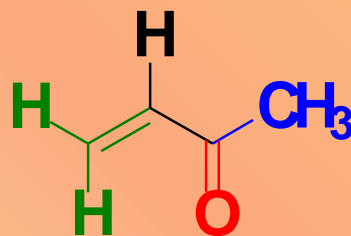


مطالعات نشان می دهد که رتامر **s-trans** تنها رتامر آکروئین می باشد.

توزیع تعادلی در کتون های  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده بستگی به میزان برهم کنش و اندروالسی بین استخلاف ها دارد.

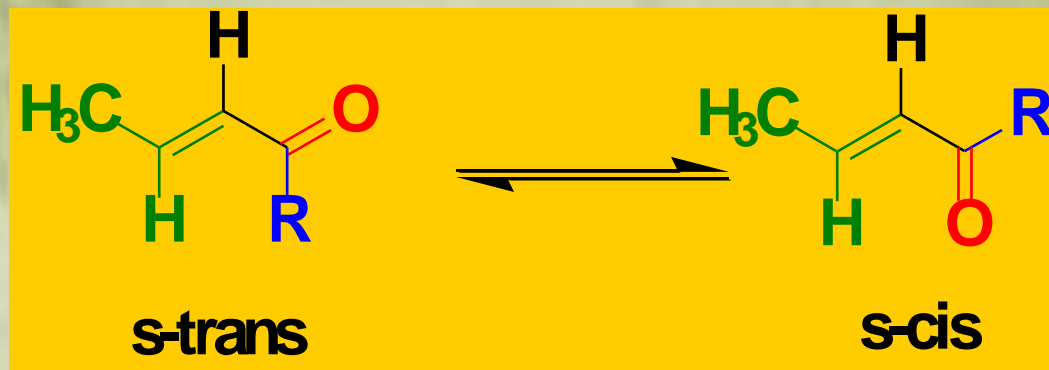


**s-trans (73%)**

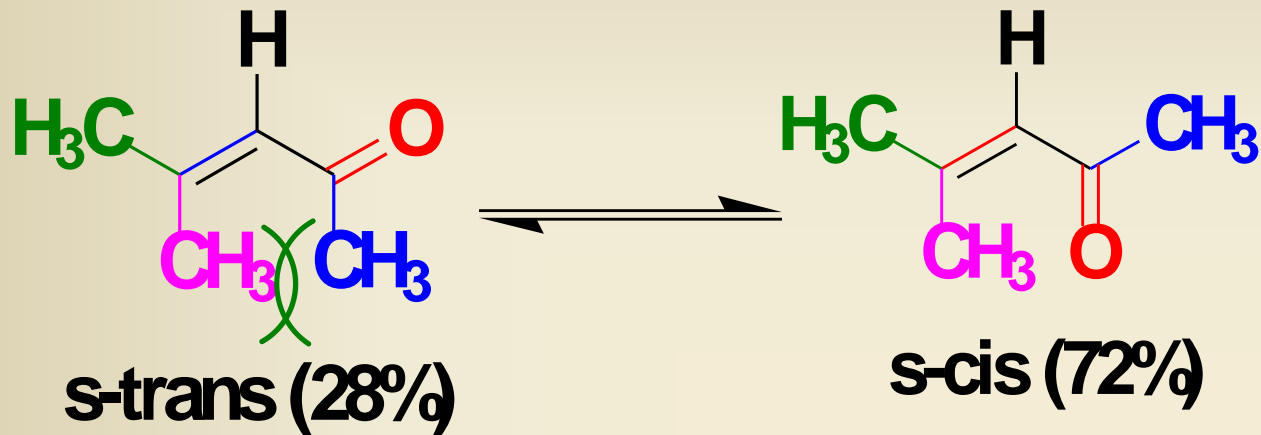


**s-cis (27%)**

نکته: هنگامی که گروه های آلکیل بزرگتر به جای متیل قرار می گیرند درصد **s-cis** افزایش می یابد.



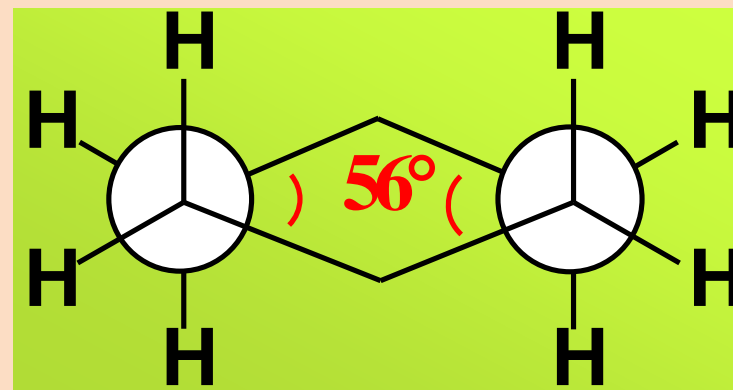
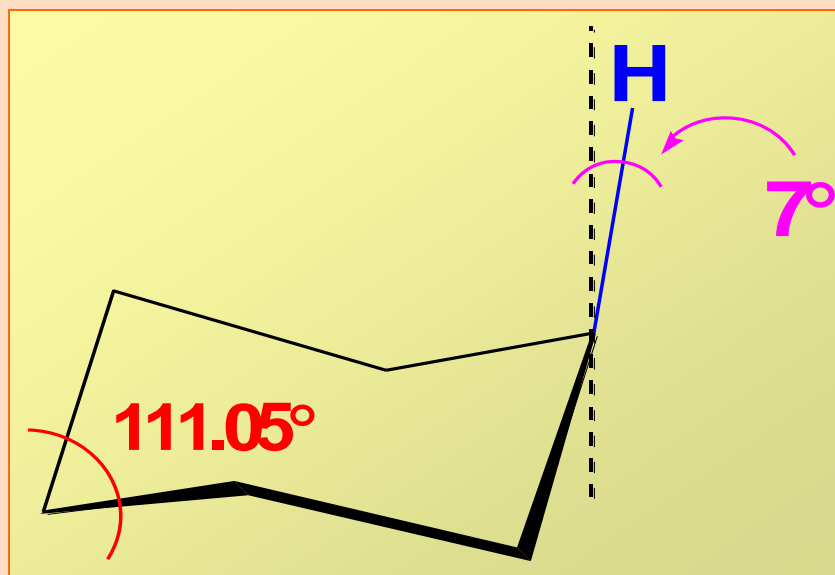
R= CH <sub>3</sub>	0.7	0.3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.55	0.45
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.3	0.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	0.0	1.0



به دلیل **برهم کنش دافعه ای** بین متیل و متیل در ۴-متیل-۳-پنتن-۲-اون که در فرم **s-trans** وجود دارد در نتیجه تعادل ترجیح دهد به سمت **s-cis** سوق پیدا کند.

## کنفورماسیون در مشتقات سیکلوهگزان

۱. صورتبندی پایدار در سیکلوهگزان فرم **صندلی** می باشد.
۲. زوایای پیچشی برابر با  $55/9$  است در صورتیکه فرم ایده آل  $60$  درجه می باشد.
۳. پیوندهای **C-H** محوری کاملاً با یکدیگر موازی نیستند و به اندازه  $7$  درجه به سمت خارج از صفحه جهت گیری نموده اند.
۴. زاویه پیوندی بین **C-C-C**  $111/05$  می باشد.

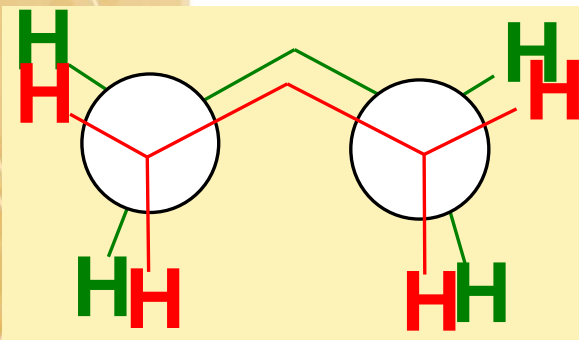


نکته ۱: دو کنفورمر دیگر سیکلوهگزان که از نظر طول پیوند و همچنین زاویه پیوندی نرمال می باشند، صورتبندی های پیچ خورده (twist) و قایق (boat) هستند که از نظر انرژی فرم صندلی از هر دو پایدارتر می باشد.

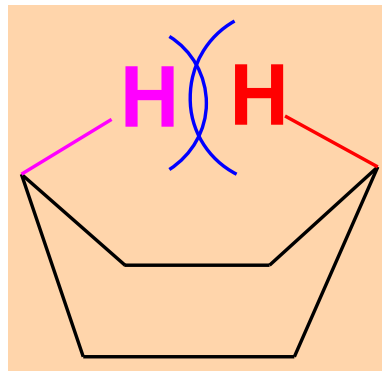
نکته ۲: فرم پیچ خورده به اندازه ۵ کیلوکالری و قایق به اندازه ۶ کیلوکالری از فرم صندلی ناپایدارتر است.

نکته ۳: فرم پیچ خورده و همچنین قایق حالت انعطاف پذیرتر از فرم صندلی دارند اما به دلیل کشش پیچشی ناپایدار می شوند.

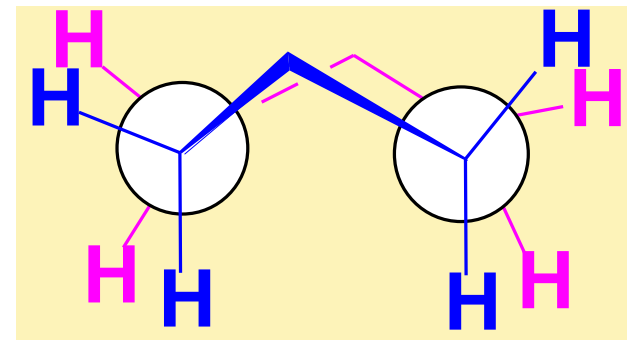
نکته ۴: در فرم قایق به دلیل اینکه دو هیدروژن میله پرچی «flagpole» بر هم نیروی دافعه اعمال می کنند ناپایدار می شوند. فاصله این دو هیدروژن  $1/83 \text{ \AA}$  می باشد در صورتیکه مجموع شعاع واندروالسی آنها برابر با  $2/4 \text{ \AA}$  می باشد.



حالت پوشیده  
در صورتبندی قایق

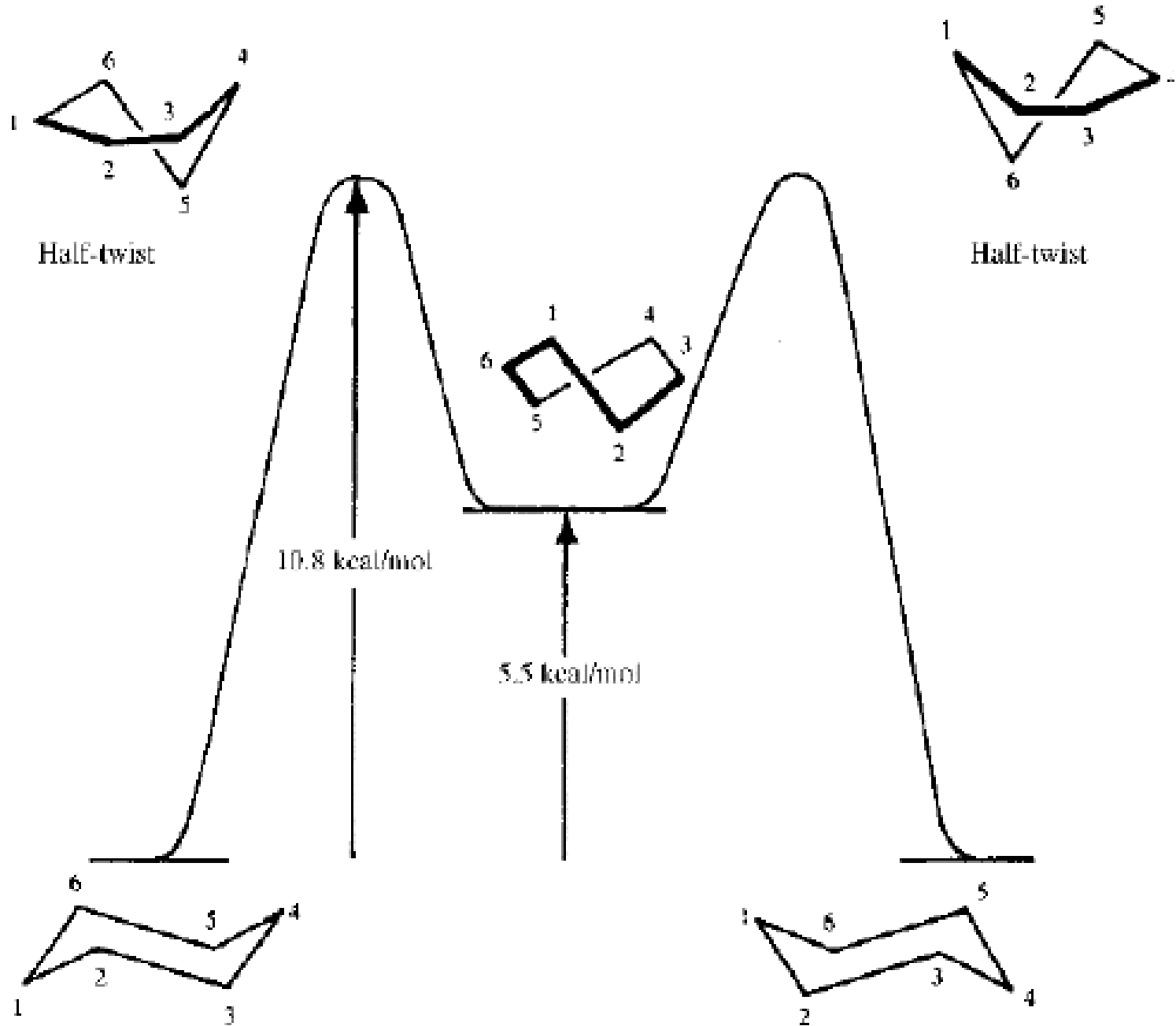


برهمکنش میل پرچی  
در صورتبندی قایق



رهایش جزئی حالت پوشیده  
در صورتبندی پیچ خورده

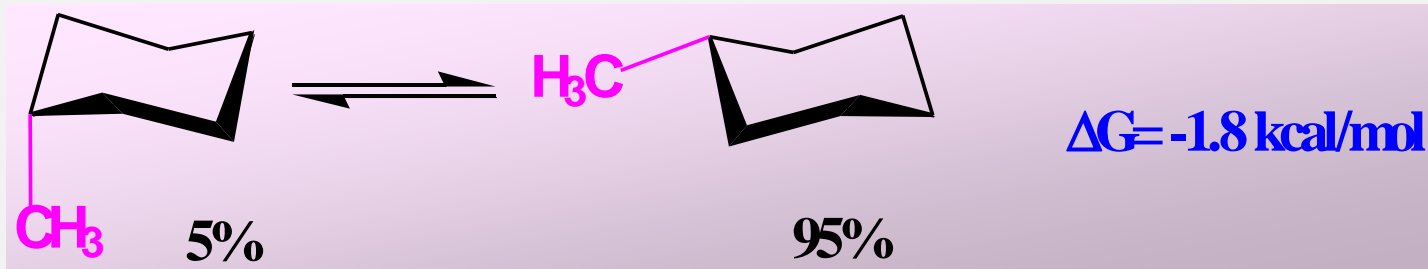
# نمودار انرژی برای وارونگی حلقه سیکلوهگزان



# سیکلوهگزان استخلاف دار

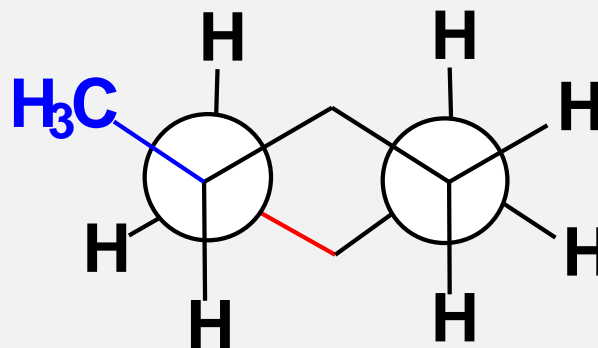
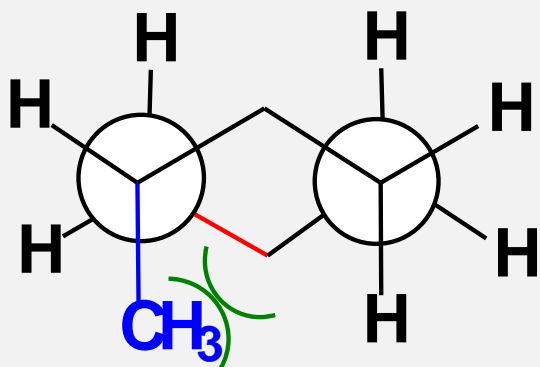
نکته:

- ۱- اگرچه استخلاف در سیکلوهگزان بطور شدید در سرعت تبدیل حلقه تاثیر نمی گذارد بلکه در نسبت تعادلی فرم های صندلی مختلف که می تواند وجود داشته باشد تاثیر می گذارد.
- ۲- همه استخلاف ها می توانند در فرم محوری و یا فرم استوایی در سیکلوهگزان قرار گیرند.



استخلاف ها در سیکلوهگزان ترجیح می دهند در فرم استوایی قرار گیرند

در فرم استوایی استخلاف با پیوندهای کربن کربن **C2-C3** و **C5-C6** به صورت آنتی است در حالی که در فرم محوری به صورت **gauche** می باشد که ۰/۸ کیلوکالری ناپایدارتر است





## اصطلاح "فرایند تبادل جایگاه" (site exchange process) یعنی چه؟

در اصطلاح شناسی NMR تبدیل حلقه های سیکلوهگزان استخلاف دار، محوری به استوایی و بالعکس (و جابجایی هیدروژن های محوری و استوایی به یکدیگر) را "فرایند تبادل جایگاه" می گویند.

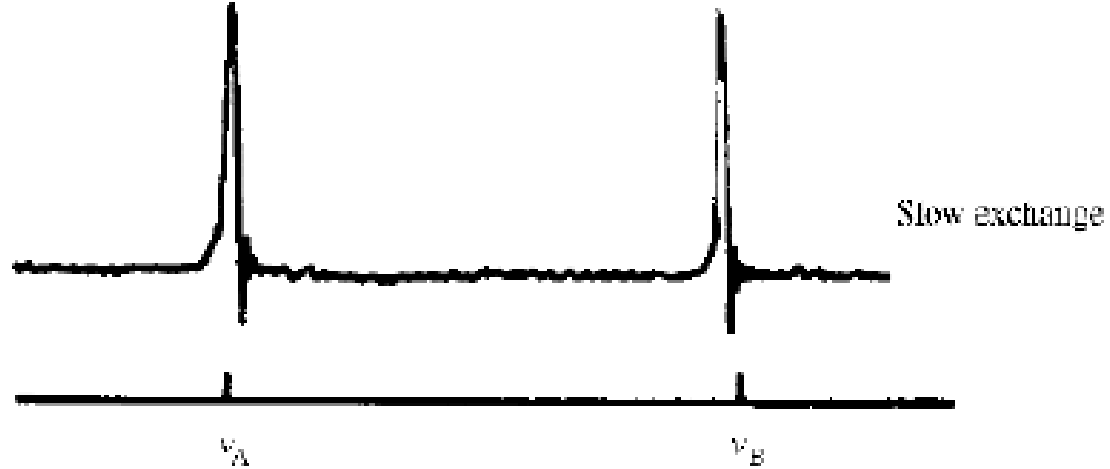
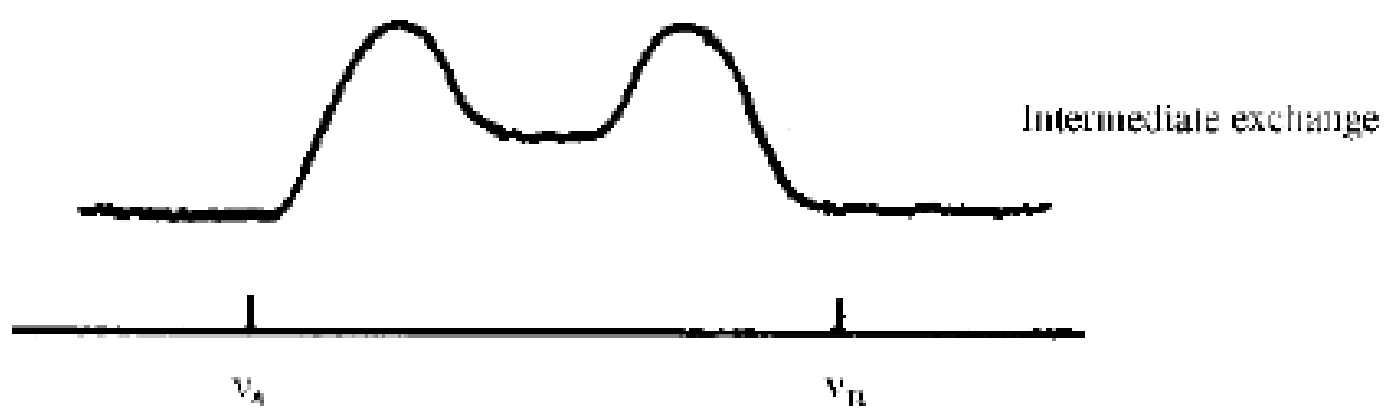
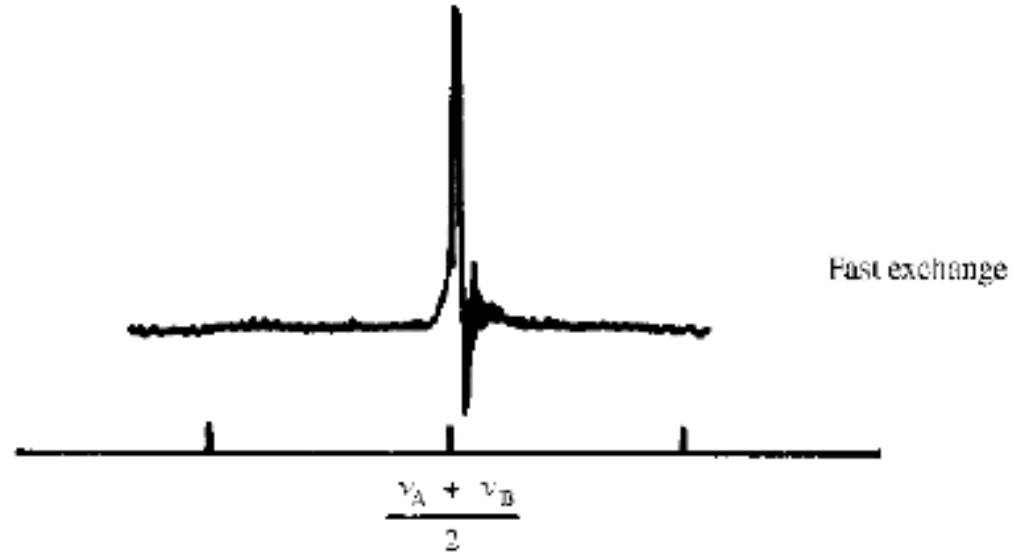
چگونه درصد هر یک از کنفورمرها را محاسبه می کنند و همچنین انرژی اکتیواسون را بدست می آورند؟

(۱) به وسیله طیف NMR چون هر کنفورمر دارای پیکی خواهد بود که (هیدروژن به کربن که استخلاف روی آن می باشد) که این پیک در فرم محوری و استوایی در صورتیکه سرعت تبدیل این دو فرم به یکدیگر در حد NMR-Time-Scale باشد می تواند NMR آنرا ببیند.

(۲) با پایین آوردن دما و گرفتن طیف NMR، سرعت تبدیل حلقه کاهش یافته و NMR می تواند پیک های جدایی برای هیدروژن استخلاف متصل به کربن بدهد در نتیجه با اندازه گیری integration پیک در دماهای مختلف و قرار دادن در معادله سرعت می توان در صد هر یک را به دست آورد.

نیمه عمر وارونگی صورتبندی سیکلو هگزیل کلرید در دمای گوناگون

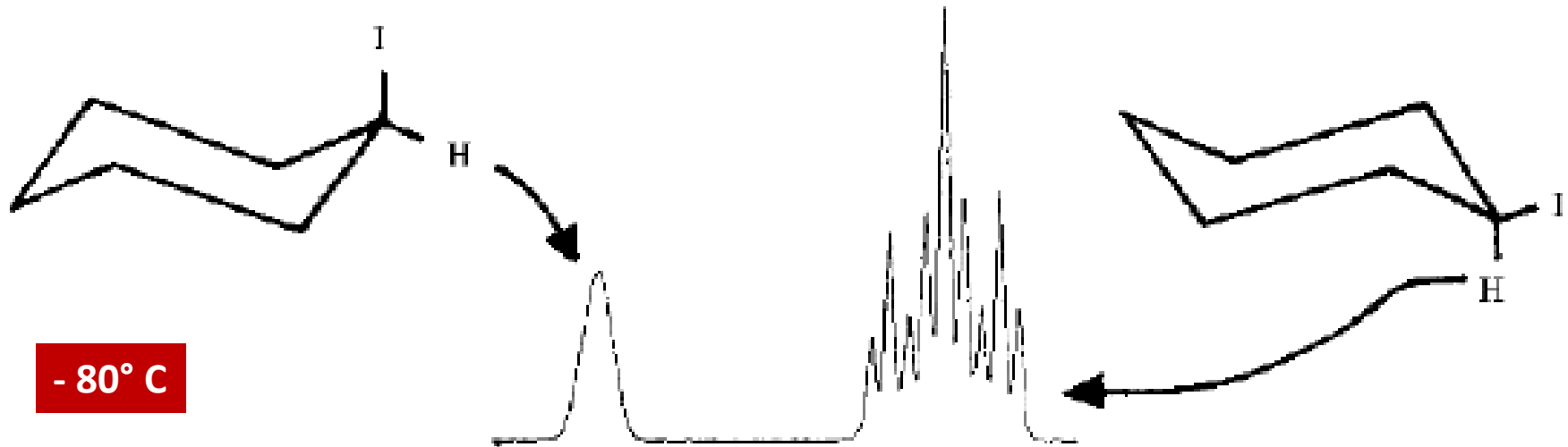
Temperature (°C)	Half-life
25	$1.3 \times 10^{-5}$ s
-60	$2.5 \times 10^{-2}$ s
-120	23 min
-160	22 yr



## (۱) مطالعات طیف سنجی NMR

برای سیکلوهگزان های استخلاف دار با توجه به اینکه برای فرم استوایی (تعادل به سمت فرم استوایی) مقداری منفی است لذا بطور قراردادی  $-\Delta G^\circ$  در نظر میگیرند تا این مقدار مثبت باشد، لذا هر چه مقدار  $-\Delta G^\circ$  بزرگتر باشد یعنی فرم استوایی ارجحیت بیشتری دارد و پایدارتر می باشد.

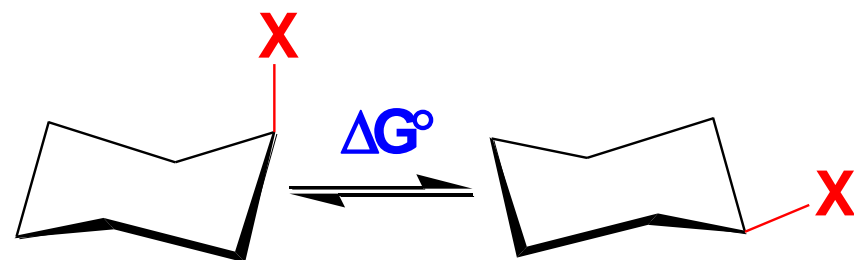
axial  $\rightleftharpoons$  equatorial



مساحت نسبی دو پیک ۳،۴ به ۱ است که موید صورتبندی با هیدروژن محوری است. این متناظر با مقدار  $-\Delta G = 0.47 \text{ kcal/mol}$  برای استخلاف یدو است.

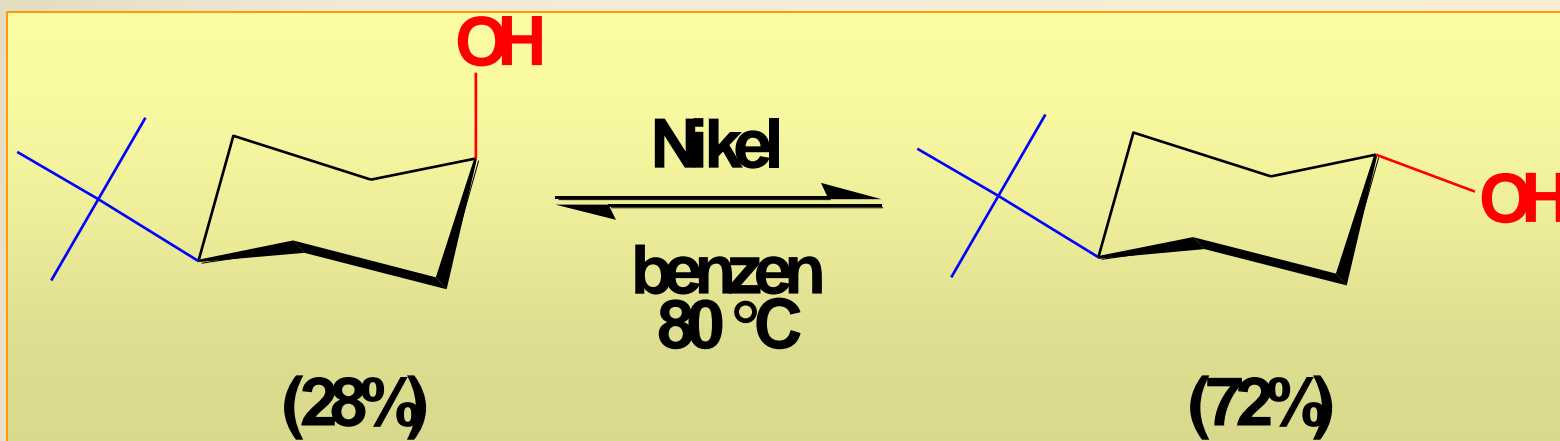
Substituent	$-\Delta G^\circ$ (kcal-/mol)
-F	0.24-0.28
-Cl	0.53
-Br	0.48
-I	0.47
-CH <sub>3</sub>	1.8
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.8
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.1
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>4.5
-CH=CH <sub>2</sub>	1.7
-C≡CH	0.5
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.9
-CN	0.15-0.25
-O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	0.71
-CO <sub>2</sub> H	1.35
-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.1-1.2
-OH (aprotic solvent)	0.52
-OH (protic solvent)	0.87
-OCH <sub>3</sub>	0.60
-NO <sub>2</sub>	1.16
-HgBr	0

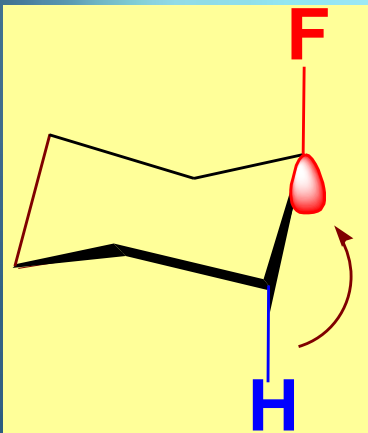
انرژی آزاد صورتبندی ( $-\Delta G^\circ$ )  
برای گروه های استخلافی



۲) مطالعات کنفورم‌های دیاستروم‌ی در سیکلوهگزان‌های استخلاف‌دار  
روش دوم برای اندازه‌گیری، پارامترهای ترمودینامیکی می‌باشد که تنها یک استخلاف آنها جهت‌گیری‌شده  
می‌شود.

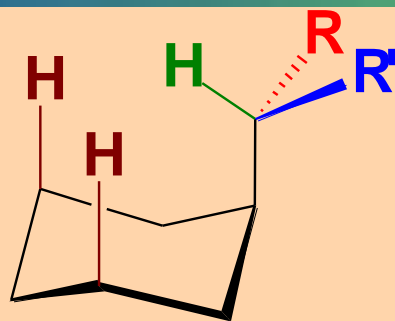
شرایط تعادلی را ایجاد می‌کند در شرایط تعادلی سرعت واکنش رفت و برگشت برابر می‌شود در  
نتیجه محصول پایدارتر تشکیل می‌شود.





از میان هالوژن ها F کمترین تمایل را برای پذیرش صورتبندی استوایی دارد(به دلیل پدیده **Hyperconjugation**)  
 مابقی هالوژن ها تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند زیرا فاکتور "شعاع واندروالسی" و "طول پیوند" در اینکه چه میزان دافعه او ۳ وجود دارد موثر است. در اینجا تنها "نیروی جاذبه لاندن" می تواند مهم باشد که با افزایش اندازه هالوژن افزایش می یابد(ید بهتر از برم و برم بهتر از کلر).

برای سیکلوهگزان دارای استخلاف آلکیل  
 متیل، اتیل و ایزوپروپیل هم تفاوت چندانی ندارند، علت این است که در اتیل و ایزوپروپیل با چرخش پیوند C-C گروه های متیل به گونه ای آرایش می یابند که کمترین اثر را متیل اضافی نسبت به هیدروژن در استخلاف متیل ایجاد نماید.  
 اما در t-بوتیل یکی از متیل ها مجبور است با هیدروژن های او ۳- اعمال نیروی دافعه ای نماید.  $\Delta G^\circ$  برای t-بوتیل حدود ۵ است که برابر با انرژی تبدیل حلقه از سیکلوهگزان فرم صندلی به فرم پیچ خورده است.



methyl substitution:

ethyl substitution:

isopropyl substitution:



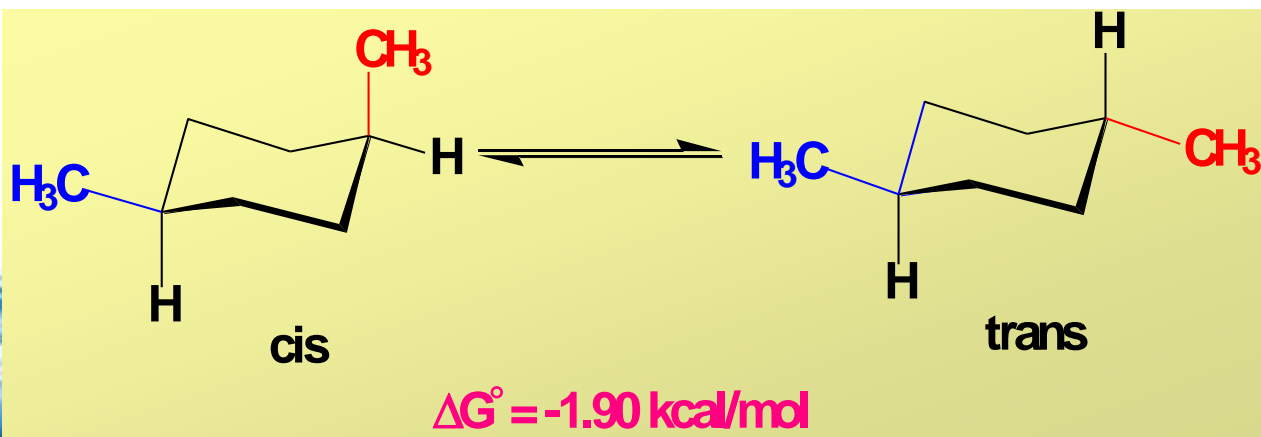
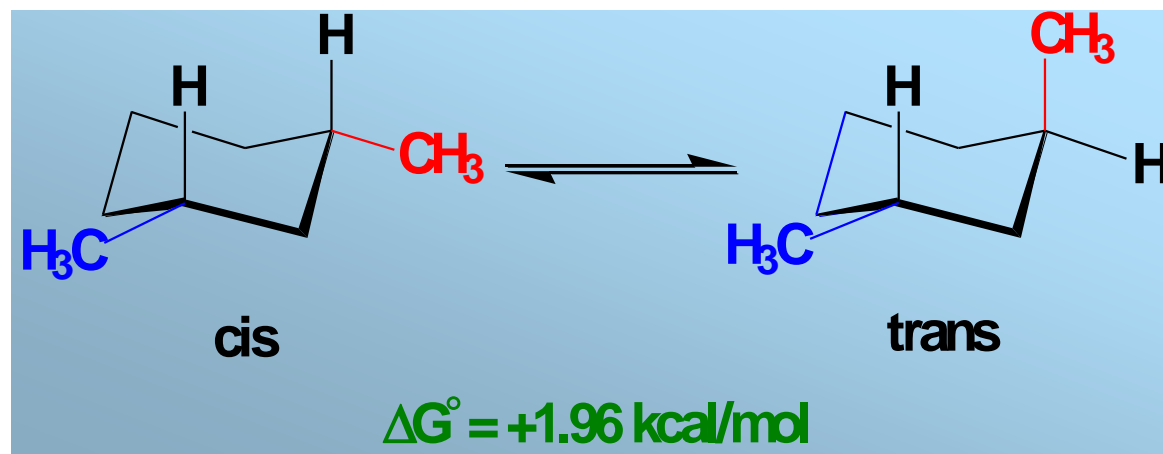
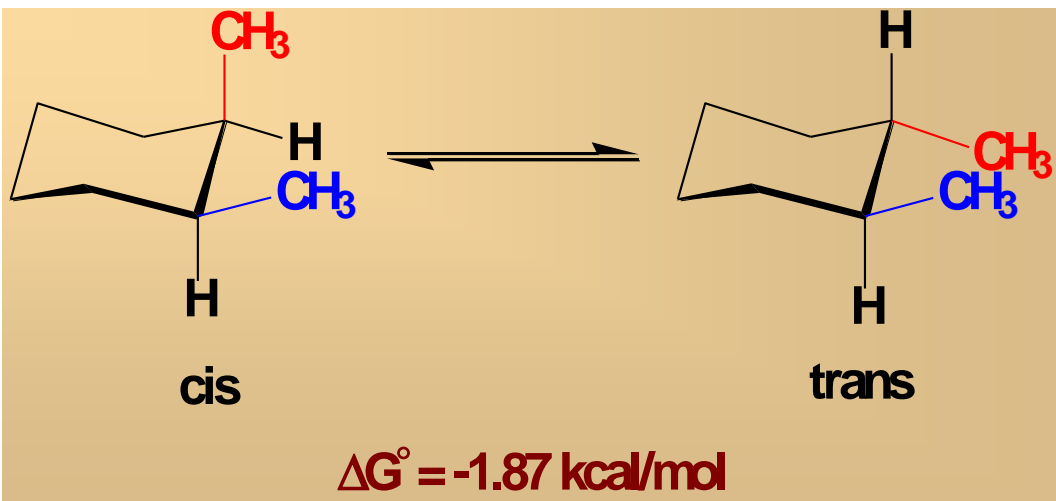
## تفاوت بین conformationally locked و conformationally biased در چیست؟

conformationally locked یعنی قفل شده که امکان وارونگی حلقه وجود ندارد ولی در حالت conformationally biased وارونگی حلقه می تواند رخ دهد اما ارجحیت یک فرم بیشتر است و اگر انرژی داده شود وارونگی حلقه اتفاق می افتد.

سیکلوهگزان های دارای دو استخلاف یا بیشتر

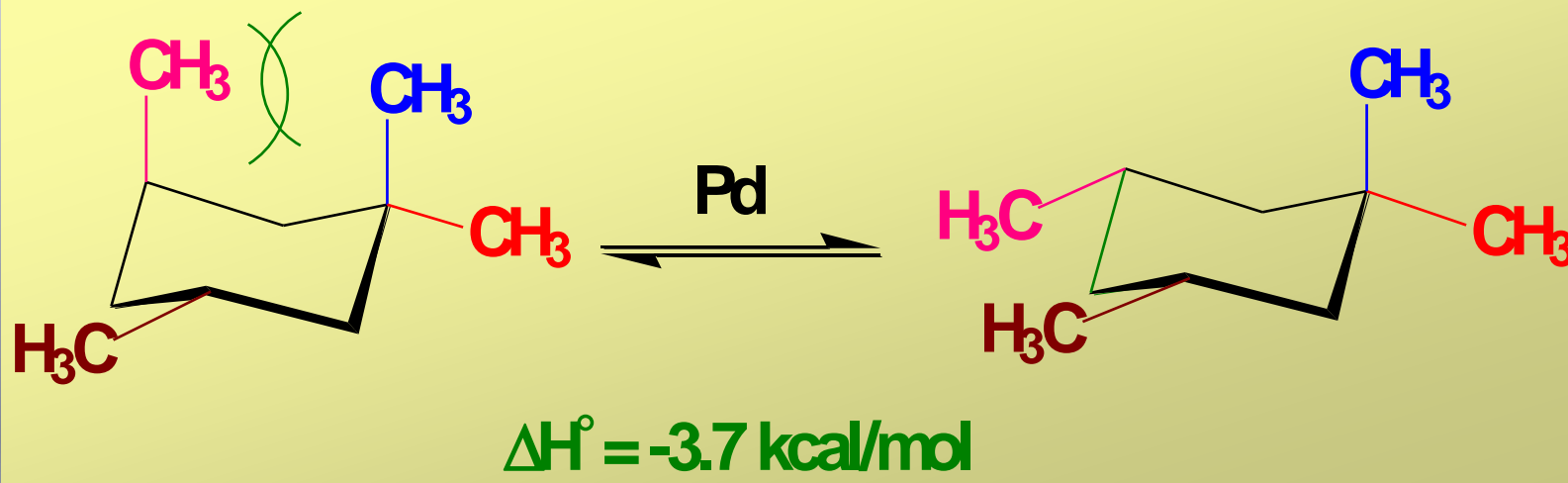
دیاسترومر پایدار آنی است که استخلاف ها در موقعیت استوایی باشند.

مقدار  $-\Delta G^\circ$  برابر است با مقدار زمانی که یک متیل داریم، که صحیح هم می باشد چون تنها یکی از متیل ها دافعه او ۳-دومحوری دارند و دیگری ندارد و در واقع می توان نتیجه گرفت که بجز دافعه او ۳-دومحوری دافعه دیگری که مهم باشد در متیل سیکلوهگزان نیست.

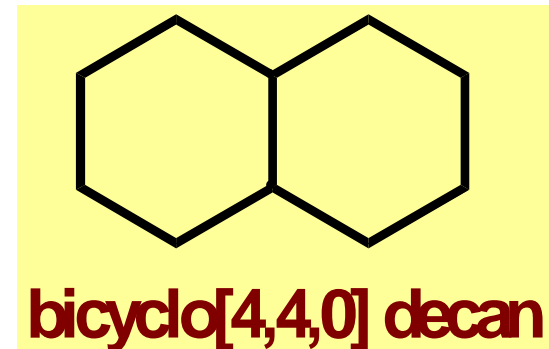
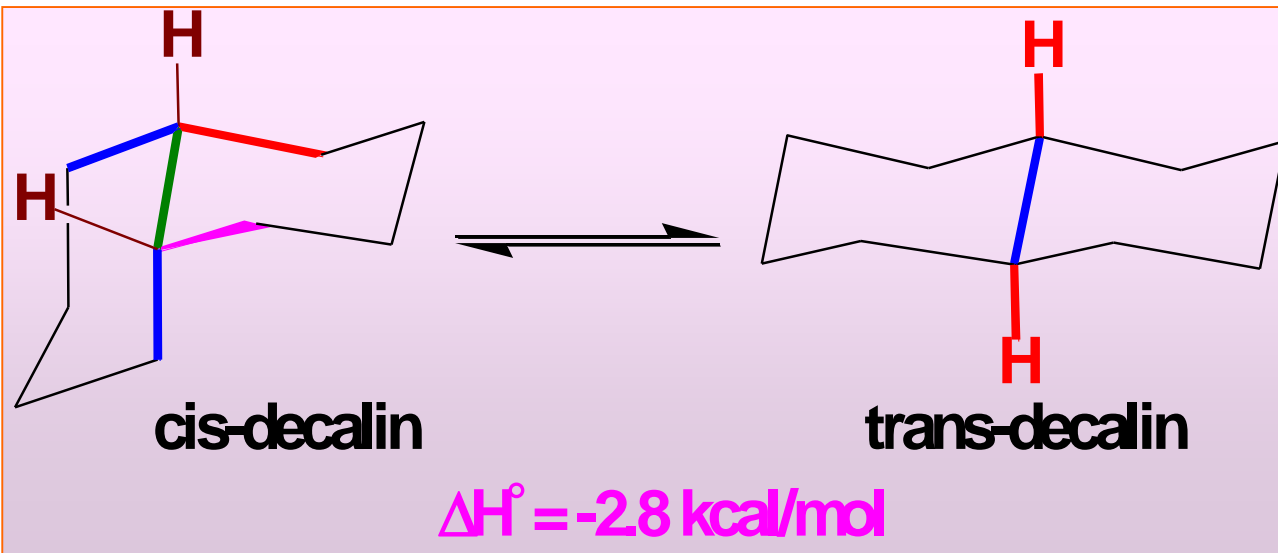




## دافعه او ۳-دومحوری بین گروه های بزرگتر از هیدروژن



مورد بالا نشان می دهد که دافعه او ۳-دومحوری بین متیل با متیل به اندازه ۱۰۹ کیلوکالری بر مول ناپایدارتر از دافعه او ۳-دومحوری متیل با هیدروژن است.



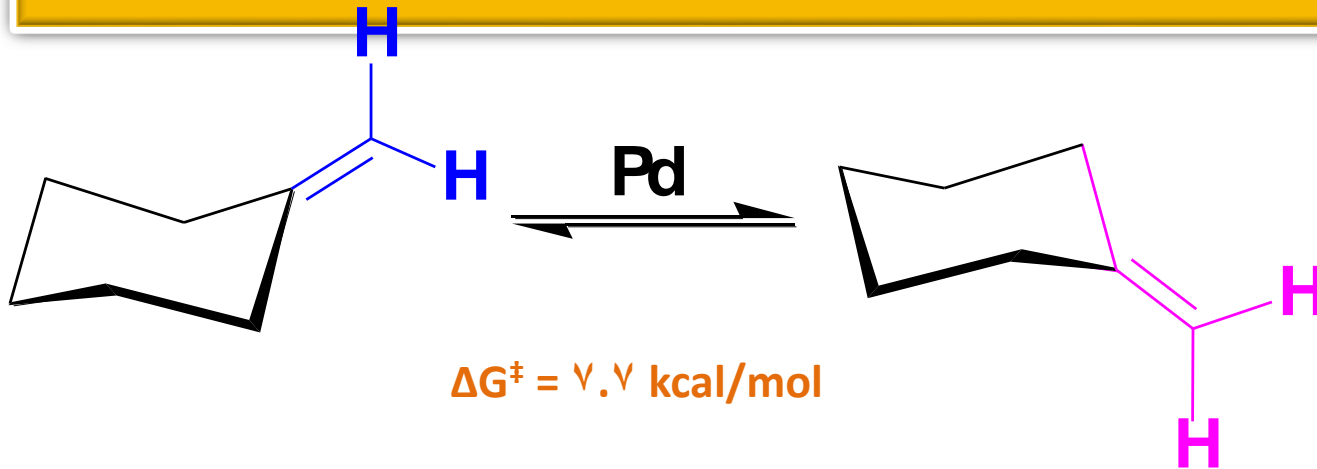
سیس دکالین دارای سه برهم کنش گوج هست که هر کدام از آنها ۰/۸ کیلوکالری ناپایداری ایجاد می کند، در مجموع می شود ۲/۴ که عملاً هم فرم ترانس ۲/۷ - ۳/۰ کیلوکالری پایدارتر است.

نکته: در خصوص سیستم سیس و ترانس دکالین اختلاف مهمی در رابطه با انعطاف پذیری در کنفورماسیون وجود دارد زیرا **ترانس دکالین** به خاطر ماهیت به هم پیوستن حلقه **نمی تواند وارونگی حلقه را انجام بدهد.**

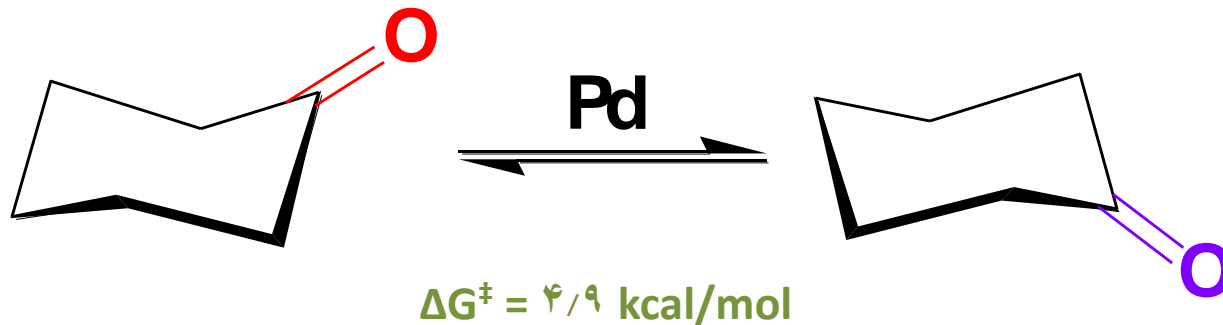
برخلاف ترانس دکالین، سیس دکالین می تواند وارونگی حلقه را انجام دهد که سد انرژی آن از سیکلوهگزان بیشتر است ( $\Delta G^\ddagger = 12.3-12.4$ ) یعنی سطح انرژی آن که سد انرژی برای سیکلوهگزان است  $\Delta G^\ddagger = 10.3$  کیلوکالری بر مول.

در واقع ترانس دکالین نمونه ای از کنفورماسیون قفل شده است به همین دلیل سیستم خوبی است برای تعیین میزان پایداری استخلاف ها در موقعیت استوایی و محوری ، همچنین اندازه گیری میزان فعالیت های گروه های مختلف در موقعیت استوایی و محوری

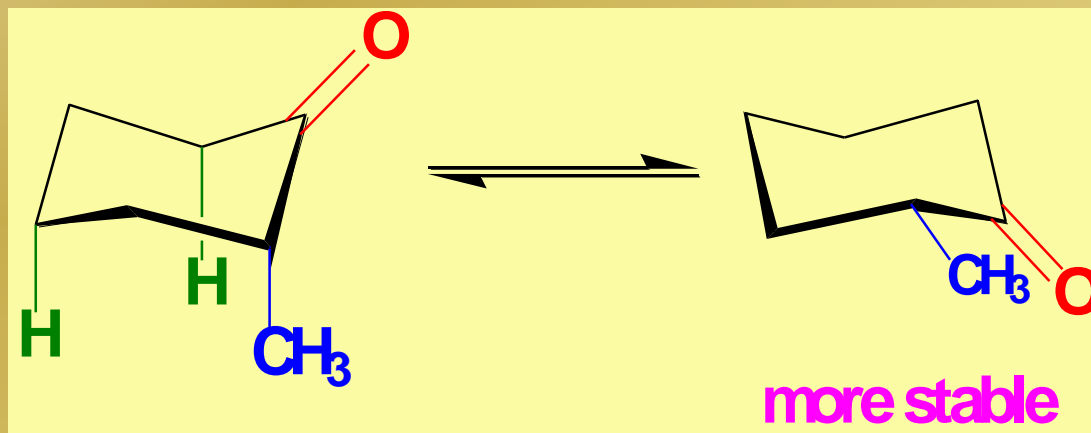
همانگونه که برای آلکن های انتهایی و آلدهید ها گفته شده که انرژی پیچشی کمتر از آلکن ها بود وقتی که یک مرکز (اتم) با هیبریداسیون  $sp^2$  داخل حلقه سیکلوهگزان وارد کنیم، مقدار سد انرژی سیکلوهگزان برای وارونگی حلقه که برابر با  $10/3$  کیلوکالری بر مول است، به مقدار  $7/7$  کیلوکالری در متیلن سیکلوهگزان کاهش می یابد.



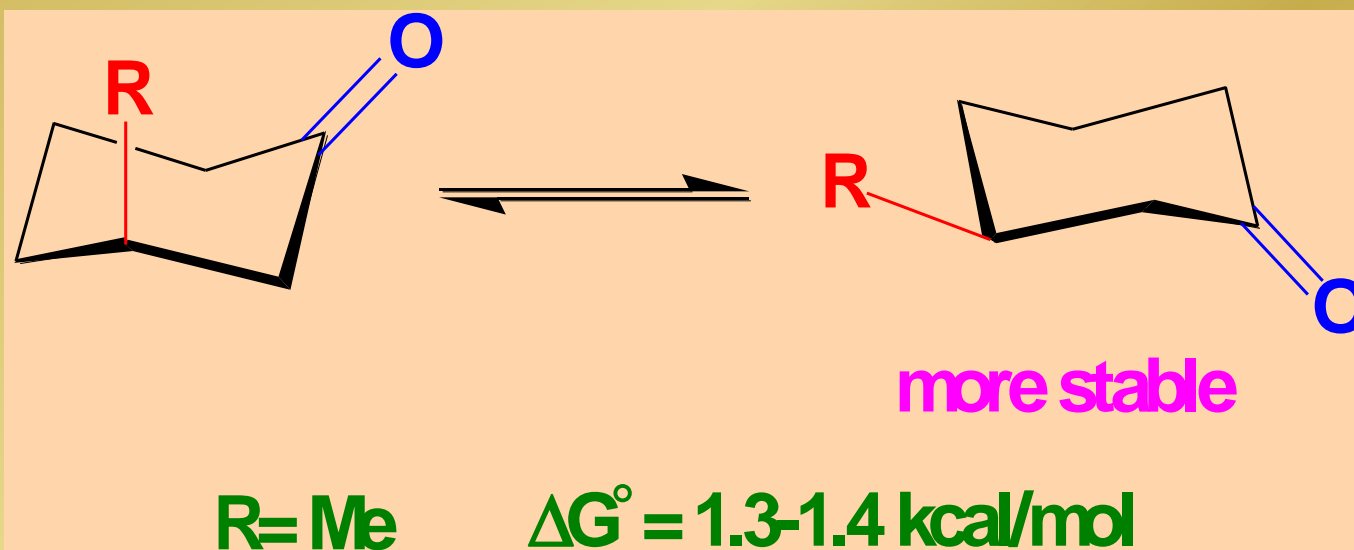
این مقدار برای سیکلوهگزانون برابر با  $4/9$  کیلو کالری بر مول است.



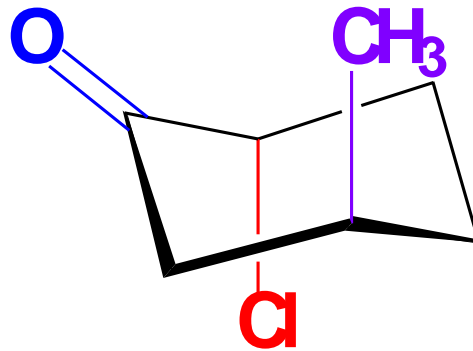
در سیکلوهگزانون ها شبیه کتون های باز زنجیر فرم پوشیده پایدارتر است.



سیکلوهگزانون مقداری پایدارتر از همولوگ خود در سیکلوهگزان است زیرا برهمکنش او ۳-دومحوری در سیکلوهگزانون کمتر از سیکلوهگزان است.

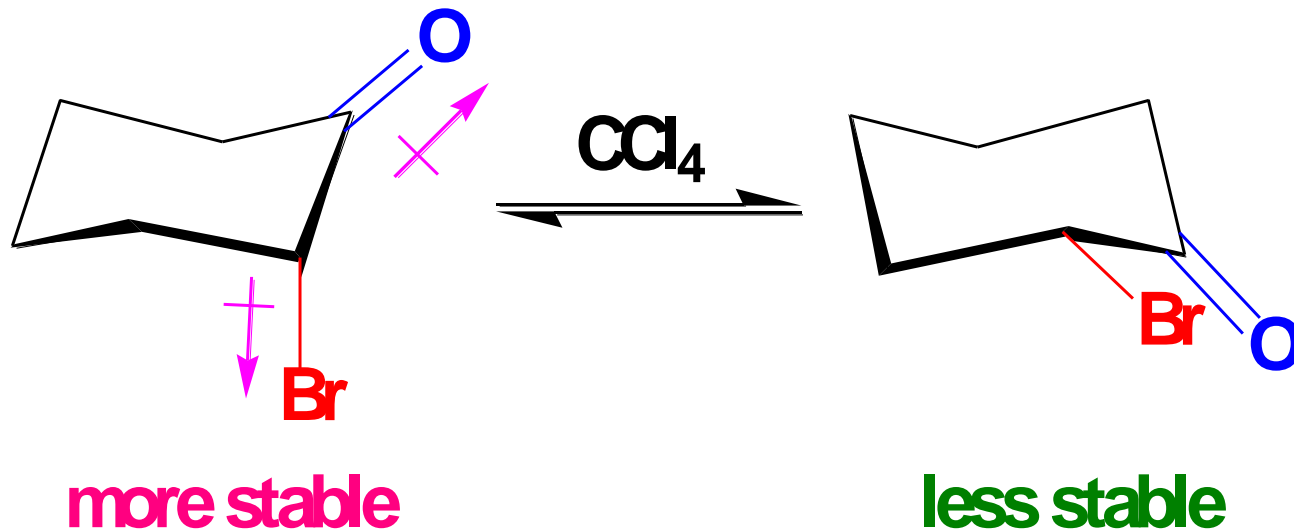


# اثر $\alpha$ -هالوکتون ها

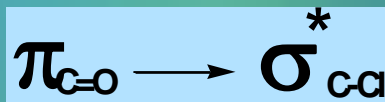
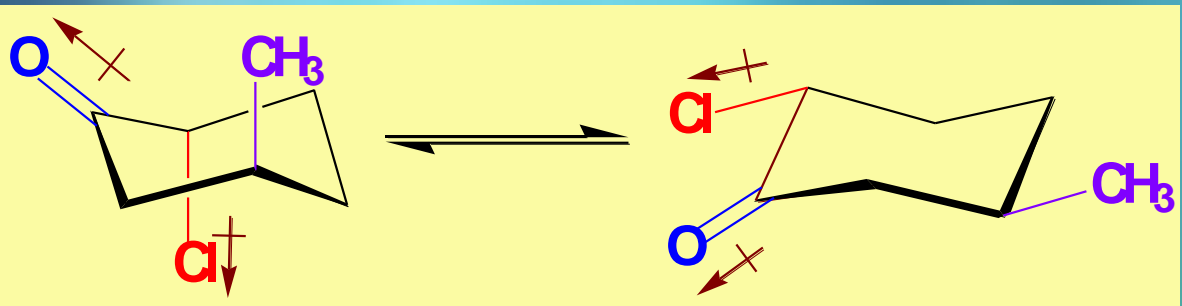


کنفورماسیون ارجح در  $\alpha$ -هالوسیکلوهگزانون ها

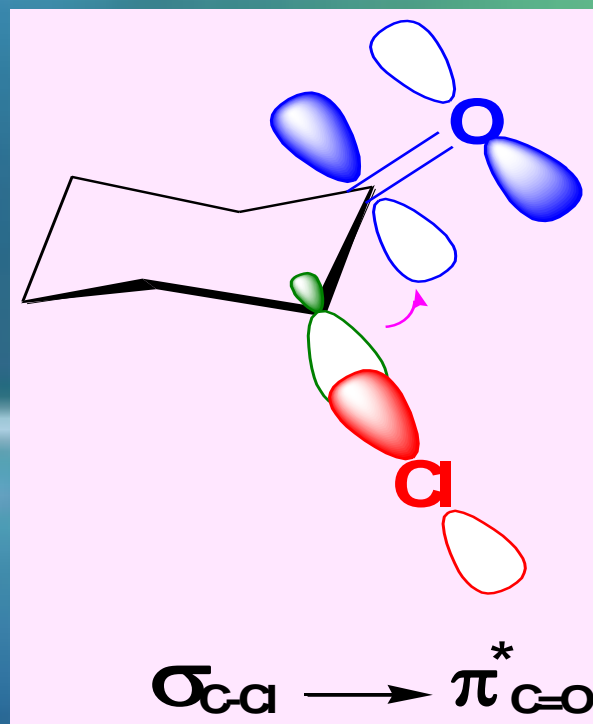
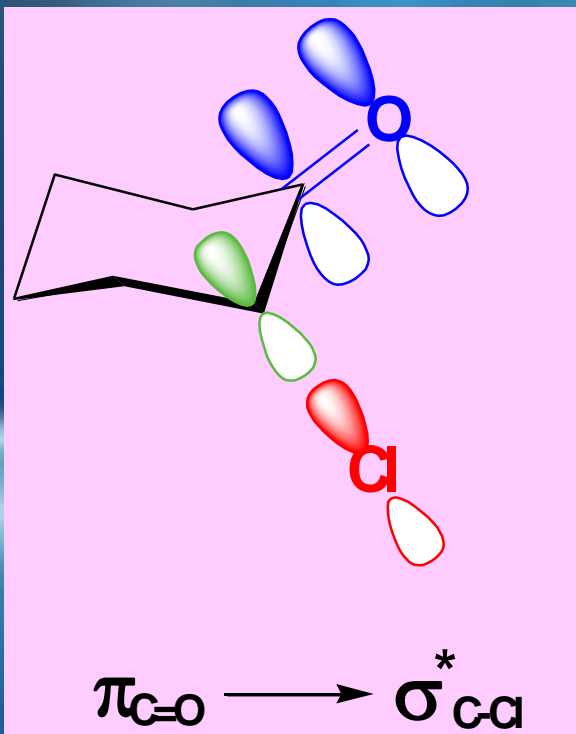
کنفورماسیون در  $\alpha$ -هالوسیکلوهگزانون ها بستگی به قطبیت حلال دارد و در حلال های با ثابت دی الکتریک پایین استخلاف هالوژن در حالت محوری بسیار پایدارتر است مثلا در کربن تتراکلرید



دلیل اول: در حلال غیر قطبی ممان دوقطبی ها در خلاف جهت یکدیگر است در نتیجه همدیگر را تا حدودی خنثی می کنند و مولکول غیر قطبی می شود.

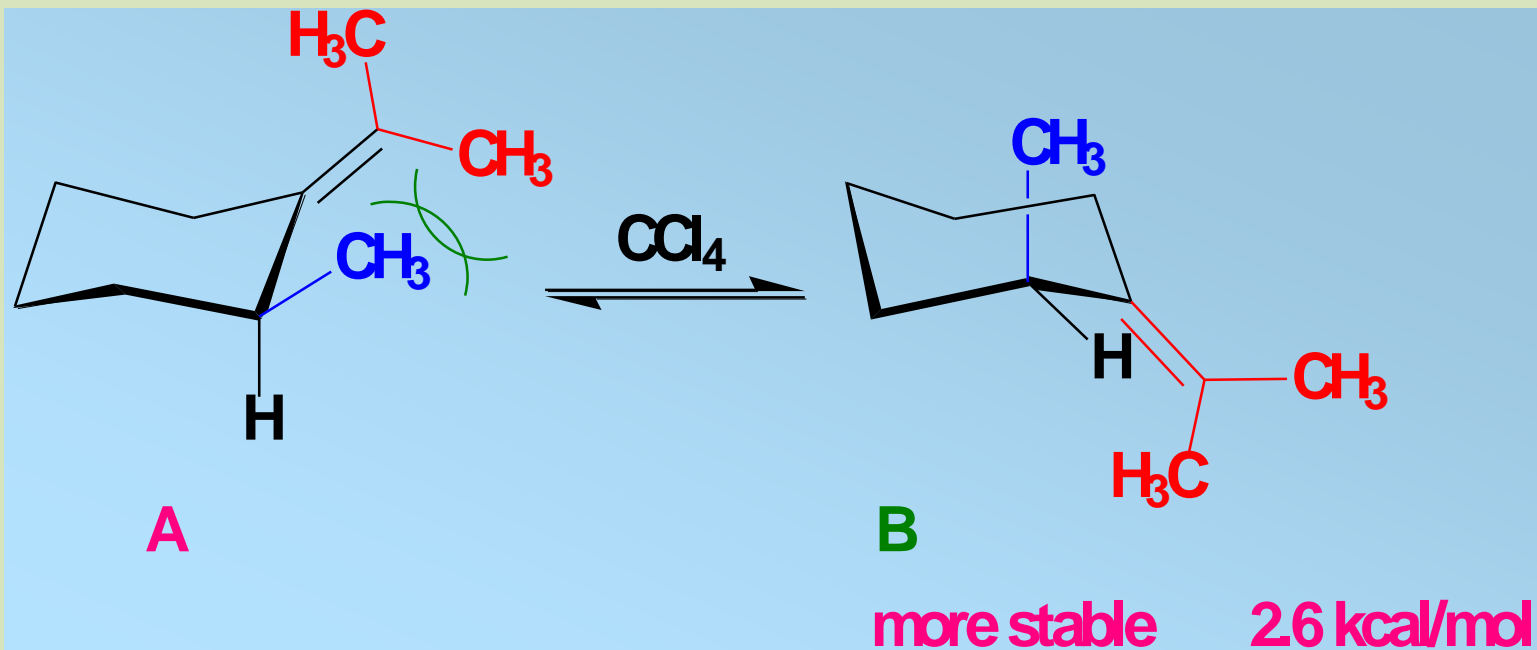


دلیل دوم:



نکته : در زمانی که به صورت استوایی است به دلیل عمود بودن به اوربیتال امکان چنین همپوشانی وجود ندارد.

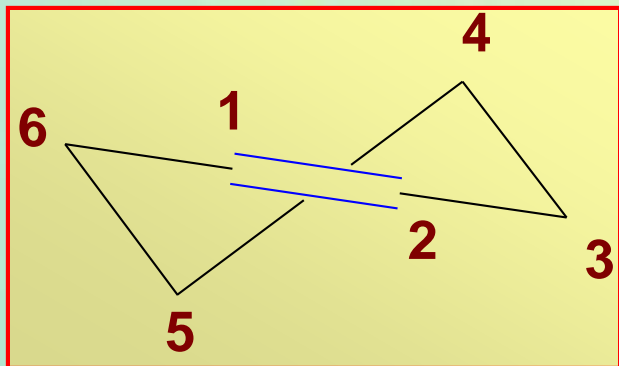
## فشار آللیک



مشاهده شده است که سیکلوهگزان های دارای پیوند دوگانه آگزوسیکلیک که دارای استخلاف های آلکیل متصل به کربن شماره ۲ حجم متوسط دارند ترجیح می دهند در موقعیت **محوری** قرار گیرند تا حداقل برهمکنش را با استخلاف های آلکیلیدین داشته باشند یعنی گروه آلکیل C-2 با گروه سیس در پیوند دوگانه به اندازه ۲.۶ کیلوکالری بر مول پایدارتر است از A.

## کنفورماسیون در سیکلوهگزن (Conformation of cyclohexene)

پیوند دوگانه در سیکلوهگزن باعث کنفورماسیون half-chair می شود که پیوند دوگانه موجب پیچیدگی (distortion) جدی نمی شود.



1) C1-C2 1.335 Å bond length half-chair conformation of cyclohexane

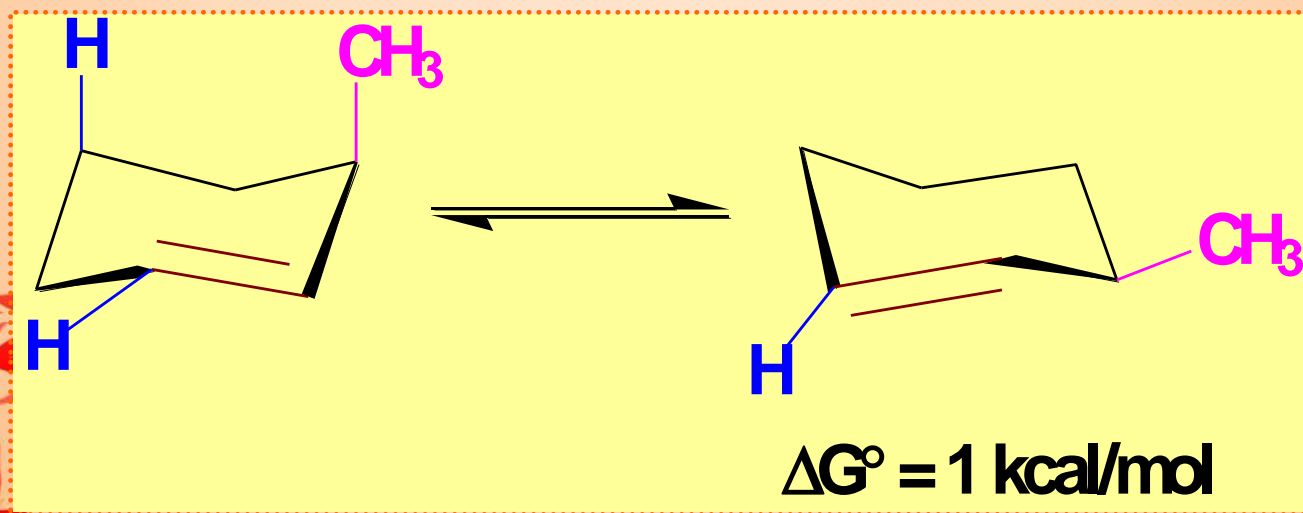
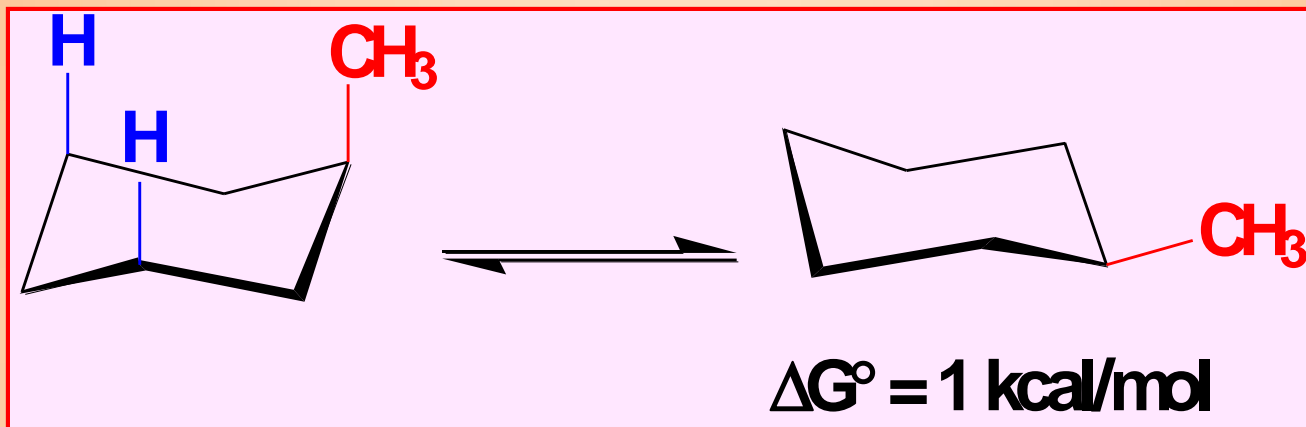
2) C1-C2-C5 123° bond angle

۳) استخلاف های C3 و C6 همان به فرم محوری و استوایی هستند که به آنها pseudo axial و pseudo equatorial می گویند.

۴) انرژی اکتیواسیون برای وارونگی حلقه 5.3 kcal/mol است، یعنی تقریباً نصف سیکلوهگزان



۵) ترجیح استخلاف d مثل متیل برای استوایی قرار گرفتن کمتر از سیکلوهگزان است، به دلیل انحراف از حلقه و همچنین حذف یک هیدروژن برای برهم کنش او ۳-دومحوری



## حلقه های کربوسیکلیک غیر از شش عضوی

۱- حلقه های کوچک دارای فشار زاویه ای (angle strain) و فشار کرنشی (torsional strain) هستند.

۲- حلقه های معمولی فشار زاویه ای ندارند و تنها تحت فاکتورهای کرنشی قرار می گیرند.

### انرژی کشش سیکلوآلکان ها

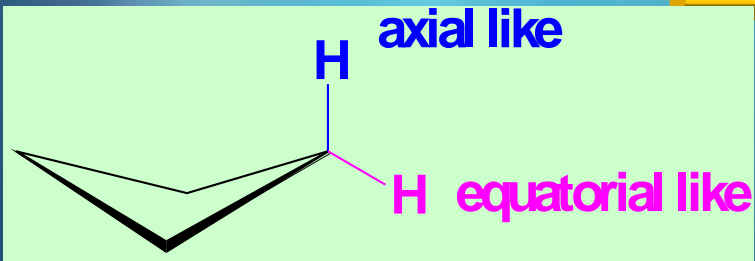
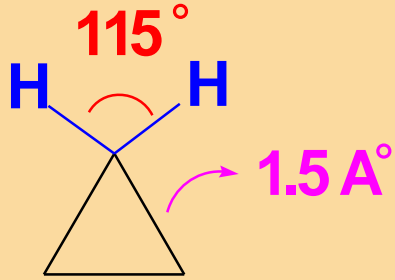
Cycloalkane	Strain energy (kcal/mol)
Cyclopropane	28.1
Cyclobutane	26.3
Cyclopentane	7.3
Cyclohexane	1.4
Cycloheptane	7.6
Cyclooctane	11.9
Cyclononane	15.5
Cyclododecane	16.4
Cyclododecane	11.8

در سیکلوپروپان پروپان به دلیل مسطح بودن کنفورماسیون های مختلف ندارد.

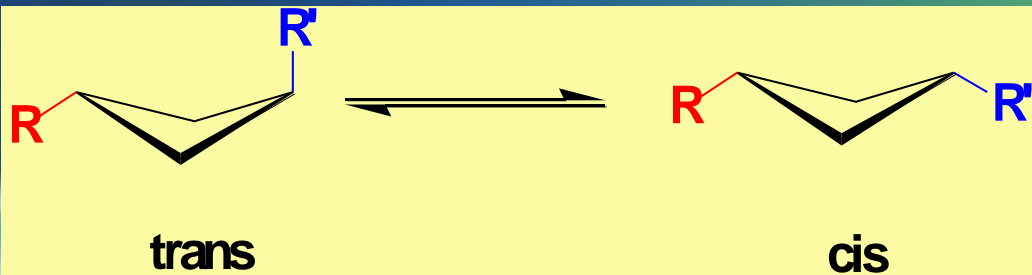
طول پیوند C-C در سیکلو پروپان مقداری کوتاه تر از طول پیوند C-C معمولی است، و زاویه پیوند H-C-H کمی بازتر از حالت معمولی است لذا پیوند C-H خصلت S بیشتری دارد.

### سیکلوپوتان

سیکلو بوتان دارای یک صورتبندی چین خورده (puckered) می باشد.



برای سیکلوپوتان های استخلاف دار ۱ و ۳-دی استخلافی مقدار کمی حالت سیس پایدارتر از ترانس است. سد انرژی خیلی کمتر از سیکلو هگزان می باشد.



$$R = R' = \text{Br} \quad \Delta G^\circ = -0.4 \text{ kcal/mol}$$

$$R = \text{CH}_3 ; R' = \text{CO}_2\text{Me} \quad \Delta G^\circ = -0.3 \text{ kcal/mol}$$

# سیکلو پنتان

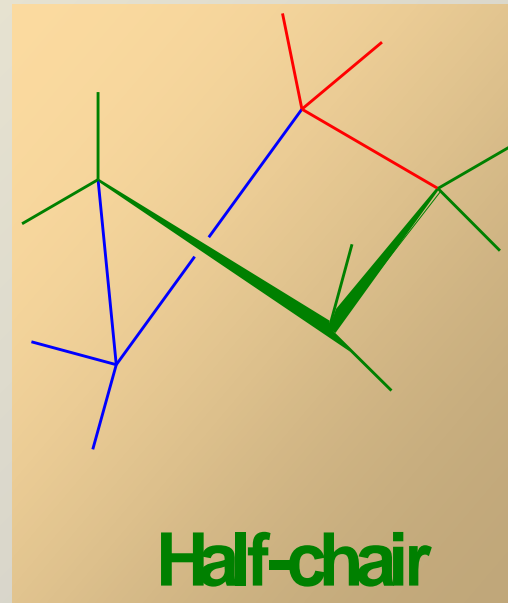
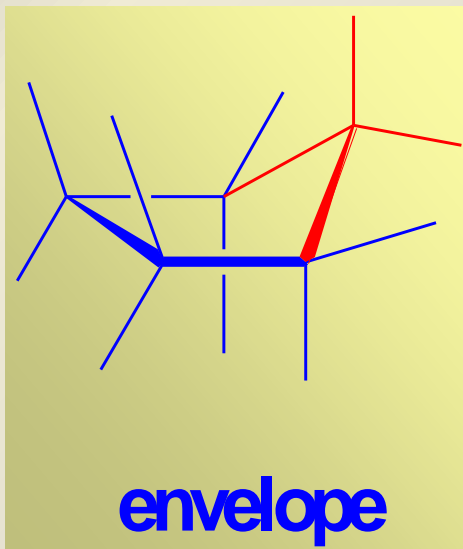
سیکلو پنتان مسطح نیست و دارای دو کنفورمر می باشد

## envelope

یک اتم خارج از صفحه ۴ اتم کربن دیگر است.

## Half-chair

سه کربن در یک صفحه و یک کربن بالای صفحه و سه کربن و یکی در پایین صفحه آنها قرار دارد.

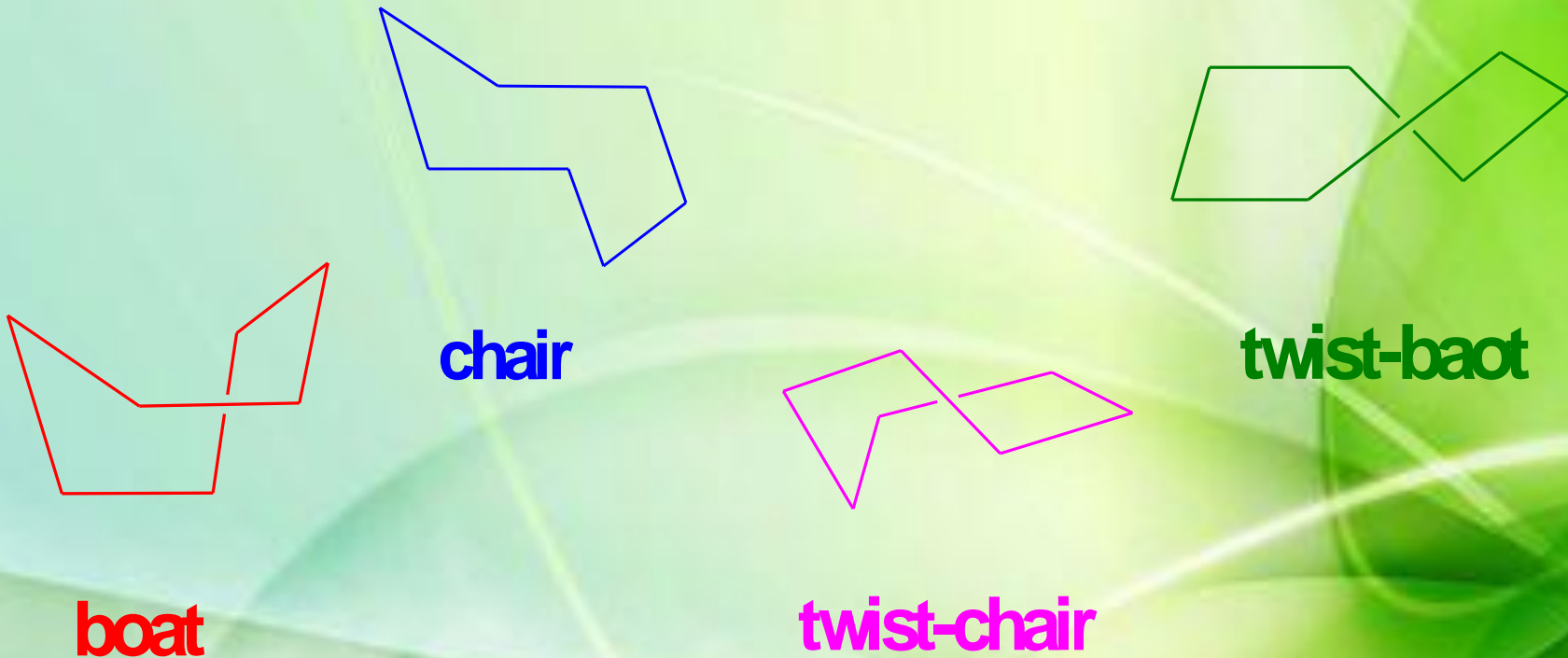


به وارونگی حلقه در سیکلوپنتان شبه وارونگی (pseudo rotation) می گویند.

## سیکلو هپتان

با افزایش اندازه حلقه تعداد کنفورماسیون هایی که بایستی در نظر گرفته شود افزایش پیدا می کند.

برای سیکلو هپتان چهار کنفورماسیون در نظر گرفته میشود.



برای تبدیل شدن این کنفورمر ها به یکدیگر  $2/7$  کیلوکالری بر مول انرژی لازم است. صورتبندی های پیچ خورده به وسیله چرخش کاذب (pseudo rotation) به یکدیگر تبدیل می شوند.

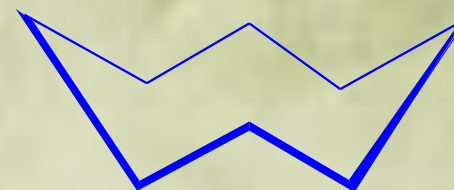
برای سیکلوآکتان به طور کلی ۱۱ کنفورماسیون پیشنهاد شده است که کنفورمر **قایق-صندلی** از همه پایدارتر است. بر اساس آنالیز کنفورماسیونی برای فلئورو سیکلوآکتان در درجه حرارت های مختلف انرژی تبدیل برای تبدیل کنفورمرهای مختلف به یکدیگر حدود ۵-۸ کیلوکالری بر مول می باشد. تعدادی از کنفورمر های پایدار را در زیر نشان داده شده اند:



boat-chair

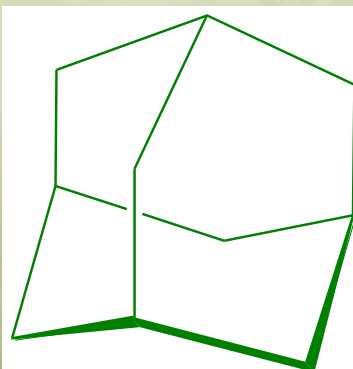


boat-boat (saddle)



crown

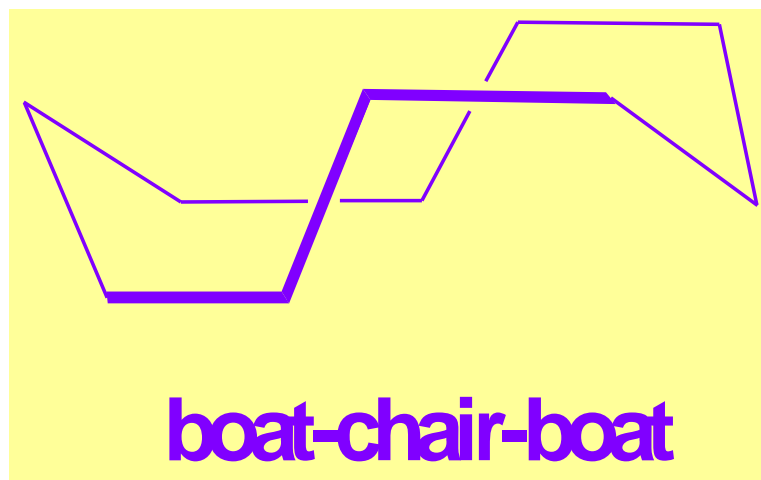
هیدروکربن های اشباع چند حلقه ای پیچیده در ساختارهای الماس گونه بیشترین پایداری را دارند.



adamantane

کنفورماسیون پایدار سیکلوهگزان چگونه است؟

با اشعه ایکس نشان داده شده است که به صورت boat-chair-boat می باشد.



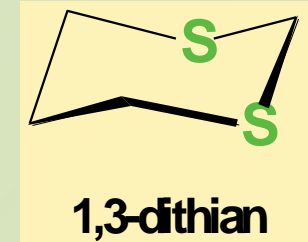
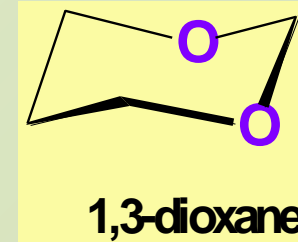
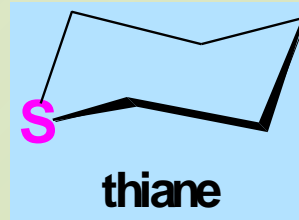
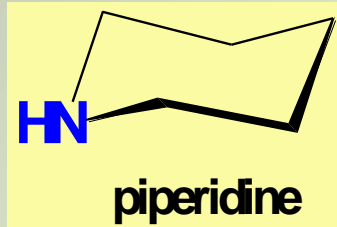
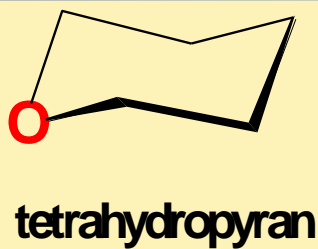
کنفورماسیون ۹،۹،۱،۱-تترامیل سیکلوهگزان چگونه است؟

اثر هترواتم ها بر تعادل های صورتبندی

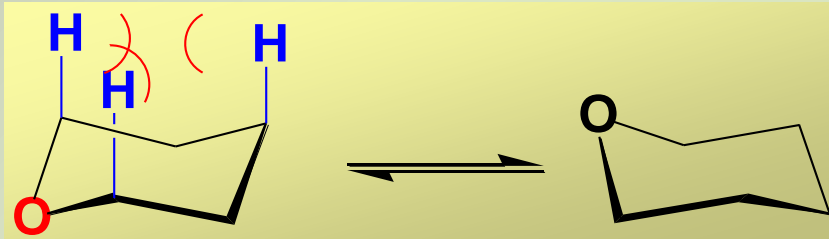
قرار گرفتن هترواتم در حلقه دو تاثیر دارد

۱- طول پیوند تغییر میکند

۲- زاویه پیوند تغییر می کند

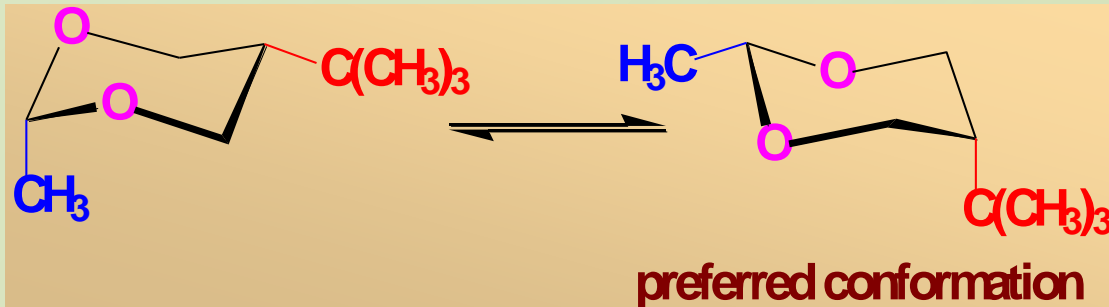


نتیجه کاهش طول پیوند، افزایش سد انرژی برای تبدیل حلقه خواهد بود.



در گوگرد به دلیل بلندتر شدن طول پیوند، تاثیر استخلاف کمتر می شود.

در حلقه هایی که دو هترواتم در موقعیت ۱ و ۳ وجود دارد به دلیل نبودن هیدروژن، دافعه ۱ و ۳-دومحوری حذف می شود.

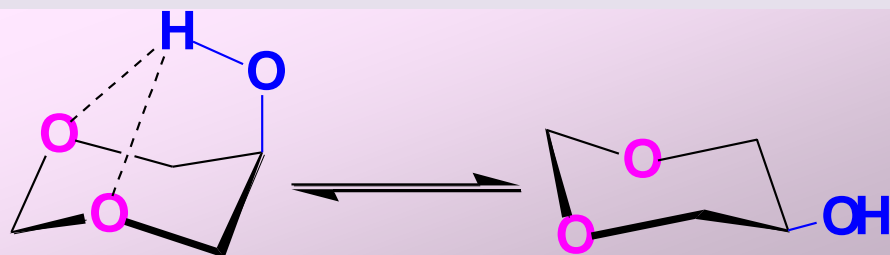




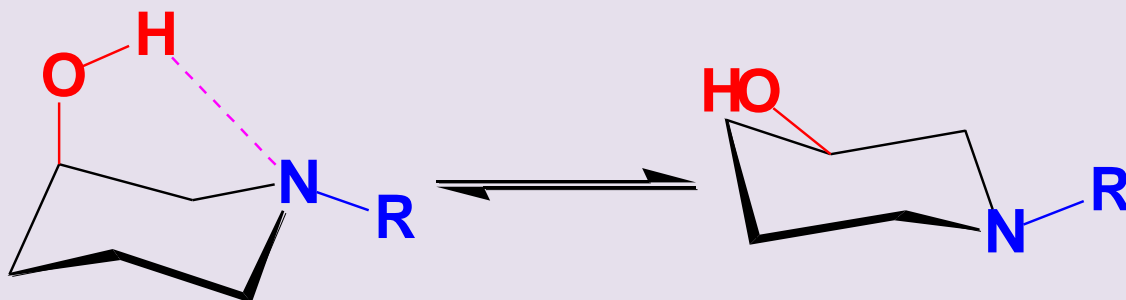
مقایسه مقادیر انرژی آزاد صورتبندی برای استخلاف های روی تتراهیدروپیران، ۱ و ۳-دی اکسان و ۱ و ۳-دی تیان با مقادیر مربوط به سیکلو هگزان

Group	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)						
	Cyclohexane			1,3-Dioxane		1,3-Dithiane	
	Cyclohexane	Tetrahydropyran 2-Position	2-Position	5-Position	2-Position	5-Position	
CH <sub>3</sub> -	1.8	2.9	4.0	0.8	1.8	1.0	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	1.8		4.0	0.7	1.5	0.8	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	2.1		4.2	1.0	1.5	0.8	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	>4.5			1.4	>2.7		
CH <sub>2</sub> =CH-	1.7	2.3					
CH=CH-	0.5	0.3					

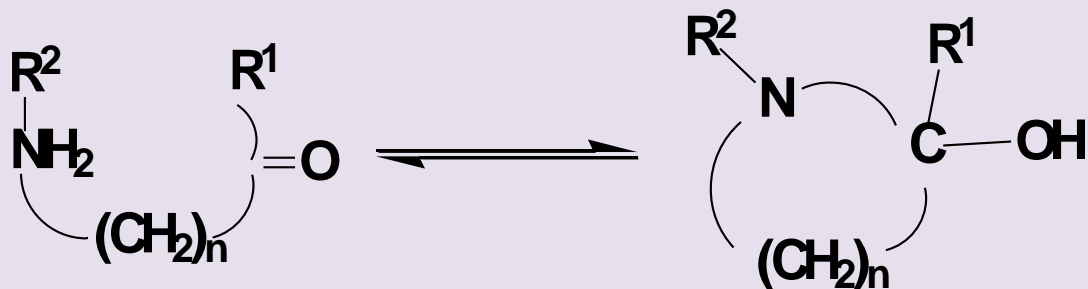
وجود گروه های قطبی (استخلاف های قطبی) ممکن است بر هم کنشی ایجاد کند که موجب پایداری کنفورمسیون ویژه ای شود.



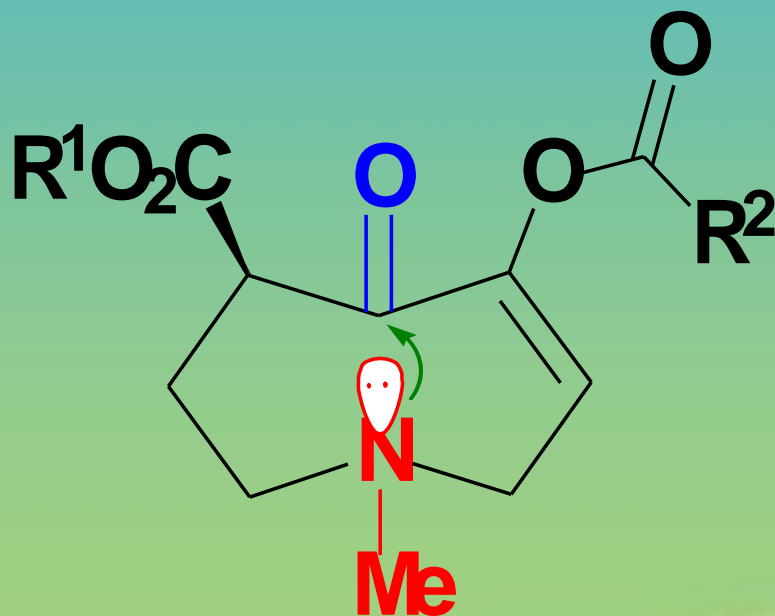
preferred conformation



نوع دیگری از برهمکنش جاذبه ای هنگامی ایجاد می شود که هترواتم ها با خصلت نوکلئوفیلی و اتم های کربن با خصلت الکتروندوستی در موقعیت مناسب نسبت به یکدیگر قرار گیرند.



تعدادی از آمینوکتون ها با اندازه حلقه متوسط ترجیحا کنفورماسین هایی را می پذیرند که نیتروژن نوکلئوفیل بتواند به کربن الکتروفیل نزدیک شود، البته از جهت مخالف در حلقه

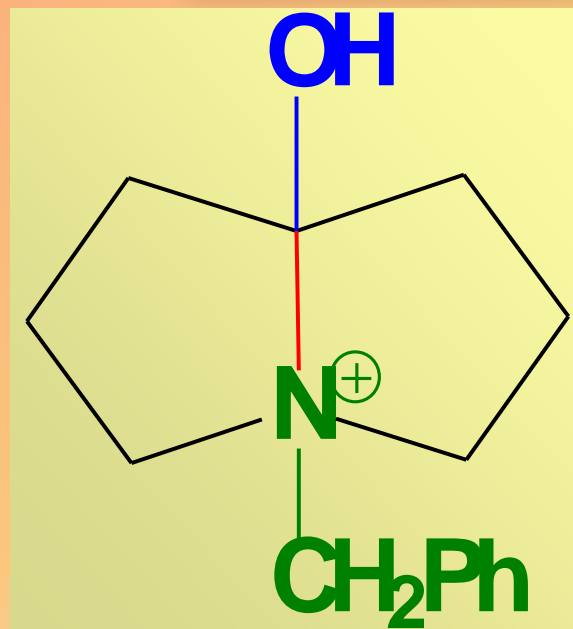
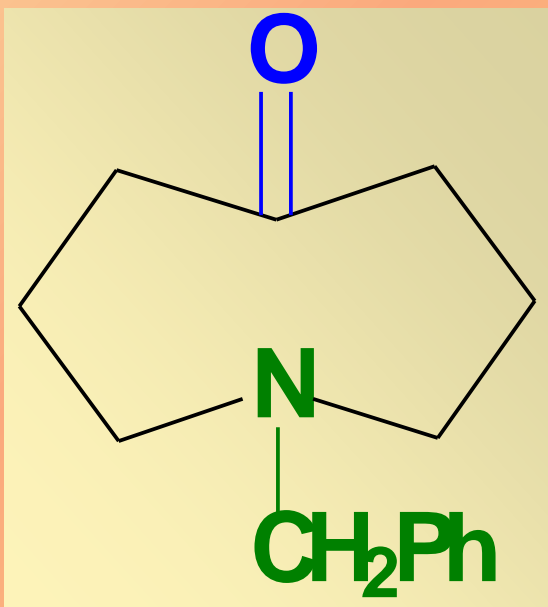


بررسی به وسیله X-ray نشان می دهد:

- (۱) اتم نیتروژن به طور غیر عادی به کربن گروه کربونیل نزدیک است
- (۲) با زاویه ای به سمت کربن گروه کربونیل جهت گیری کرده است که مناسب برای تشکیل پیوند سیگما می باشد.
- (۳) طول پیوند گروه کربونیل به طور غیر معمول بلند تر است و از طرف فرکانس کششی در IR خیلی پایین است در صورتی که بایستی حدود ۱۷۵۰ باشد که نشان می دهد درجه پیوندی کم است.

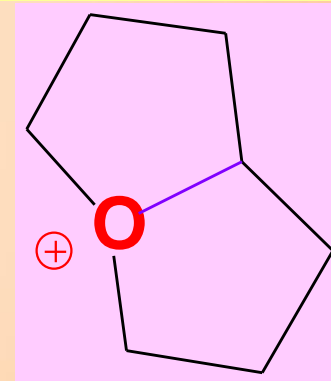
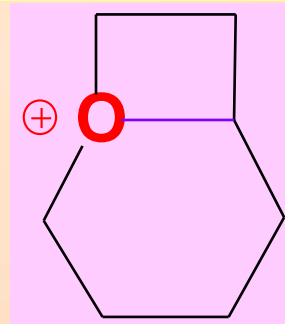
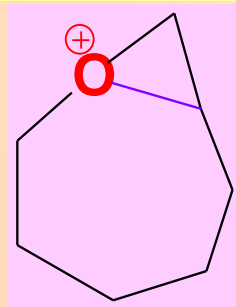
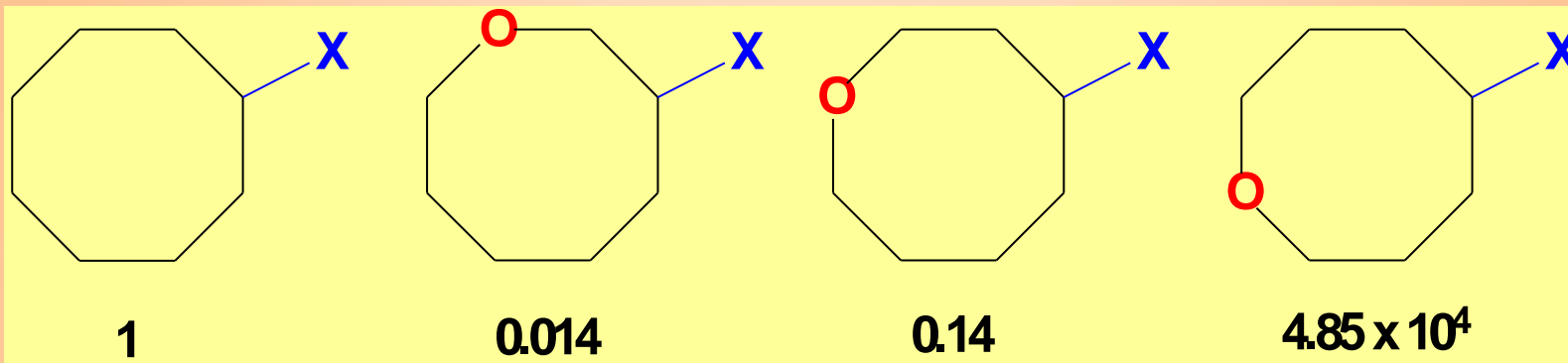
در شکل زیر آمینو کتون خاصیت بازی ضعیفی داشته و اکسیژن در مقابل نیتروژن پروتون می پذیرد و تولید نمک بی سیکلیک آمونیوم می نماید.

- ۱- قدرت بازی نیتروژن خیلی کم
- ۲- قدرت بازی اکسیژن زیاد

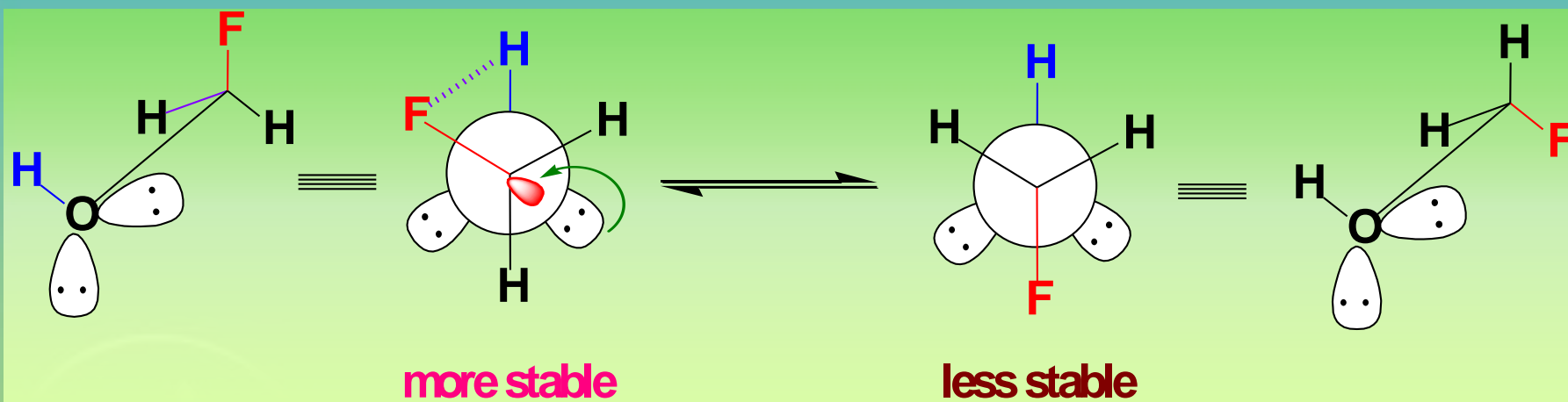


# Trans annular participation

سرعت نسبی سولولیز

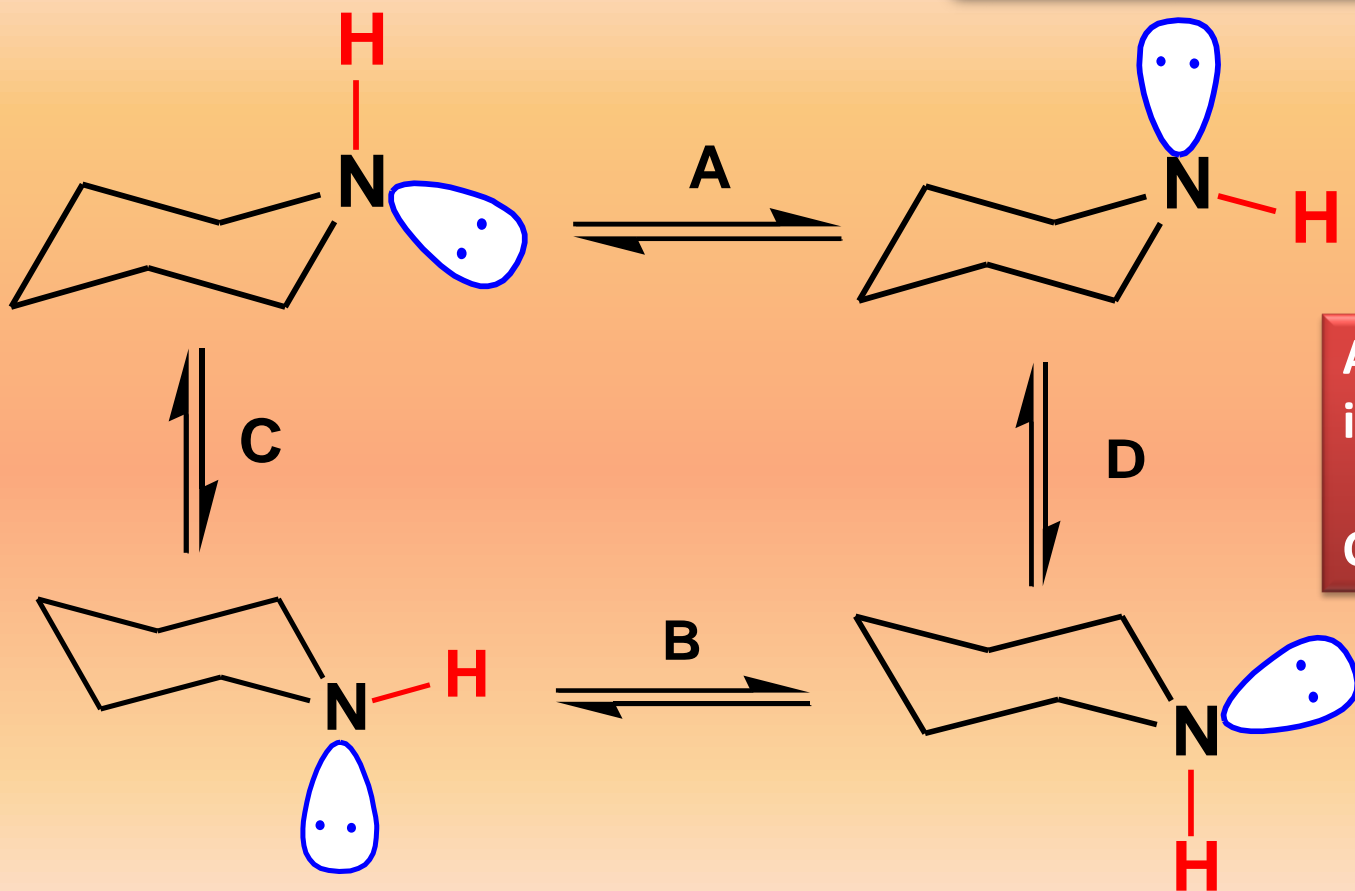


به پدیده فوق که بین یک مرکز نوکلئوفیلی از حلقه با یک مرکز الکتروفیلی از همان حلقه می باشد  
Trans annular participation می گویند.

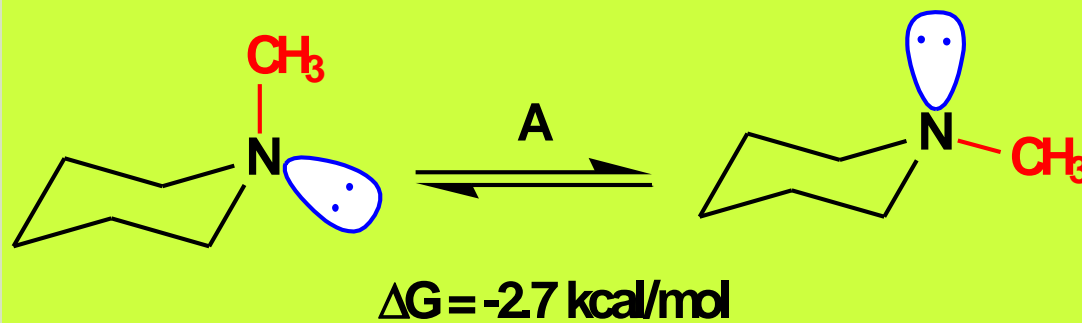


پی پیریدین و دیگر مشتقات آن دارای تغییرات کنفورماسیونی پیچیده ای است زیرا تغییرات کنفورماسیون آن دو نوع می باشد.

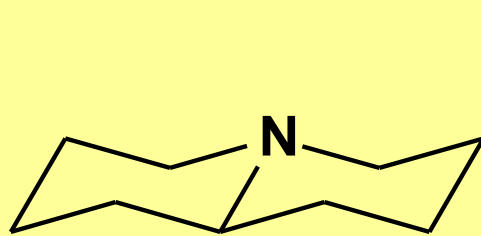
Tetrahedral inversion (۱)  
Ring inversion (۲)



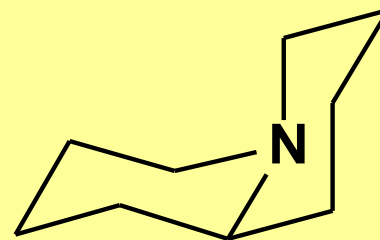
A , B pyramidal inversion at nitrogen  
C , D ring inversion



ارجحیت قوی که گروه های آلکیل متصل به نیتروژن دارند در سیستم های دو حلقه ای نیز به خوبی مشخص است.

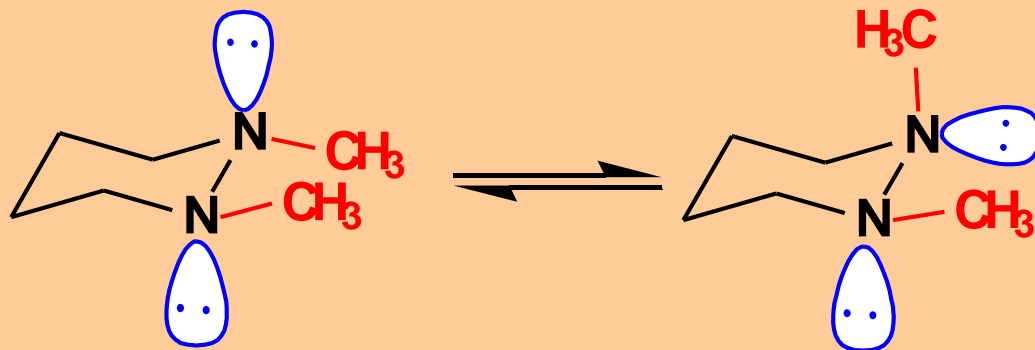


transoid is more stable



Cisoid

نکته: انرژی و آرونگی شدیداً با قرار گرفتن یک هترواتم دیگر کنار نیتروژن زیاد می شود.



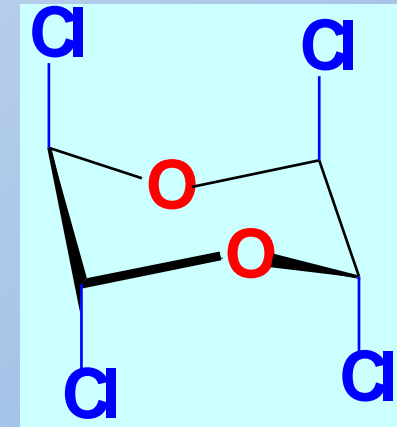
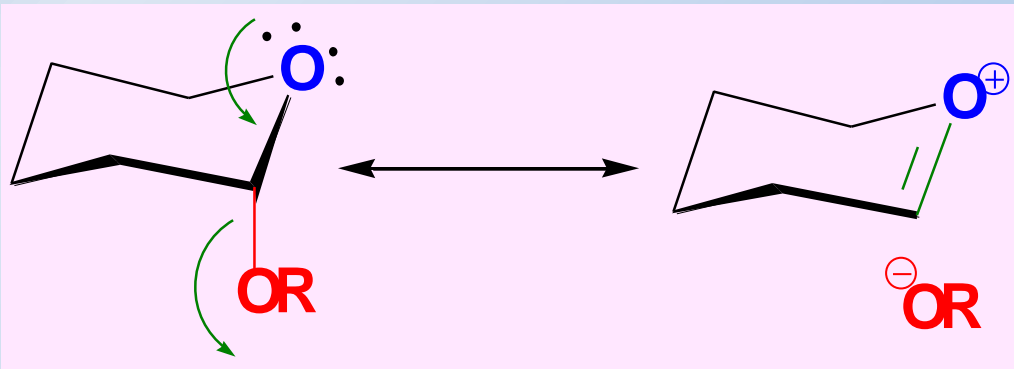
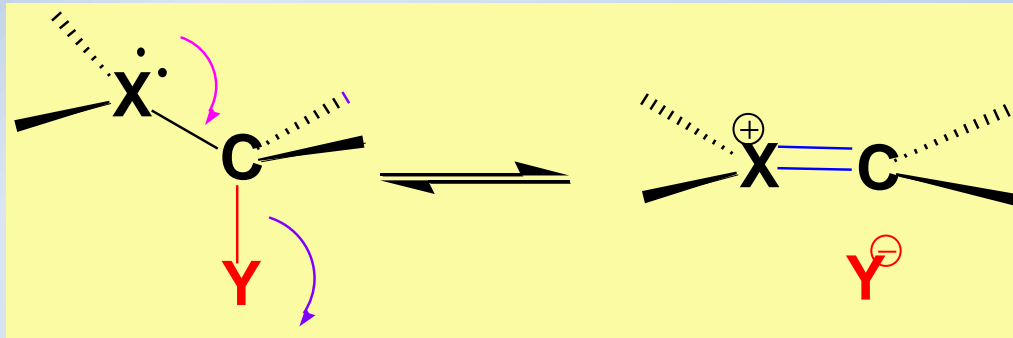
$\Delta G = 11.6 \text{ kcal/mol}$

more stable

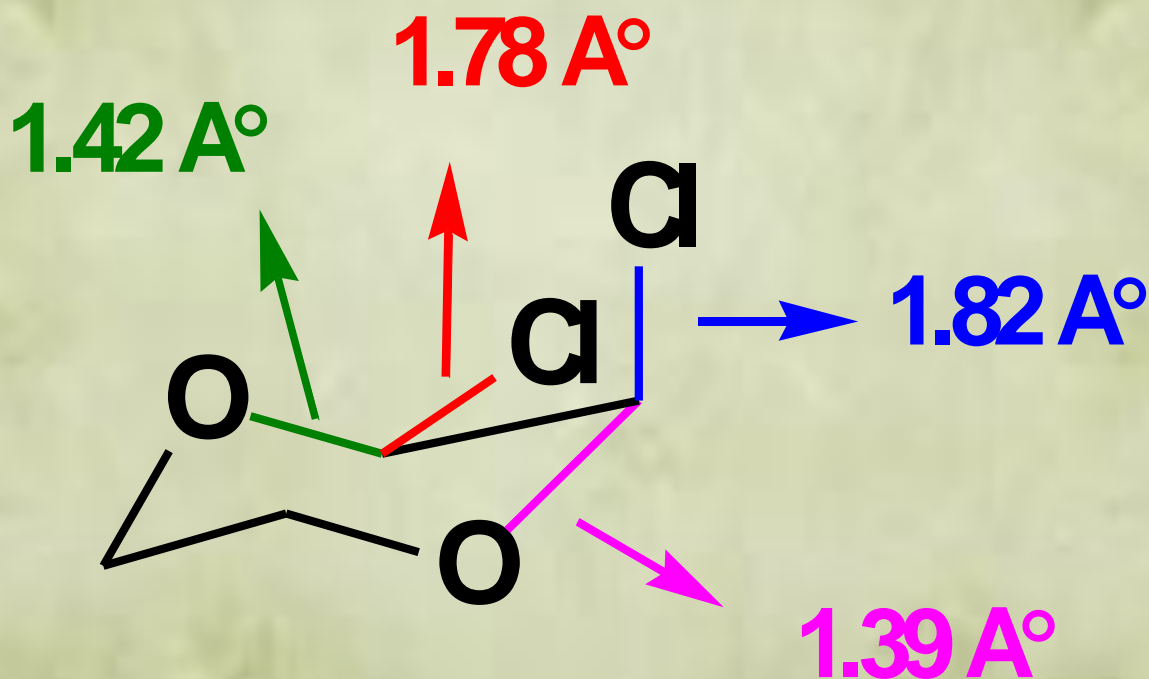


## اثر آنومری (anomeric effect)

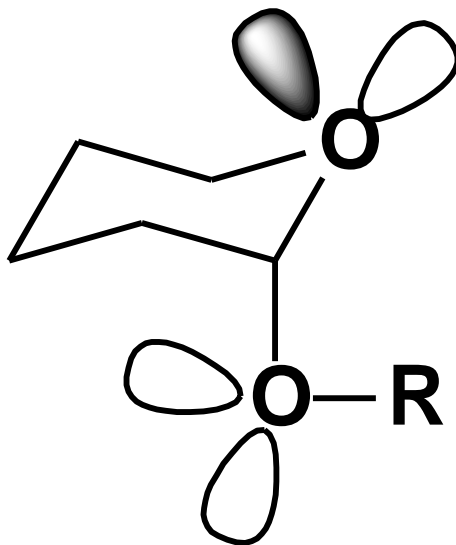
هرگاه اتمی دارای یک زوج الکترون غیر پیوندی، متصل به کربنی باشد که آن گروه حامل گروه الکترون‌گاتیو باشد، این زوج الکترون پیوندی می‌تواند هم با  $\sigma$  پیوندی و هم  $\sigma^*$  آن برهمکنش دهد ولی چون از نظر سطح انرژی به  $\sigma^*$  نزدیک تر است لذا با آن برهم کنش بیشتری دارد. بزرگی اثر آنومری به ماهیت استخلاف بستگی دارد و با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال از شدت آن کاسته می‌شود.

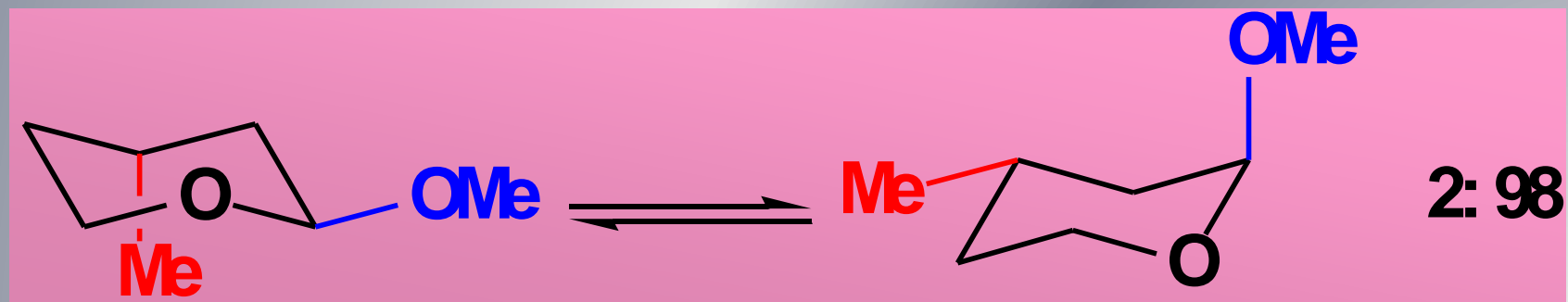
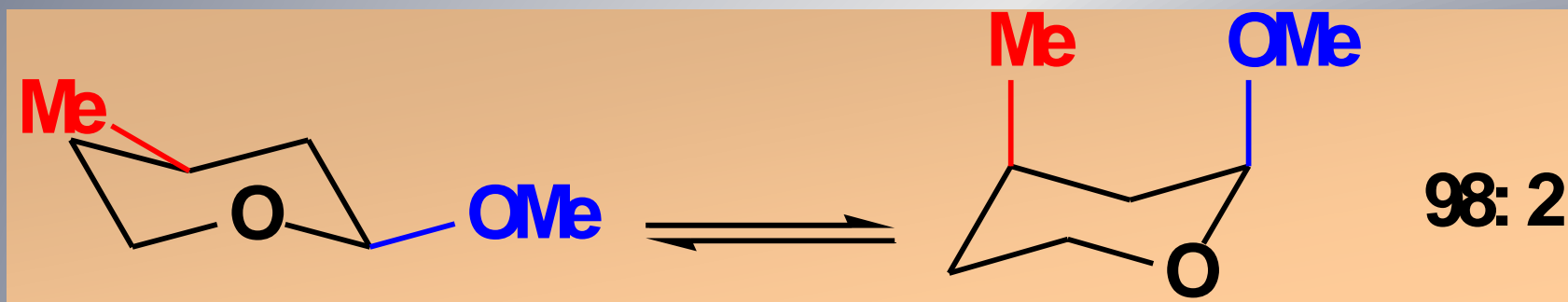
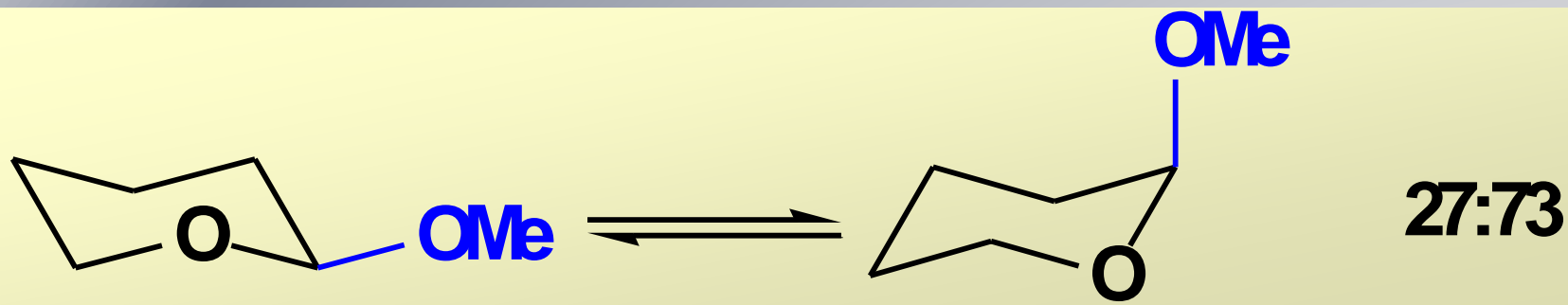


در ساختمان بلوری یک سری از ۲-هالو استخلاف های حلقه سیکلوهگزان که با اشعه ایکس گرفته شده، مشاهده شده است که استخلاف محوری دارای طول بیشتری می باشد در صورتیکه استخلاف استوایی دارای طول پیوند کمتری است.

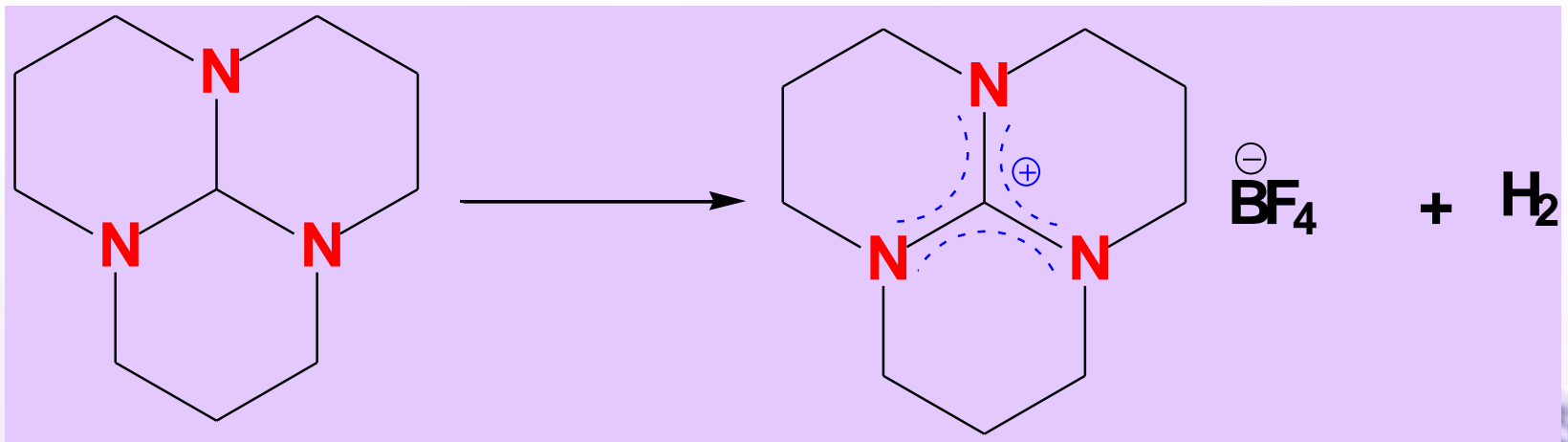
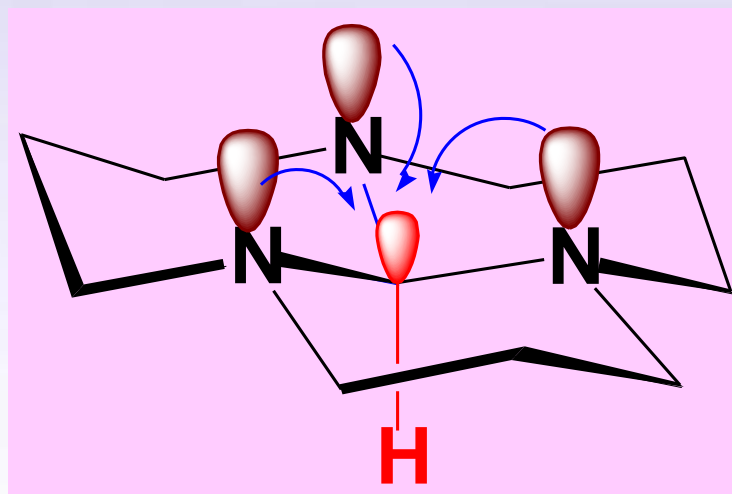


نکته : در ۲-آلکوکسی تتراهیدروپیران تغییر طول پیوند کمتر است و یا به عبارت دیگر میزان اثر آنومریک کمتر است. علت این است که زوج الکترون غیر پیوندی اکسیژن الکتروسیکل یعنی OR می تواند بچرخد و به گونه ای قرار بگیرد که به صورت مناسب جهت برهمکنش با اوربیتال ضدپیوندی پیوند C-O حلقه قرار گیرد و اثر آنومریک در جهت مخالف اعمال می گردد.

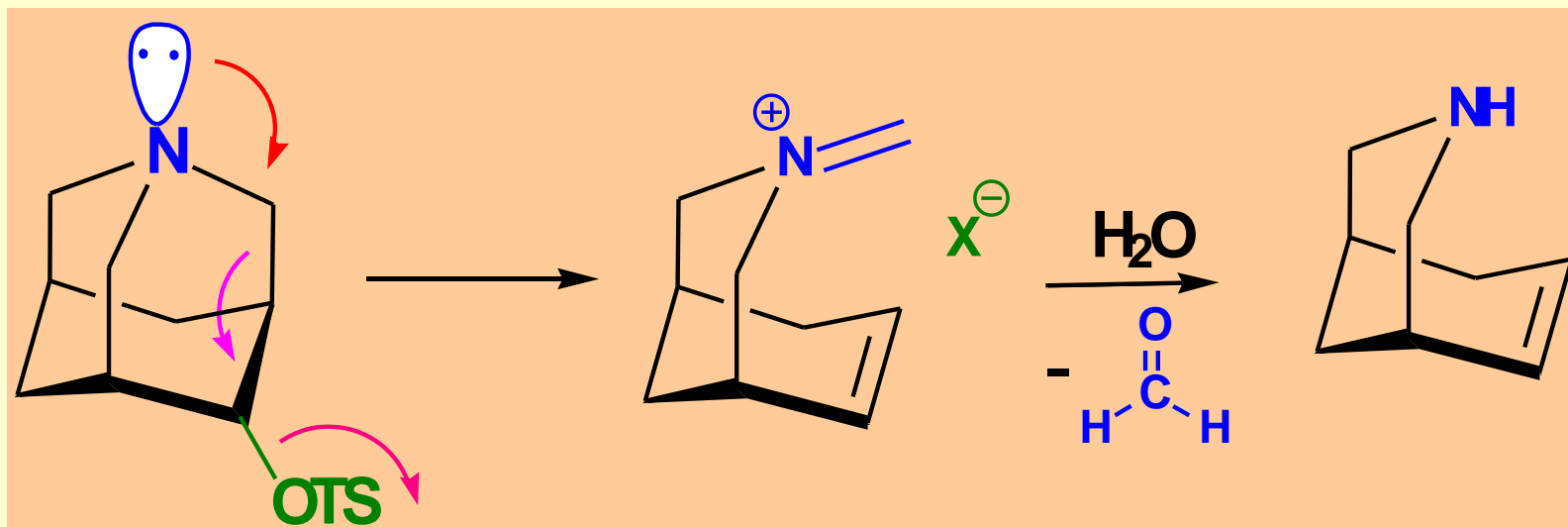
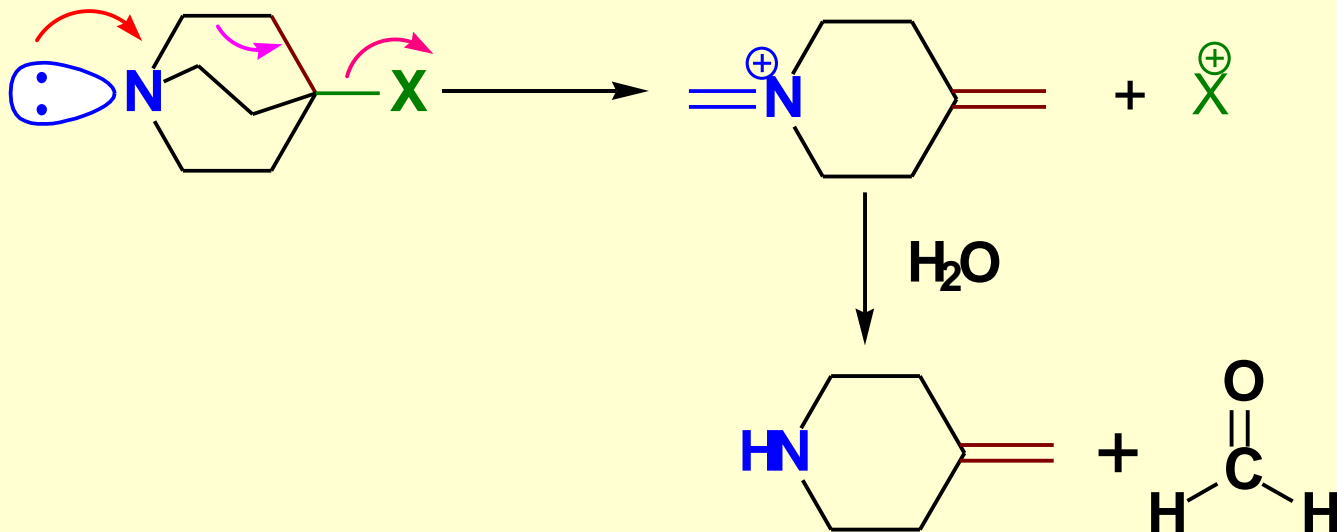


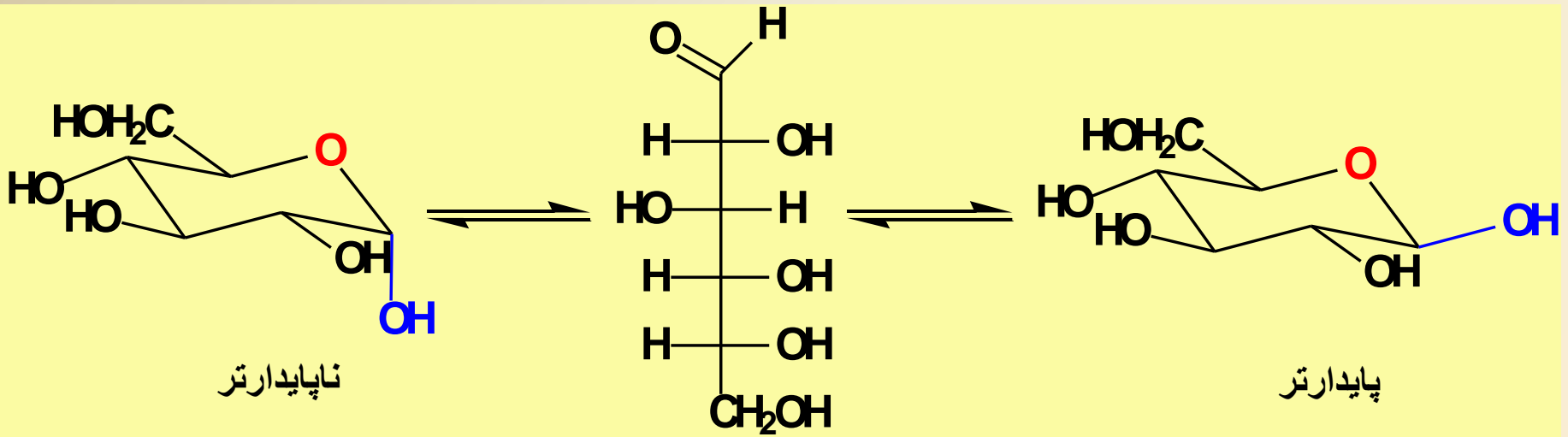


اثر آنومریک می تواند موجب افزایش قدرت بازی شوند



ضعیف شدن پیوند می تواند از طریق پیوند  $\sigma$  نیز صورت پذیرد.





ناپایدارتر

پایدارتر

$\alpha$ -آنومر خالص

Mp=146 °C     $[\alpha] = +112.2$

(+)-D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوز

$\beta$ -آنومر خالص

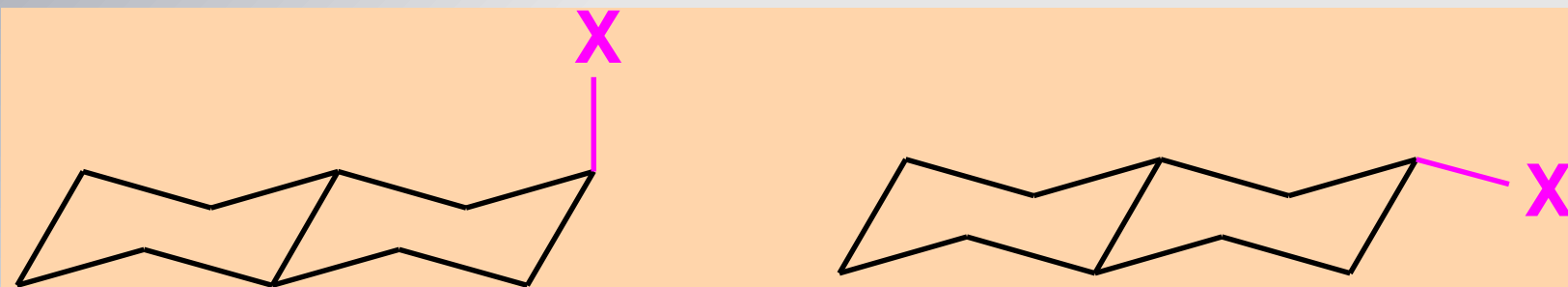
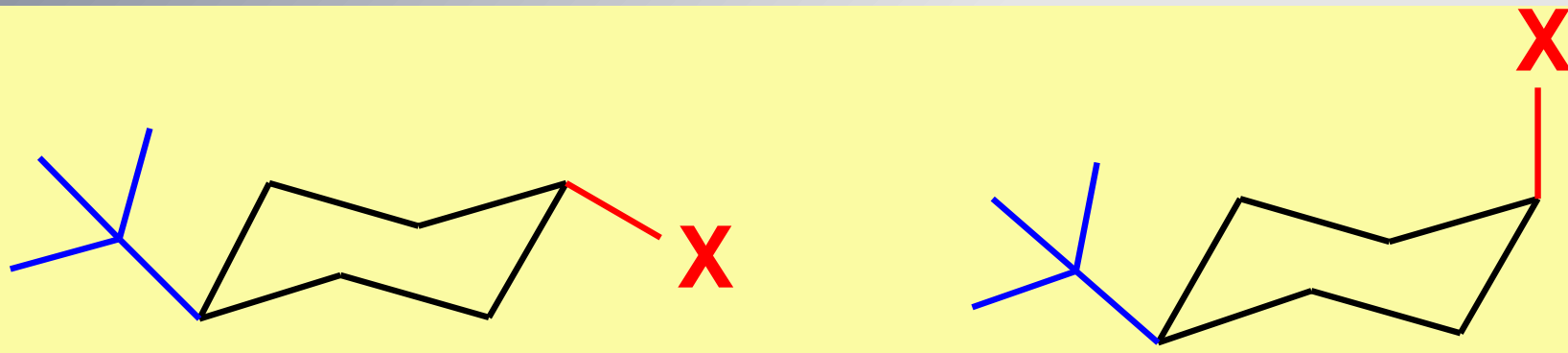
Mp=150 °C     $[\alpha] = +18.7$

(+)-D- $\beta$ -گلوکوپیرانوز

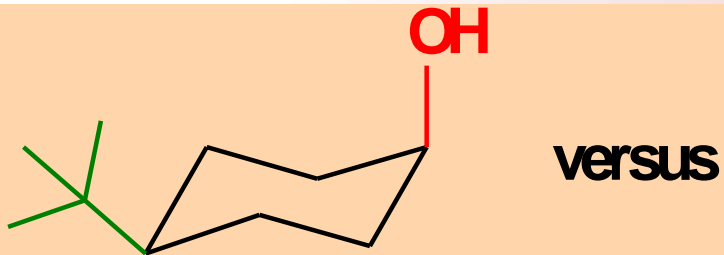
چرا  $\beta$ -D-گلوکز از  $\alpha$ -D-گلوکز پایدارتر است؟

## اثرات صورتبندی بر واکنش پذیری

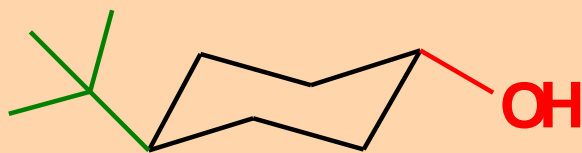
برای این کار از سیکلوهگزان استخلاف دار ترشری بوتیل یا حلقه های بزرگتر که دارای صورتبندی قفل شده می باشند می توان استفاده کرد که صرفا اختلاف آنها در استوایی بودن و یا محوری بودن گروه های عاملی واکنش دهنده می باشد.



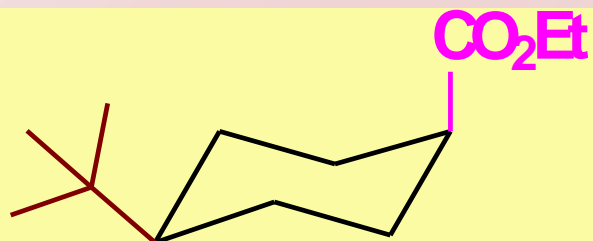




Relative rate of oxidation  
(CrO<sub>3</sub>) = 3.23  
Relative rate of acetylation  
= 1.00

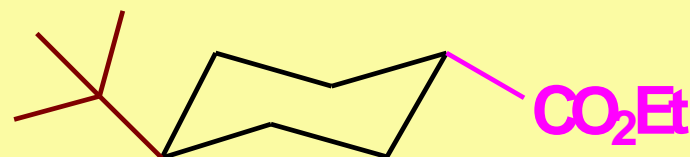


Relative rate of oxidation  
(CrO<sub>3</sub>) = 1.00  
Relative rate of acetylation  
= 3.70

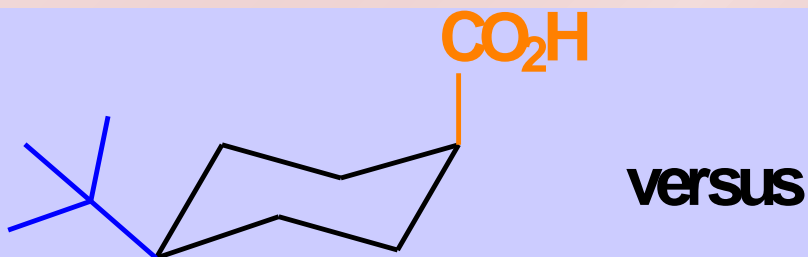


Relative rate of saponification  
= 1.00

versus

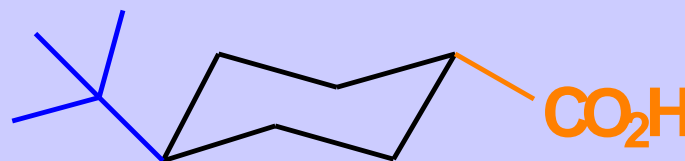


Relative rate of saponification  
= 19.8



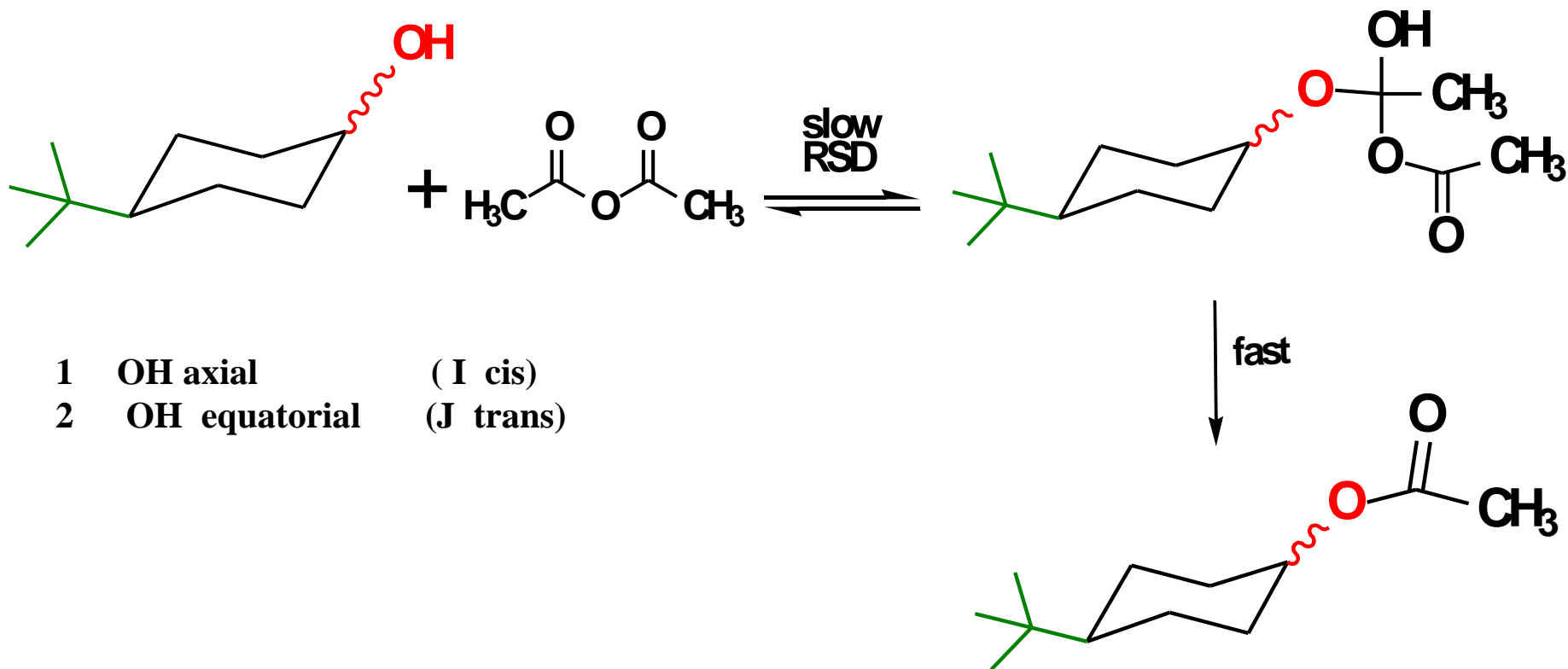
pK<sub>a</sub> = 8.23

versus

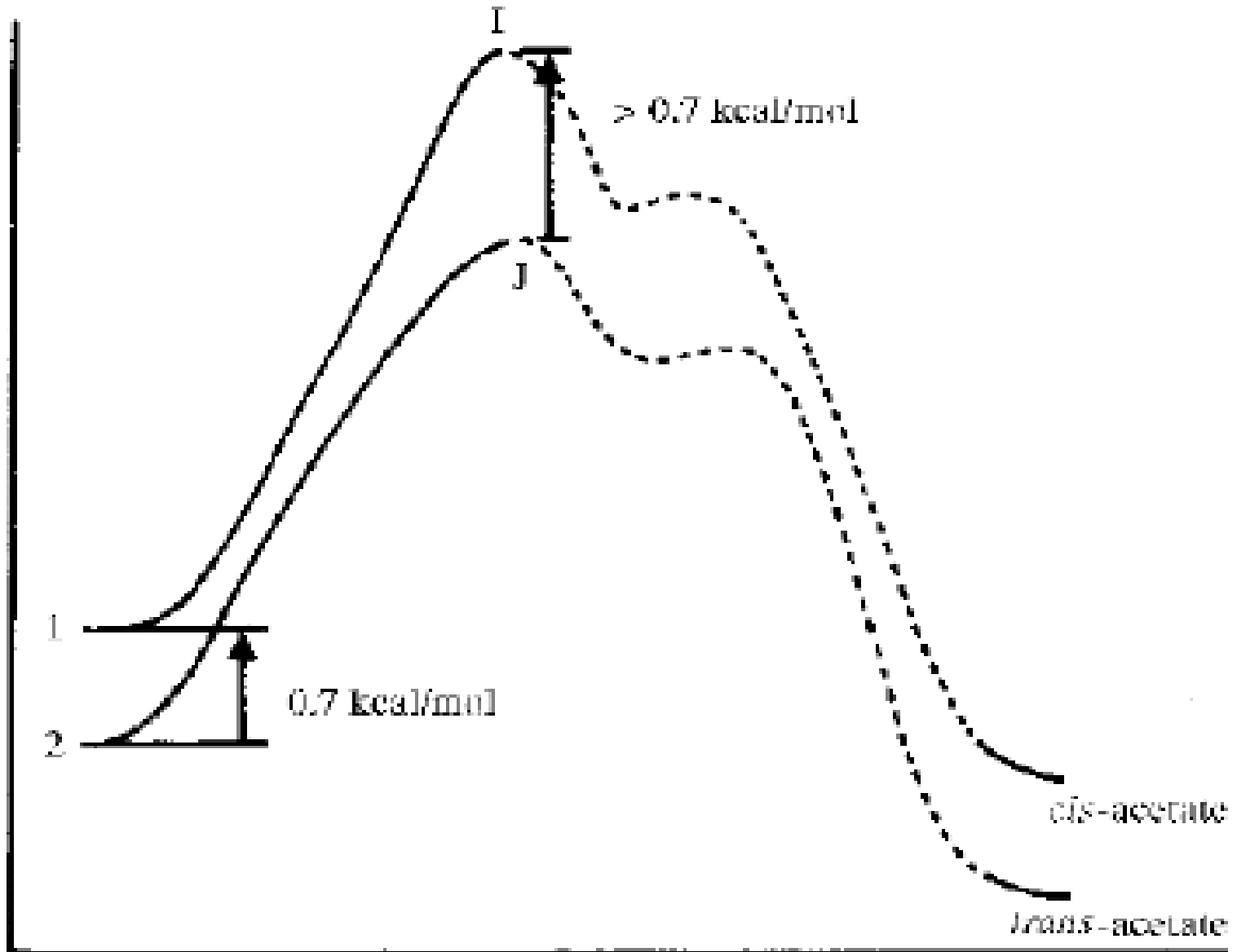


pK<sub>a</sub> = 7.79

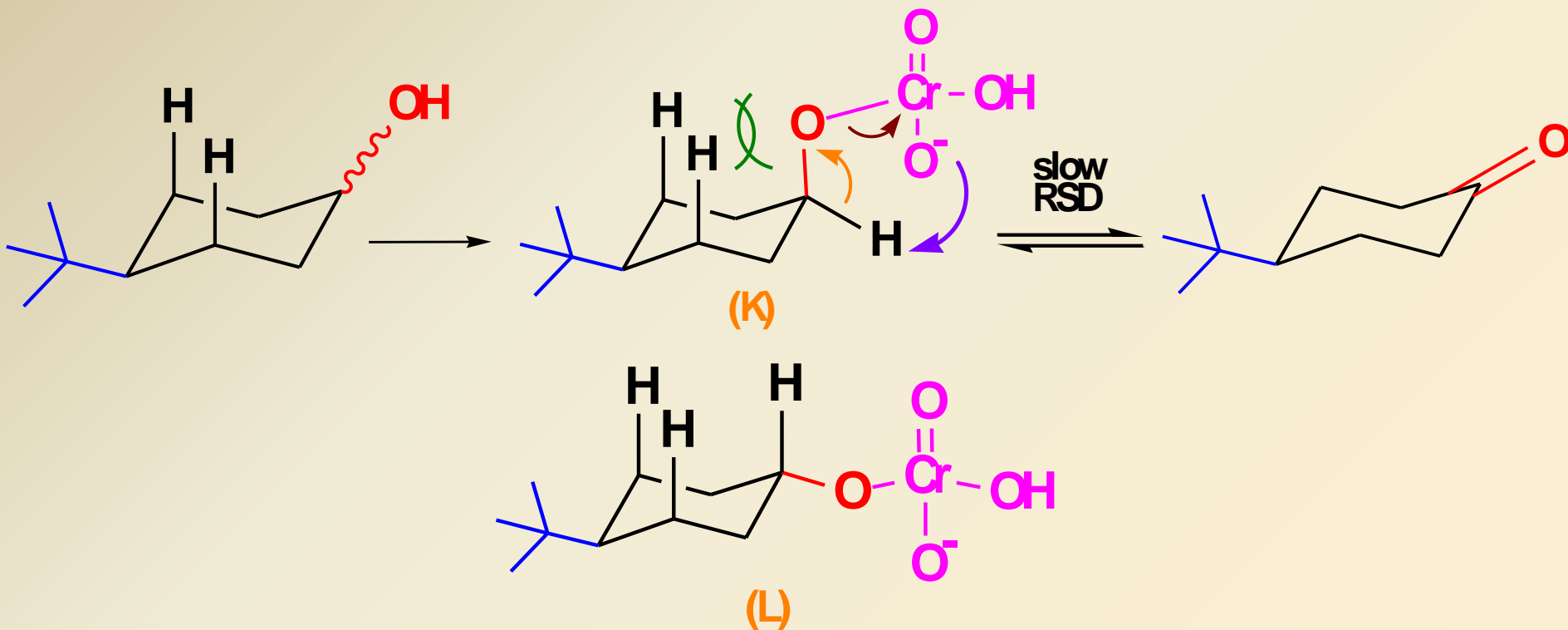
برای اینکه نقش کنکورمسیون را در فعالیت (Reactivity) بفهمیم ضرورت دارد که مکانیسم واکنش و جزئیات آن را بدانیم.



نکته مهم: در حالت گذار (TS) اختلاف بین پایداری ایزومر سیس و ترانس به دلیل حجم تر شدن OH بیشتر شده و در نتیجه انرژی اکتیواسیون برای ایزومر سیس خیلی بیشتر می شود، در نتیجه سرعت سیس خیلی کمتر از ترانس است.

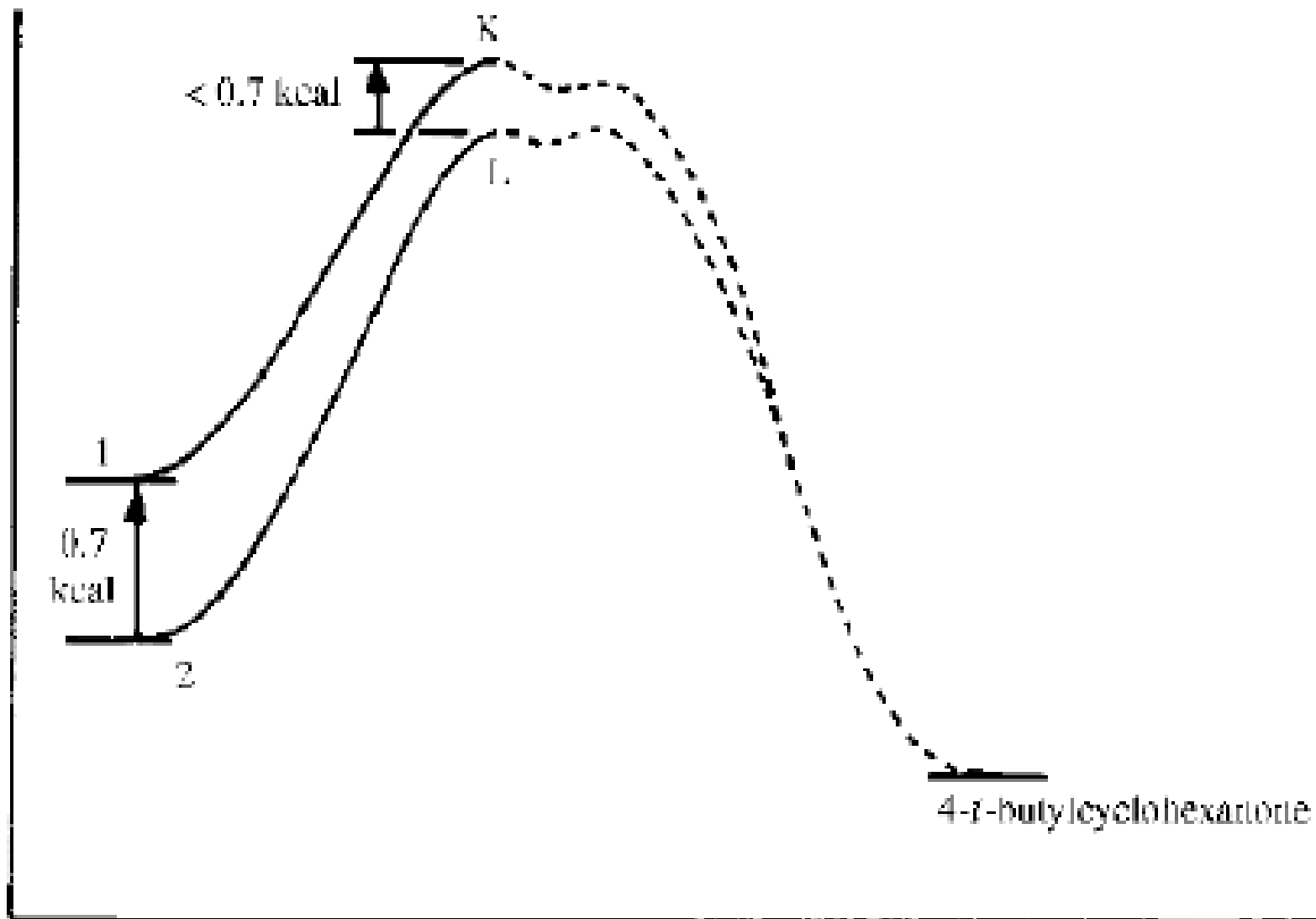


اکسایش سیس-۴-ت-بوتیل سیکلوهگزان خیلی سریع تر از ایزومر ترانس آن می باشد. چرا؟

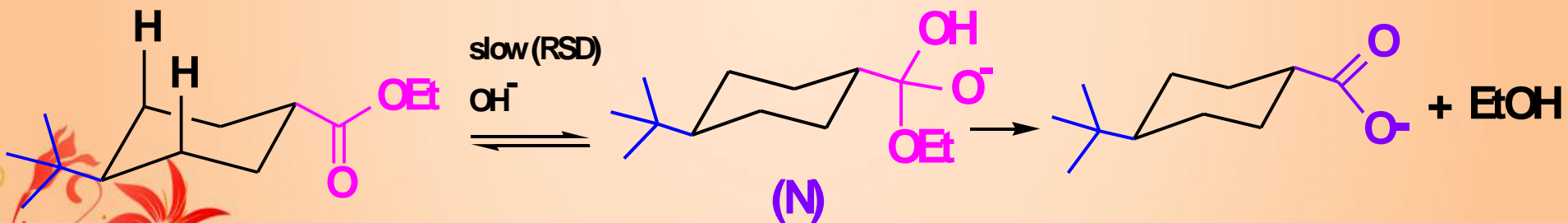
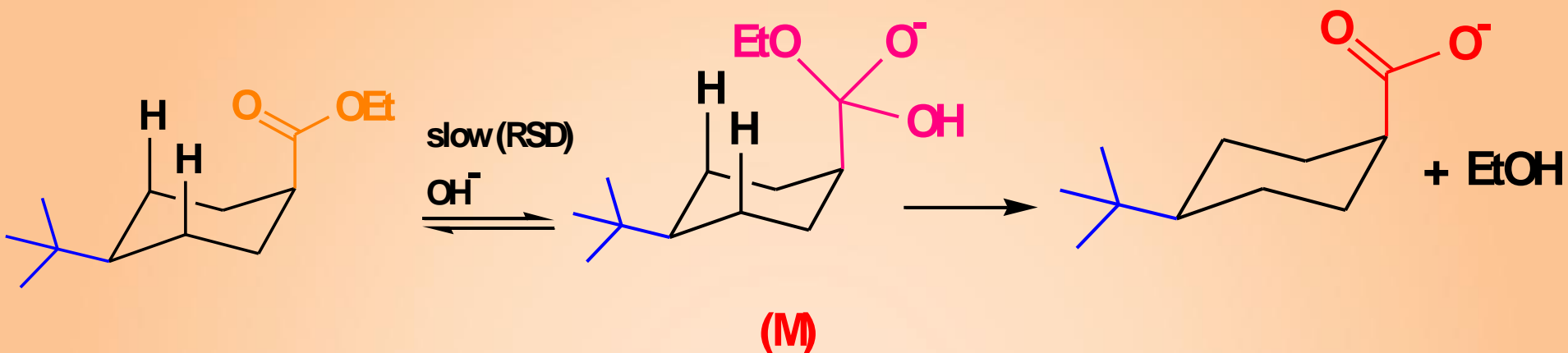


چون مرحله RDS واکنش، مرحله شکستن پیوند استری کرومات است و برای فرم محوری دافعه ۱ و ۳-دومحوری بیشتر است و می خواهد زودتر از این حالت خلاص گردد پس در فرم سیس سرعت واکنش اکسایش خیلی بیشتر است.

# دیاگرام تقریبی اکسایش سیس و ترانس ۴-ترشری بوتیل سیکلوهگزیل

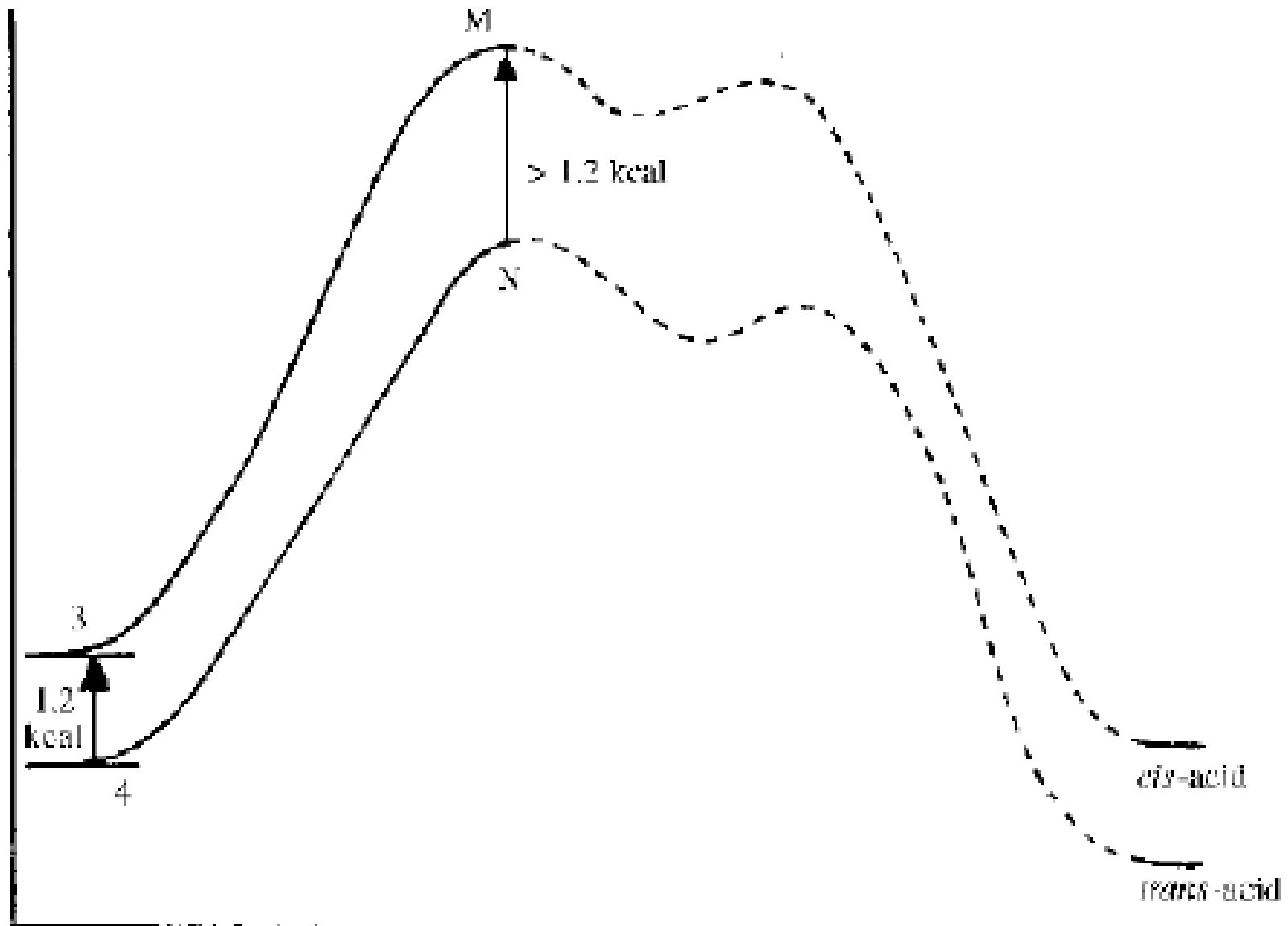


# دلیل سرعت بیشتر در واکنش هیدرولیز ترانس نسبت به سیس چیست؟

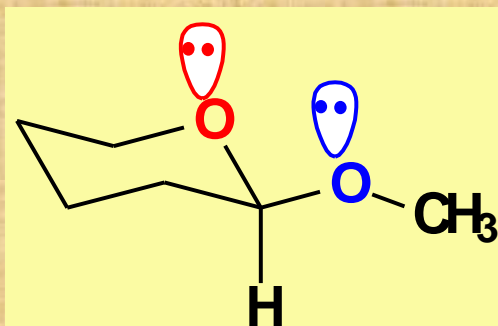
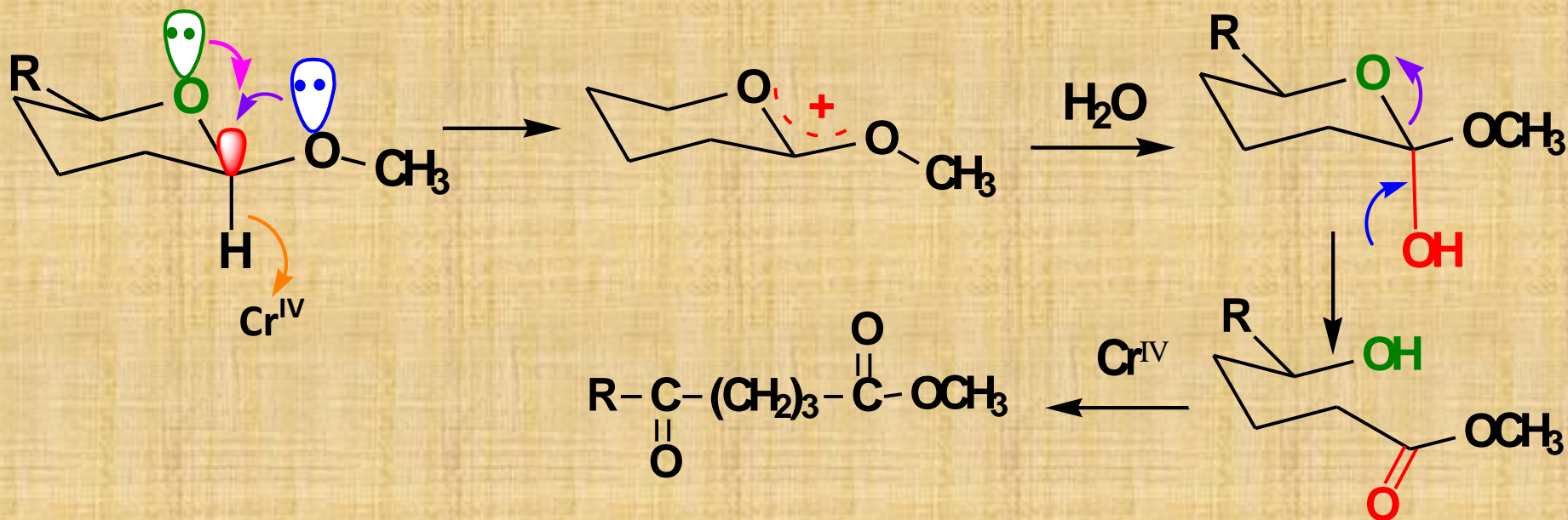


چون مرحله تعیین کننده سرعت، اضافه شدن  $\text{OH}^-$  به استر است در حالت گذار حجم استخلاف کربواتوکسی افزایش می یابد و میزان ناپایداری بیشتر می شود لذا انرژی اکتیواسیون برای ایزومر سیس بیشتر است بنابراین سرعت هیدرولیز ایزومر ترانس بیشتر است.

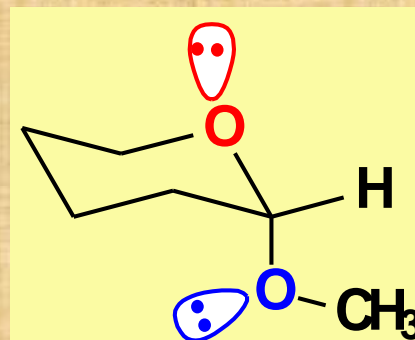
# دیاگرام تقریبی انجام واکنش هیدرولیز استر



علت فعالیت بیشتر و سرعت افزونتر اکسایش ۲-متوکسی پیرانوزاستال استوایی نسبت به محوری چه می باشد؟



دو اوربیتال جفت تنها  
در آرایش هم سطح و ناهمسو

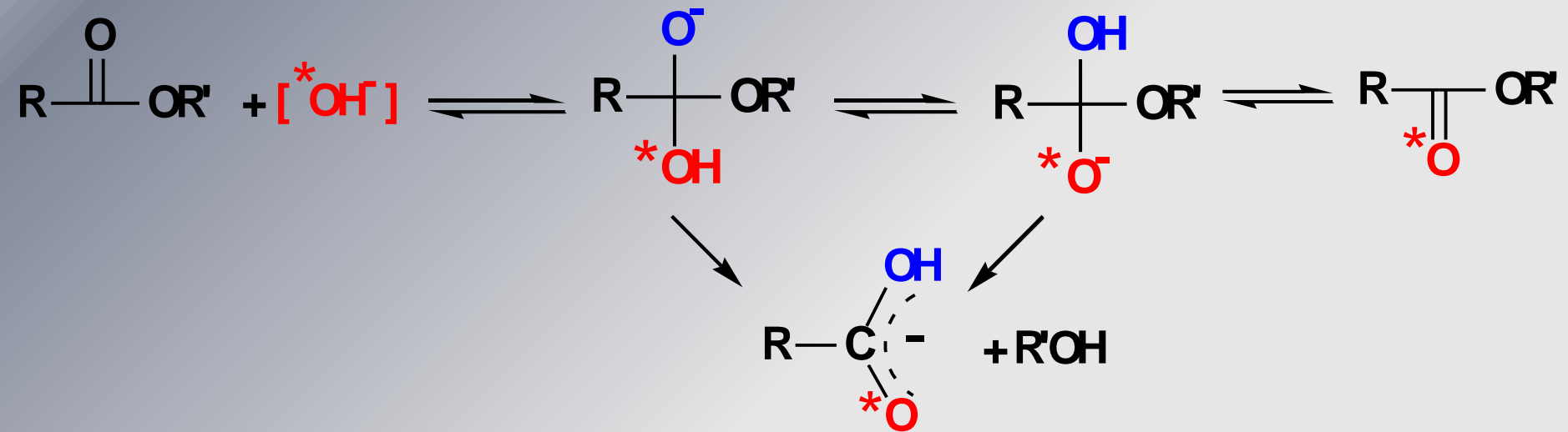


فقط یک اوربیتال جفت تنها  
در آرایش هم سطح و ناهمسو

برای اکسید کننده های دیگر مانند NBS و اوزون نیز همین روند وجود دارد.



هیدرولیز استرهای زنجیری که سرعت تعویض اکسیژن آن ها با سرعت هیدرولیزشان قابل رقابت است

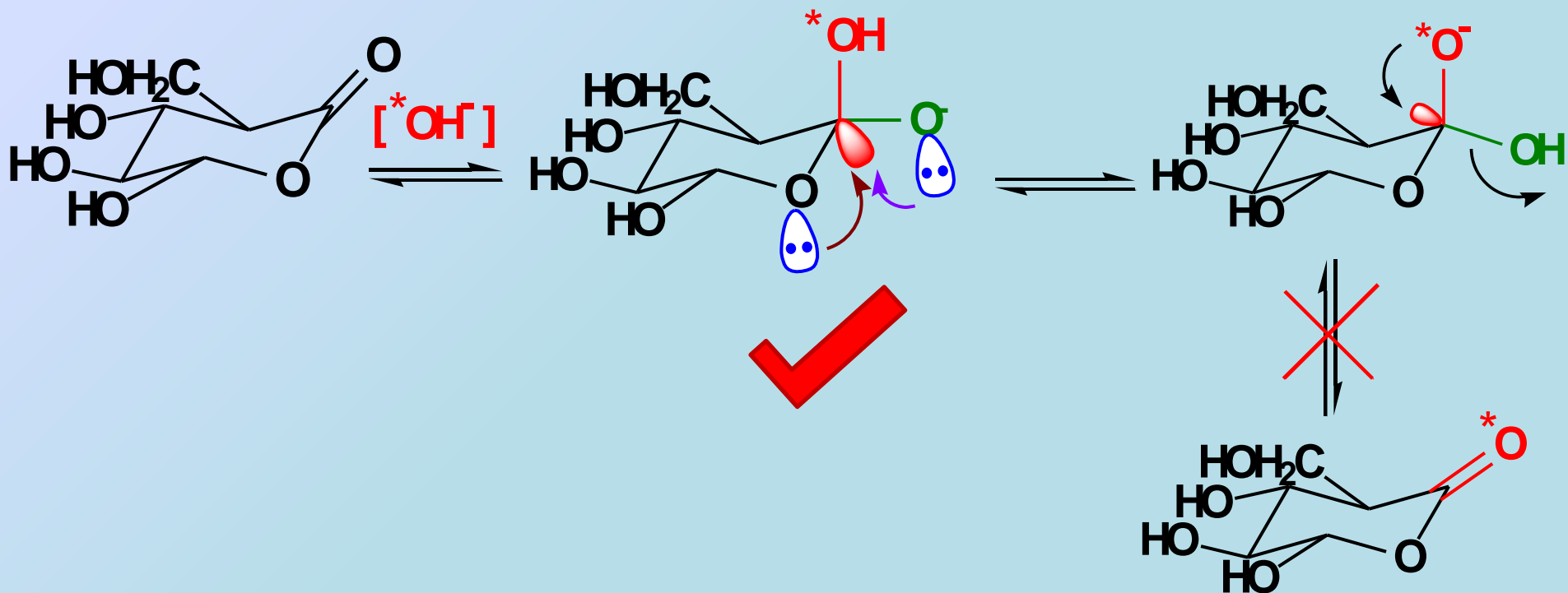


نکته: سرعت هیدرولیز با سرعت تعویض اکسیژن برابر است.

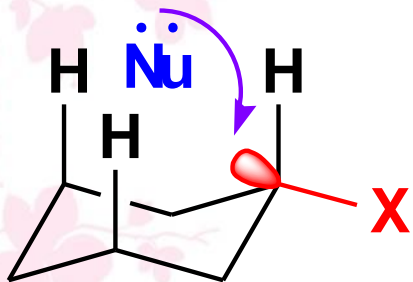
نکته: برخلاف استرهای غیر حلقوی، گلوکولاکتون تعویض اکسیژن را انجام نمی دهد.

به دلیل اینکه حدواسط چهاروجهی به صورت انتخابی تشکیل و شکسته می شود، چون اثر آنومریک

ترجیح می دهد اکسیژن محوری که خود وارد شده است خارج شود

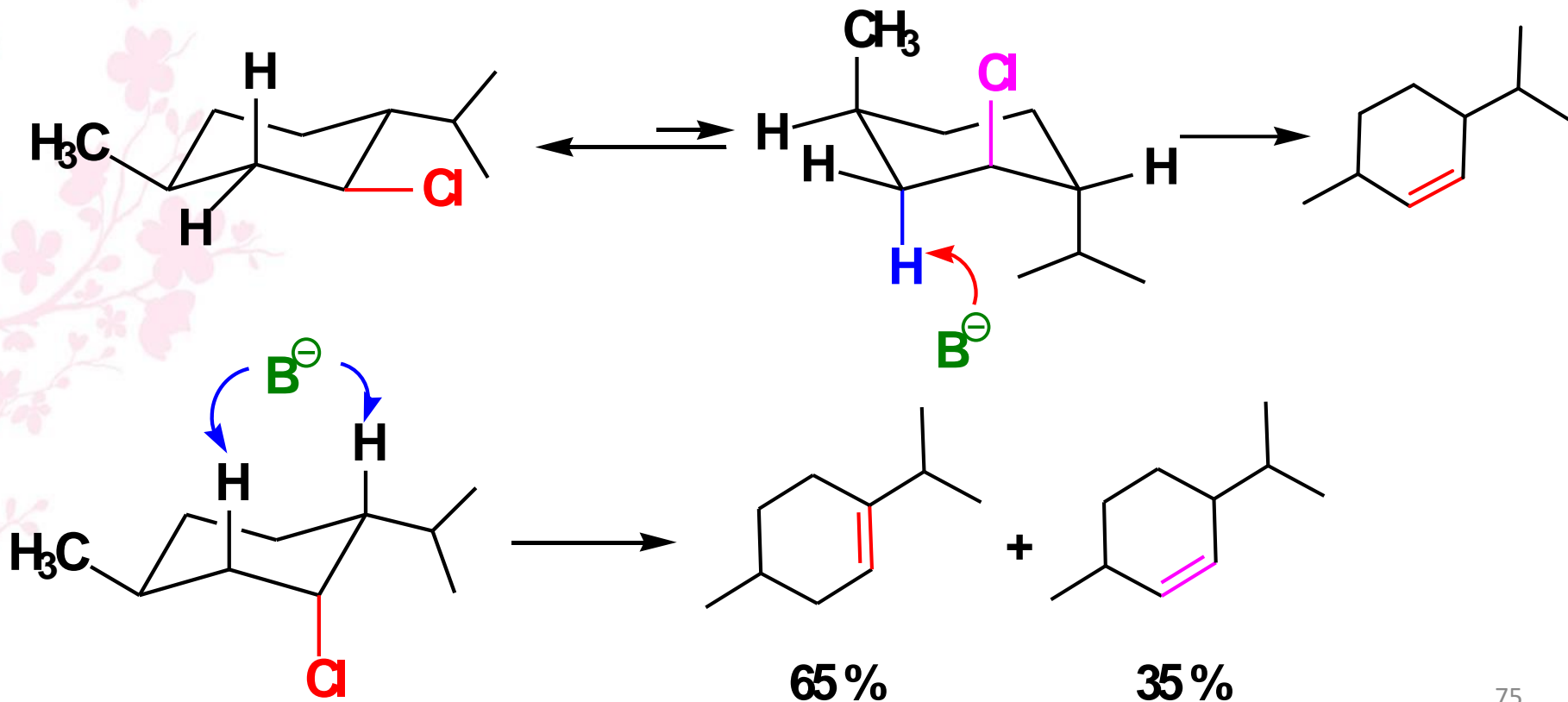


چرا هالو سیکلوهگزان ها واکنش  $S_N2$  را نسبت به واکنش حذفی سخت تر انجام میدهند؟

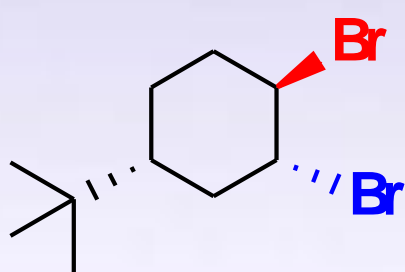


علت برتری صورتبندی استوایی است که برای واکنش غیرفعال می باشد در حالت گذار هیدروژن های محوری درگیر باعث افزایش حالت پوشیده می شوند که در این حالت پایه وجود ندارد.

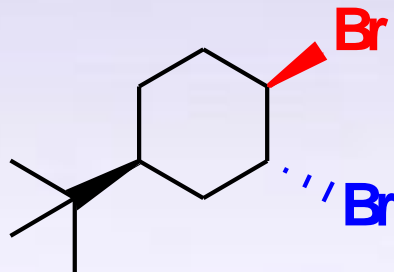
چرا نئومنتیل کلرید حذف  $E2$  را سریعتر انجام می دهد در صورتیکه متیل کلرید این حذف را آهسته تر انجام میدهند؟



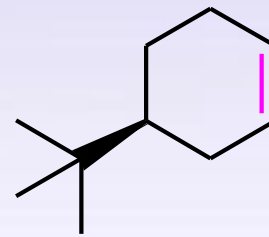
کدام یک از دی بومید های ۱ و ۲ در واکنش برم زدایی با یون یدید (حذف E2) به سهولت الفین ۳ را ایجاد می کند. علت را توضیح دهید.



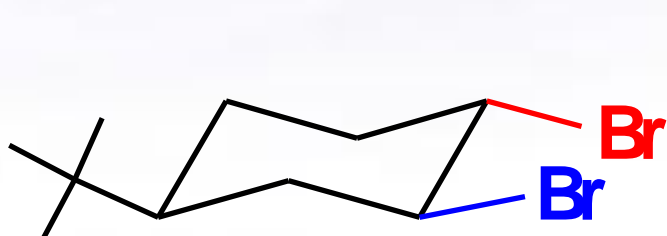
(1)



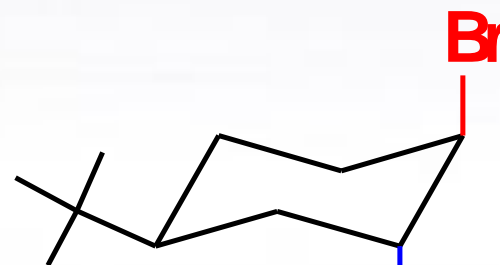
(2)



(3)



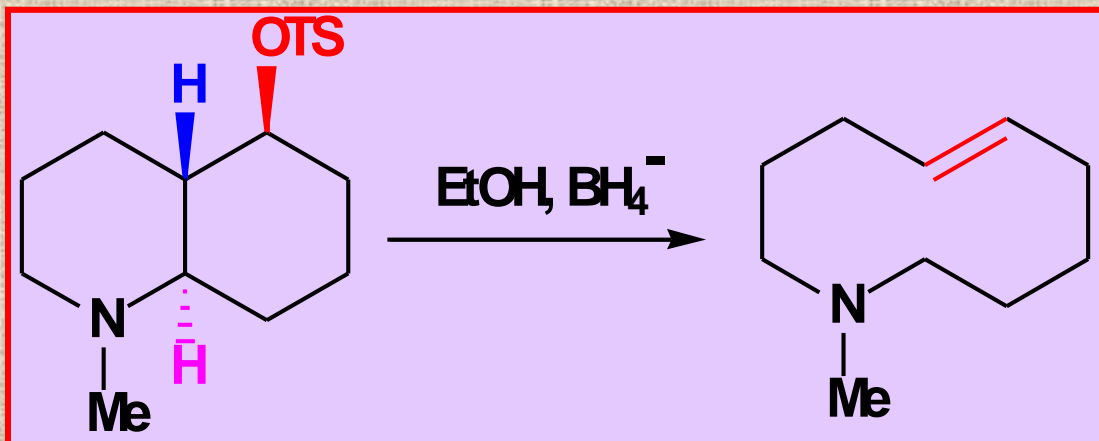
(1)



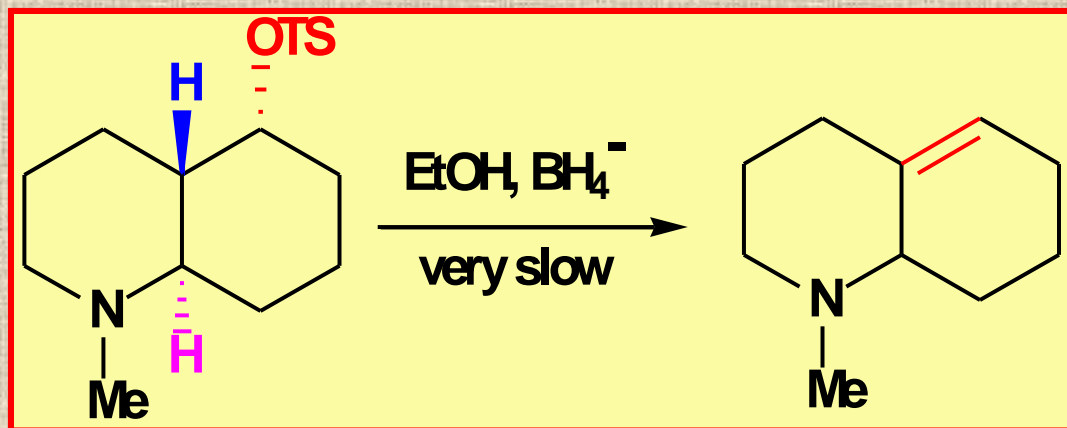
(2)

تنها (۲) می تواند حذف را انجام دهد.

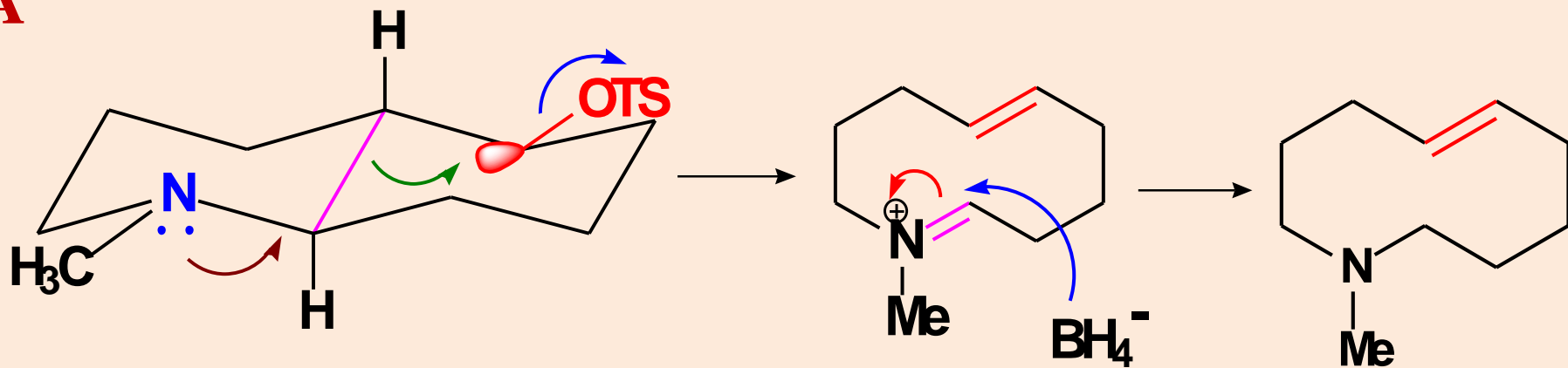
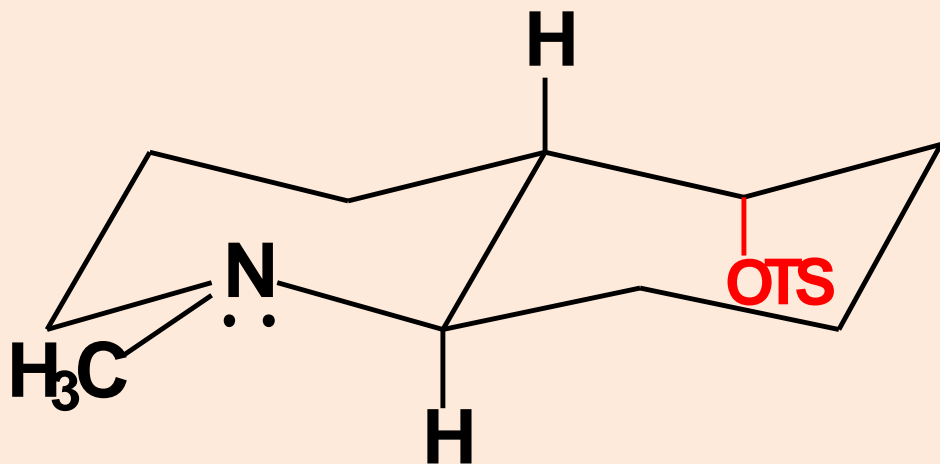
واکنش متناقض زیر را تحت شرایط یکسان توجیه کنید.



A

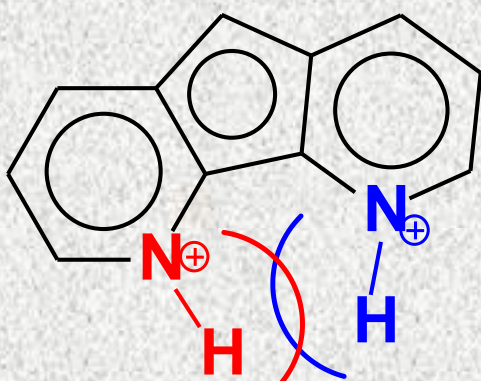


B

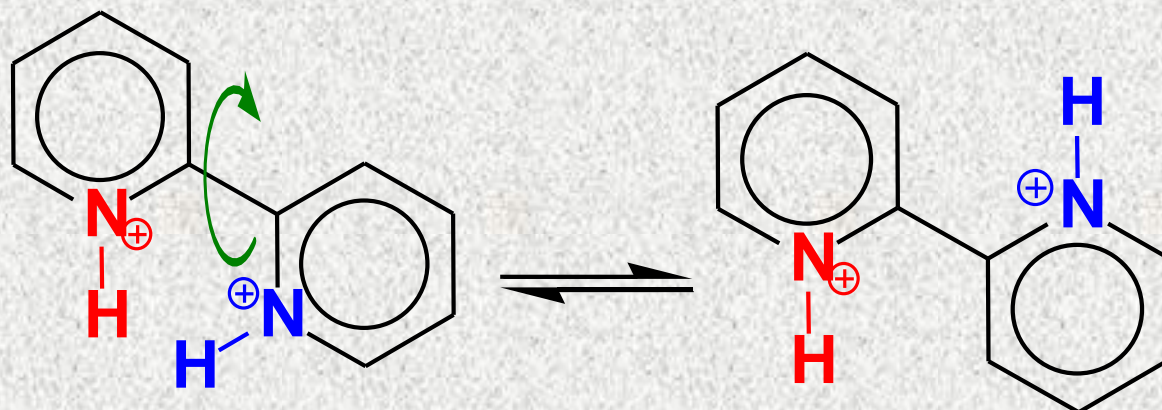
**A****B**

واکنش E2 انجام می دهد.

۱ و ۱۰ فنانترولین- $2H^+$  ساختار (۱) در حلال  $H_2SO_4$  دارای  $k_a$  حدود ۳۶ است برای ۲ و ۳-دی پیریدین- $2H^+$ ،  $k_a$  حدود ۳/۲ است. این اختلاف ۱۱ برابری به چه دلیل است؟















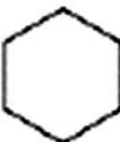
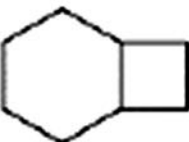

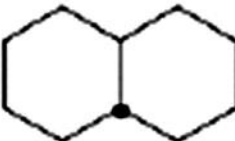


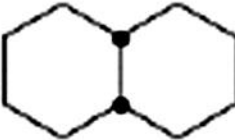




(1)



(2)

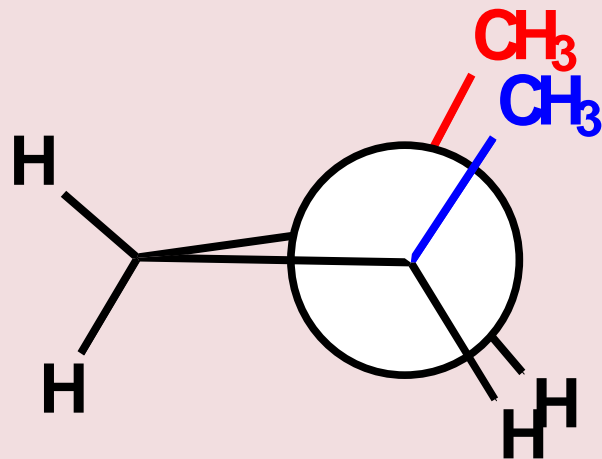
- ۱- به دلیل صلب بودن سیستم در فنانترولین دافعه فضایی بین دو هیدروژن خیلی زیاد است (در ترکیب (۱) لذا پروتون به راحتی از سیستم جدا می شود.
- ۲- پروتون زدایی مولکول فنانترولین باعث پیوند هیدروژنی می شود که خیلی قویتر از پیوند هیدروژنی ۲ است، چون فاصله در مولکول ۲ بیشتر است.
- ۳- بار مثبت در مولکول ۱ می تواند در سیستم غیر مستقر شود و حلال پوشی خوب صورت بگیرد.

انرژی کششی در  
برخی ترکیبات حلقوی  
(kcal/mol)

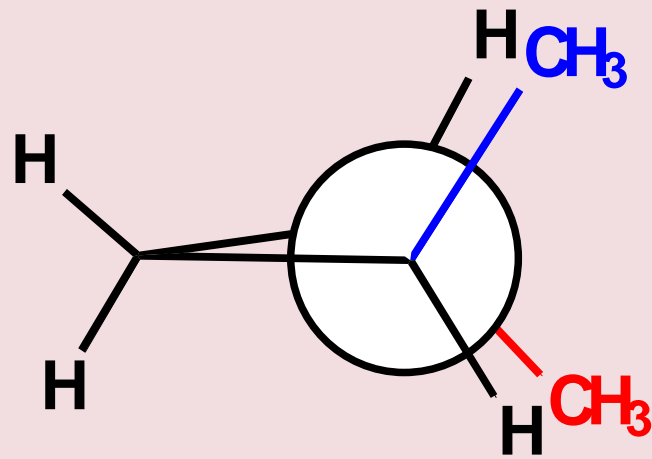
	27.5		63.2		68
	55.2		63.9		98
	26.5		54.9		37
	6.2		31.0		104
	0.0		25.6		7.4
	-1.9		15.8		89
	1.2		9.4		67 <sup>c</sup>
	154.7		96 <sup>b</sup>		



کدام ایزومر ناپایدارتر است، توضیح دهید چرا؟

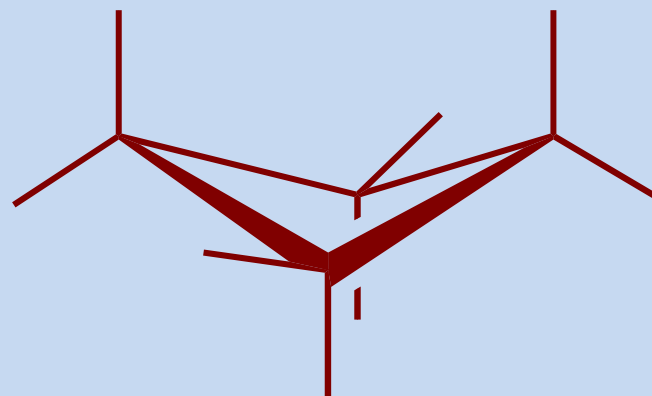
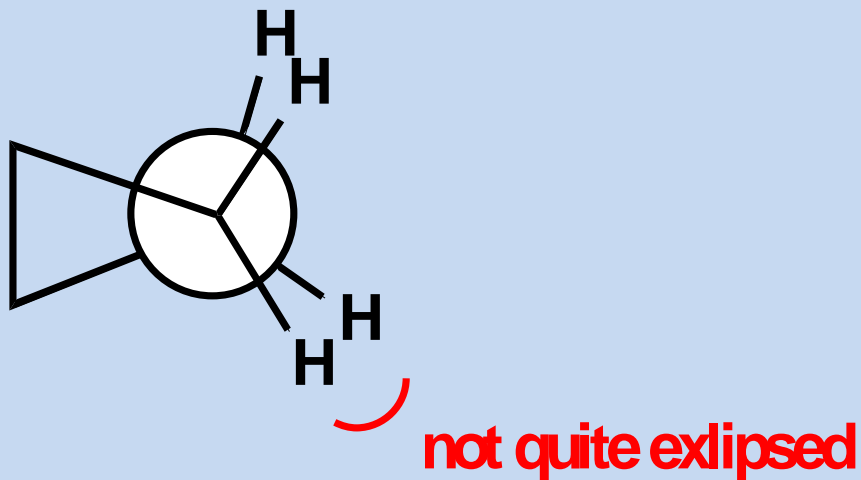


cis



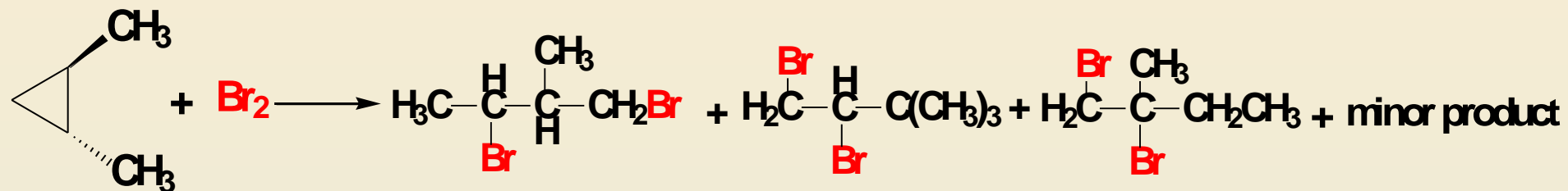
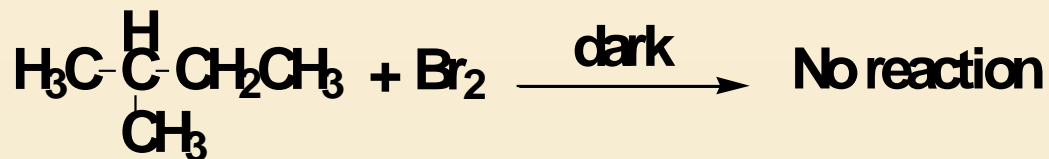
trans

در سیکلوتان امکان انحراف و کاهش یا افزایش زوایا ممکن است.

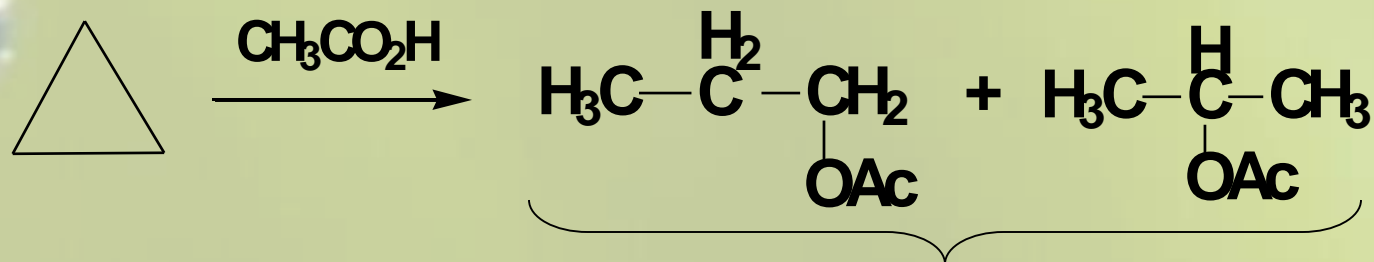


رهایی از فشار پیچشی ناپایداری حاصل از انحراف زاویه را جبران می کند.

دلیل اینکه سیکلو پروپان برخلاف هومولوگ های سیر شده خویش با برم در تاریکی واکنش می دهد.



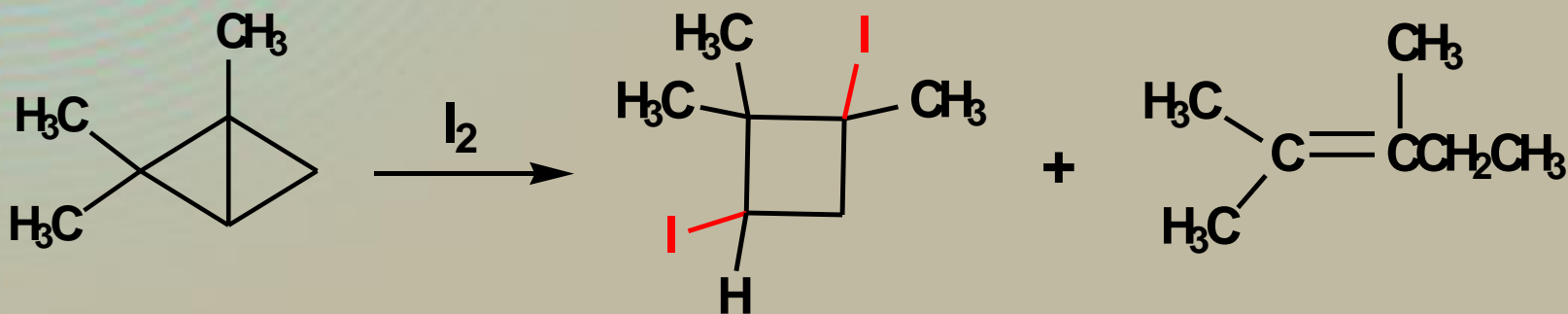
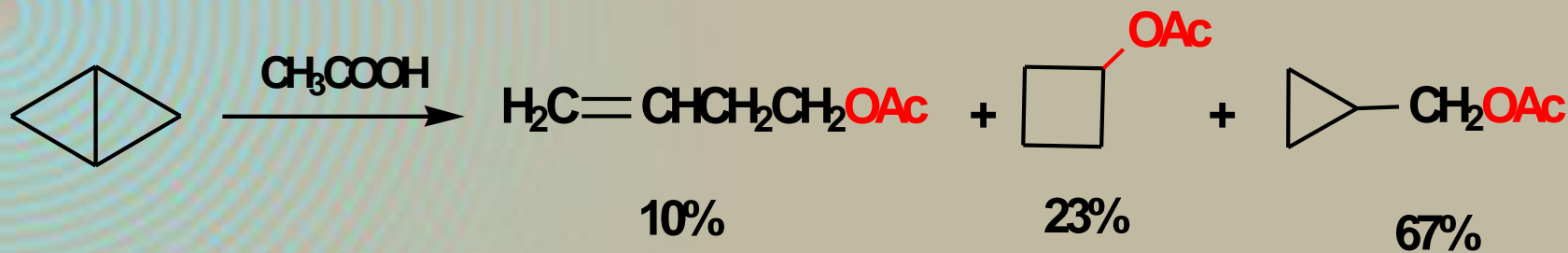
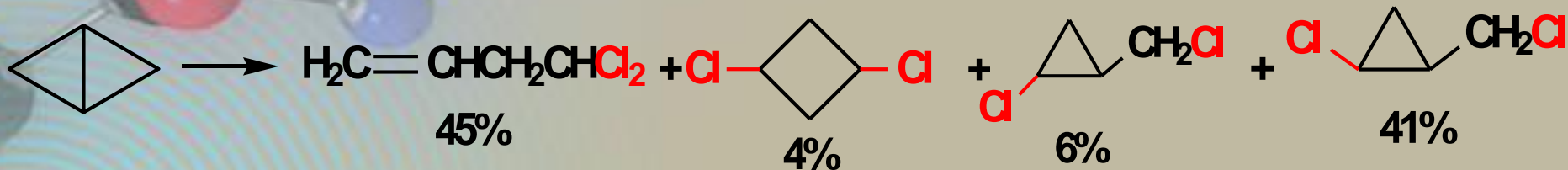
باز شدن حلقه در سیکلوپروپان به گونه ایست که نوکلئوفیل به کربنی که استخلاف کمتری دارند حمله می کند و الکتروفیل و پروتون به کربنی که توانایی پایدار کردن بار مثبت دارد حمله می کنند.



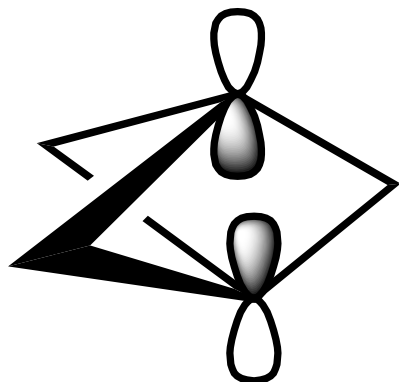
Solvolysis products

Products			
Substituents	Relative rate	Acetate	Alkene
None	1	100	0
1-Methyl	91	67	33
1,1-Dimethyl	639	10	96
1,1,2-Trimethyl	668	25	75
1,1,2,2-Tetramethyl	2135	15	85

مثلا در بی سیکلوبوتان [۰،۱،۱] به دلیل فشار زاویه ای بالا پایداری بسیار کم بوده و در عوض فعالیت خیلی زیاد است پیوند مرکزی p کامل است به همین دلیل این ترکیب و مشتقات آن باز شدن حلقه را به سهولت انجام می دهند. در حضور هالوژن ها، اسیدهای ضعیف و بسیاری از معرف های دیگر باز شدن حلقه به سادگی اتفاق می افتد، شکستن حلقه هم از طریق پیوند مرکزی اتفاق می افتد و هم از طریق پیوندهای دیگر.



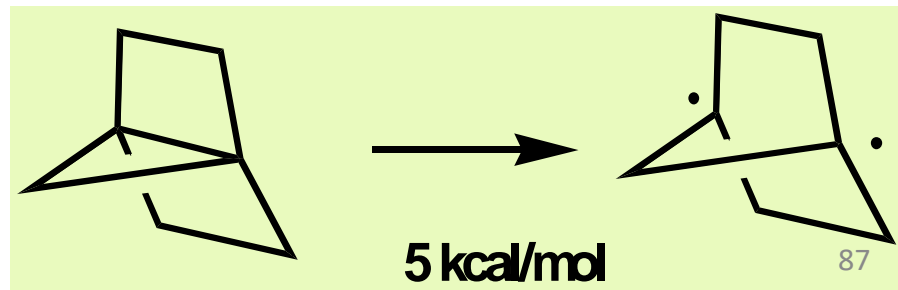
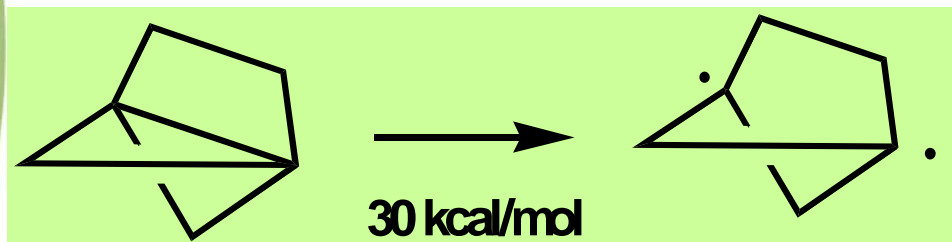
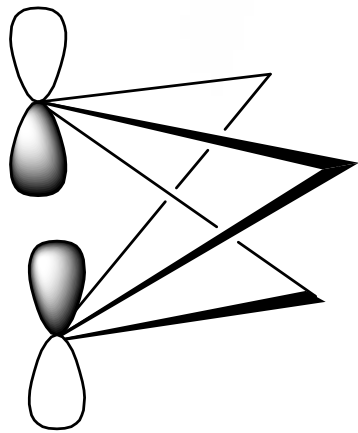
## ترکیبات پروانه ای Propellanes



در این ترکیبات هم به دلیل انحراف زاویه پیوندی فعالیت زیاد است، هر چه تعداد کربن های پل کمتر باشد مولکول فعال تر است .  
به عنوان مثال propellane [2,2,1] در آرگون جامد در ۴۵ درجه کلوین جداسازی شده است و در درجه حرارت بالاتر تجزیه می شود.  
روند کاهش پایداری که با افزایش کشش با رسیدن به [1,1,1] پروپلان به شدت معکوس می شود. مشاهده شده که این ترکیب خیلی آهسته تر از پروپلان [2,2,1] تجزیه می گردد.

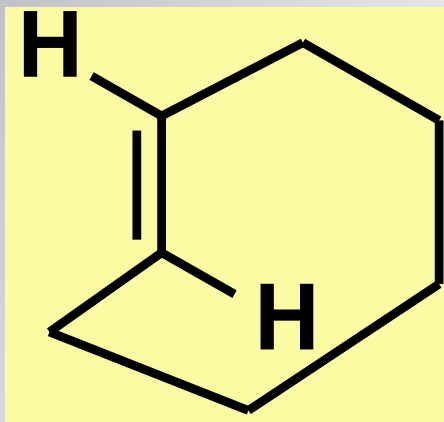
یک عامل اصلی در تعیین پایداری، قدرت پیوند مرکزی در برابر گسستگی همولتیک است که مسیری برای تجزیه مولکول فراهم می آورد. این انرژی به شدت از اختلاف میان انرژی کششی واکنش دهنده و انرژی کششی دی رادیکال ها تاثیر می پذیرد.

پروپلان [1,1,1] دی رادیکال از ناپایداری خیلی زیادی برخوردار است و فشار همچنان باقی است به همین دلیل پروپلان [1,1,1] دارای شکل غیر معمول است و هر سه کربن پای پل در یک طرف می باشند.



سیکلو آلکن ها از انرژی فشار بالایی برخوردار هستند در هنگامی که هندسه مولکول و شکل مولکول اجازه نمی دهد که همه پیوند های دو کربن  $sp^2$  هم صفحه و در یک صفحه باشند.

در ترانس سیکلوهپتان که تنها ۵ گروه متیلن برای تشکیل پل میان دو اتم پیوند دوگانه دارد دارای فشار زیاد و فعالیت زیاد می باشد. به همین دلیل جداسازی ترانس-سیکلوهپتان تا حالا ممکن نشده است ولی شواهدی بر به دام انداختن این ترکیب توسط آزمایش گزارش شده است.



این ترکیب را به صورت *in-situ* ساخته و با یک اندوست قوی به دام انداخته که محصول حکایت از سیکلوهپتن ترانس داد.

طول عمر ترانس سیکلوهپتن در پنتان در حد چند دقیقه در صفر درجه سانتیگراد است.



ترانس سیکلوهگزن گرچه به عنوان واسطه ای واکنش پذیر پذیرفته شده است، وجود آن به طور مستقیم مشاهده نشده است. این ایزومر به اندازه ۵۶ کیلوکالری بر مول از سیس ناپایدارتر است و انرژی اکتیواسیون برای تبدیل به سیس ۱۵ کیلوکالری است.

$\Delta H^\circ$ (trans $\rightleftharpoons$ cis) Kcal/mol	
Cycloheptene	-20.3
Cyclooctene	-9.7
Cyclononene	-2.8
Cyclodecene	-3.5
Cycloundecene	+0.1
Cyclododecene	+0.4

### Scheme 3.3. Bridgehead Alkenes<sup>a</sup>

Bicyclo[3.3.1]non-1-ene<sup>b,c</sup>



(24)

Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-ene<sup>c,d</sup>



(25)

Bicyclo[4.2.1]non-1(2)-ene<sup>c,d</sup>



(30)

Bicyclo[3.2.1]oct-1-ene<sup>e</sup>



(37)

Bicyclo[3.2.2]non-1-ene<sup>f</sup>



(34)

Bicyclo[3.2.2]non-1(7)-ene<sup>f</sup>



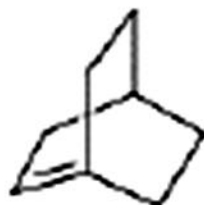
(36)

Adamantene<sup>g</sup>



(37)

Bicyclo[2.2.2]oct-1-ene<sup>h</sup>



(38)

انرژی ها کاهش  
محاسبه شده

بی سیکلیک ه  
برای اینکه در  
۸ کربن داشته  
شدن همه پیوند  
همین است. به  
العاده پایدار می

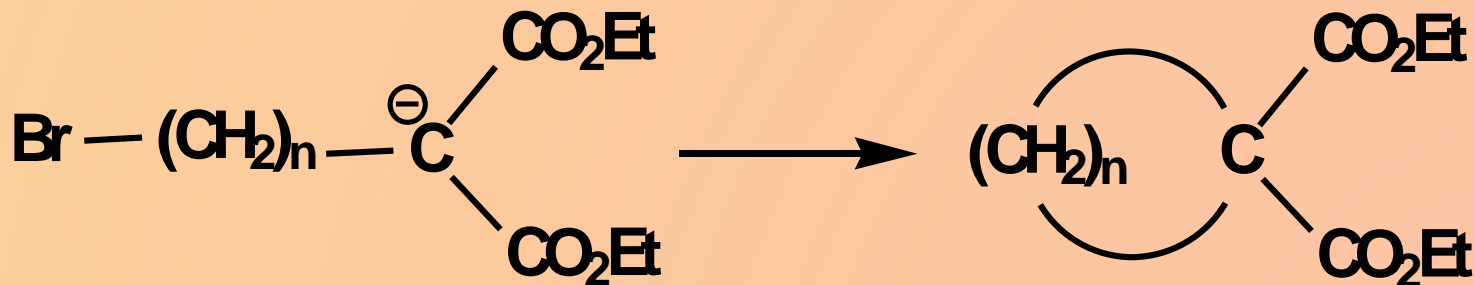
تی  
حه  
Be  
وق

## ارتباط بین اندازه حلقه و سهولت تشکیل

اگرچه در مواردی نظم و ترتیب تشکیل حلقه متفاوت است ولی در اکثر اوقات به این صورت است:



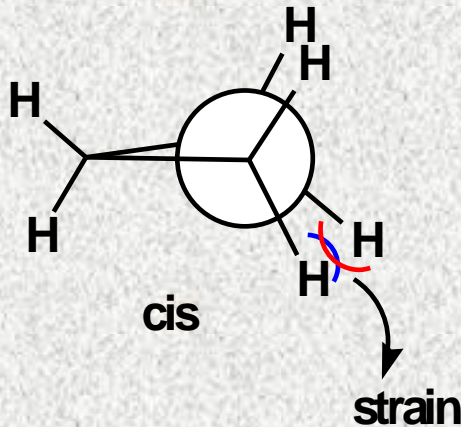
در واکنش حلقه بندی  $\omega$ -بروموآلکیل مالونات سرعت حلقه ۵ تایی  $6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  و برای حلقه ۱۰ تایی  $1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  سرعت می باشد.



## تشریح بسته شدن حلقه از نظر بحث انرژی اکتیواسیون و آنتروپی اکتیواسیون

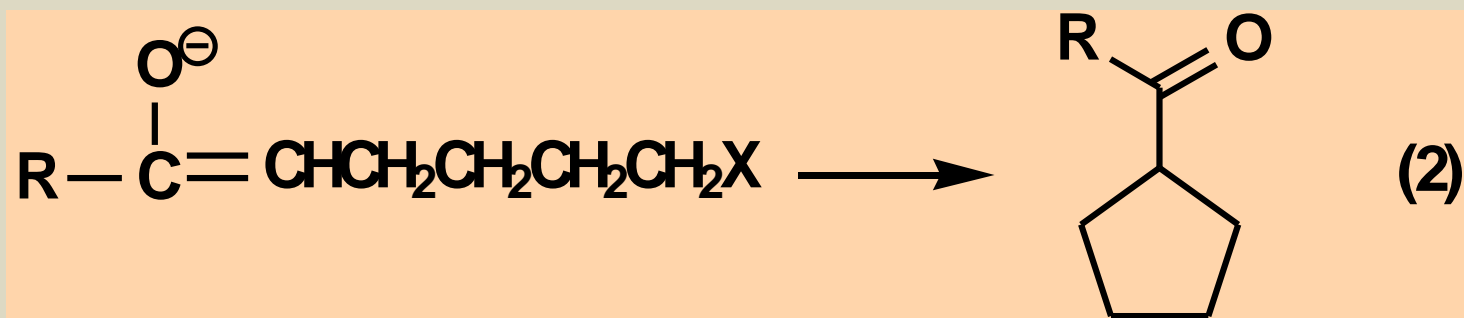
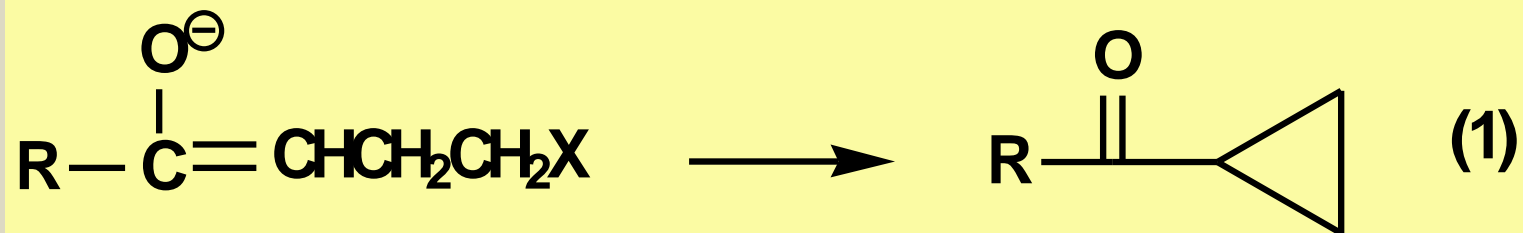
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$$

برای حلقه های سه تایی و چهارتایی  $\Delta H^\ddagger$  خیلی بیشتر از برای حلقه پنج تایی و شش تایی است. برای حلقه سه تایی  $\Delta S^\ddagger$  کمترین مقدار منفی را دارد و بزرگی آن با مقدار مربوط به حلقه های چهار و پنج و شش عضوی قابل مقایسه است که از آن به بعد، با افزایش اندازه حلقه به بیش از هفت، منفی تر می شود.



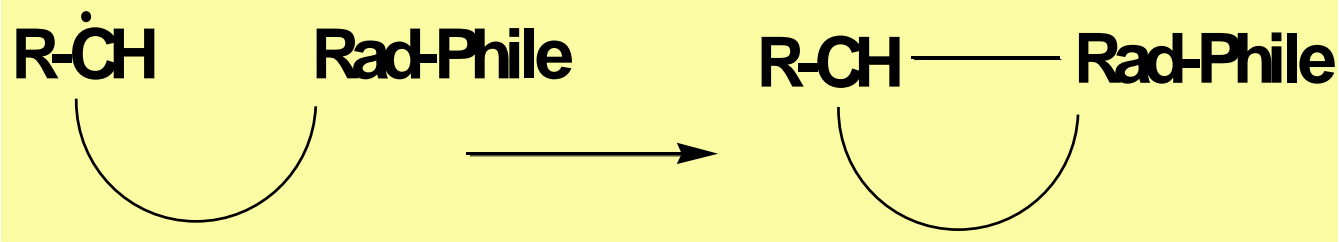
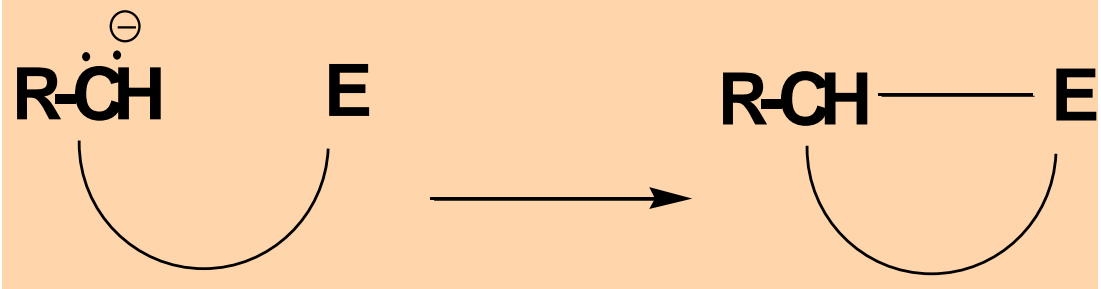
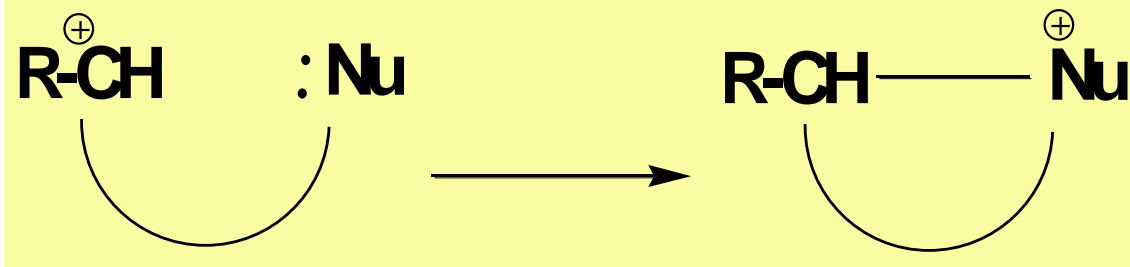
منشا  $\Delta H^\ddagger$  این است که برای حلقه های سه تایی هنگام تشکیل فشار افزایش می یابد.

منشا  $\Delta S^\ddagger$  برای حلقه های سه تایی امکان رسیدن مرکز واکنش دهنده به یکدیگر مقدورتر است در صورتیکه حلقه های بزرگتر امکان سیمفوریا و در دسترس قرار گرفتن سخت است و از طرف دیگر سیستم های با حلقه های بزرگتر پس از بستن حلقه نظم بیشتری حاکم می شود و آنتروپی بیشتر کاهش می یابد.



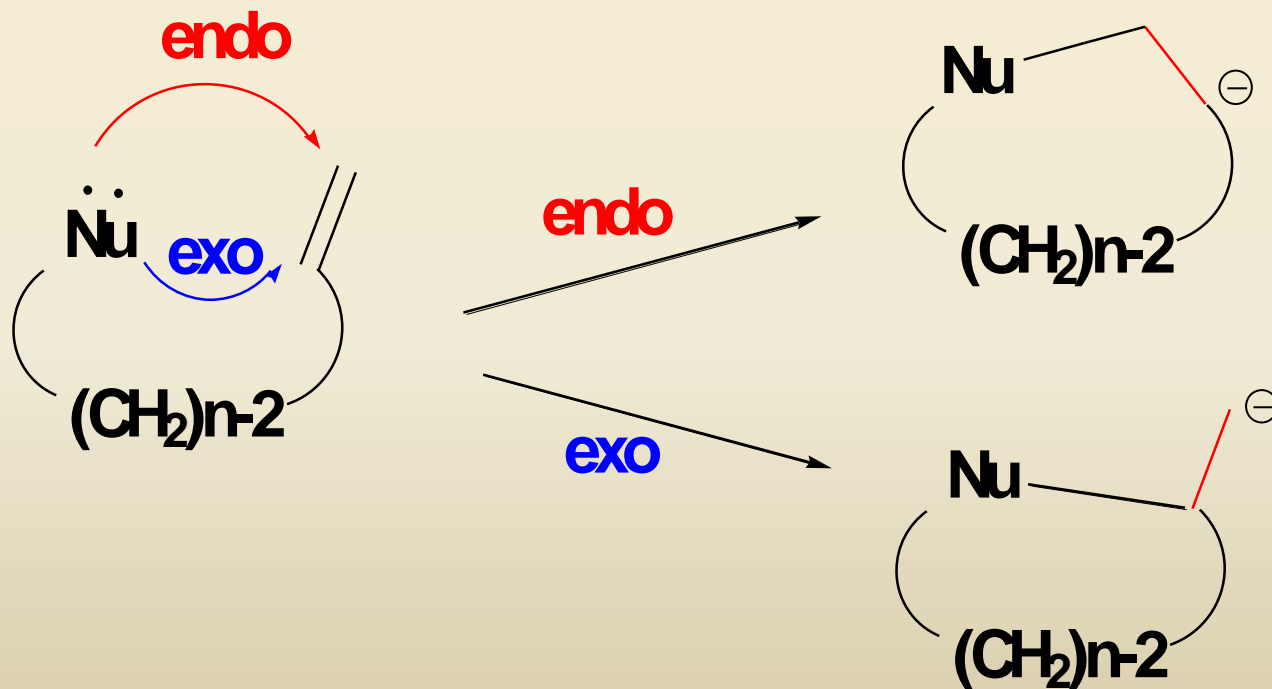
1 خیلی سریعتر از ۲ می باشد.

# واکنش های حلقه زایی از راه حدواسط های با انرژی بالا



بنابراین می توان فرایند تشکیل حلقه را بر اساس فاکتورهای زیر توضیح داد:

- (۱) تعداد اتم ها در حلقه جدید
- (۲) هیبریداسیون مرکز واکنش **digonal, trigonal, tetrahedral**
- (۳) آیا جریان الکترون در واکنش نسبت به حلقه تشکیل شده در جهت خارج است یا اینکه به سمت درون حلقه است؟

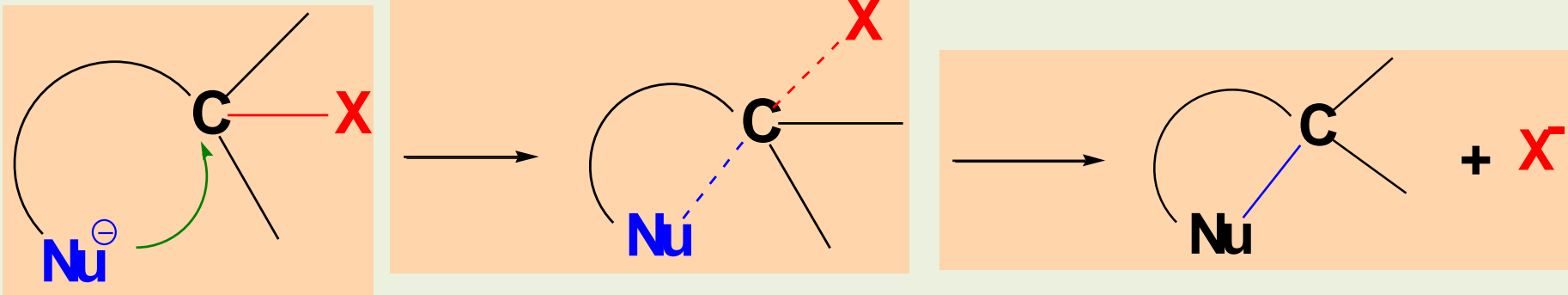


## طبقه بندی انواع حلقه بندی

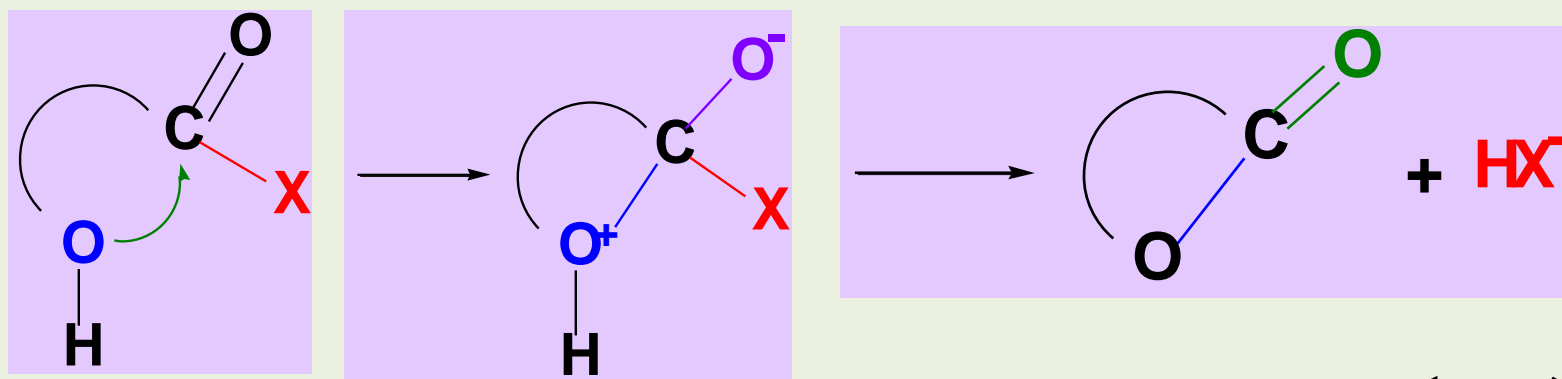
Ring size	Exo cyclic bonds			Endocyclic bonds	
	sp (dig)	sp <sup>2</sup> (trig)	sp <sup>3</sup> (tet)	sp (dig)	sp <sup>2</sup> (trig)
3	unfav	fav	fav	fav	unfav
4	unfav	fav	fav	fav	unfav
5	fav	fav	fav	fav	unfav
6	fav	fav	fav	fav	fav
7	fav	fav	fav	fav	fav

واکنش های نامناسب عملا غیر ممکن نیستند بلکه انجام آن ها و به دست آمدن حلقه بسیار مشکل است.

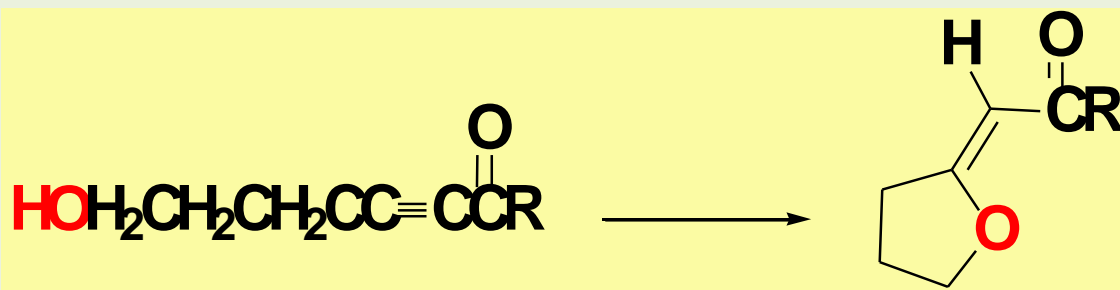




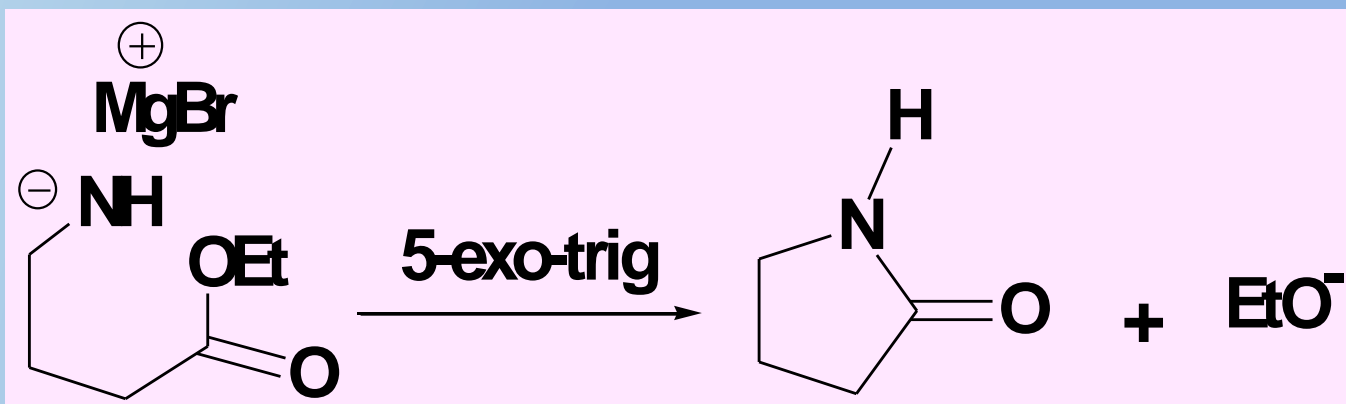
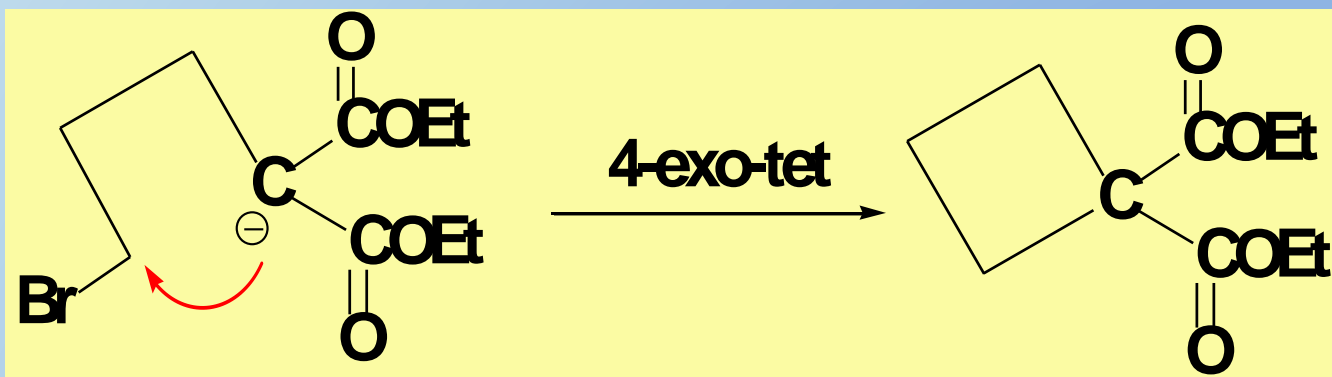
مثالی از یک فرایند اگزو-تریگ:

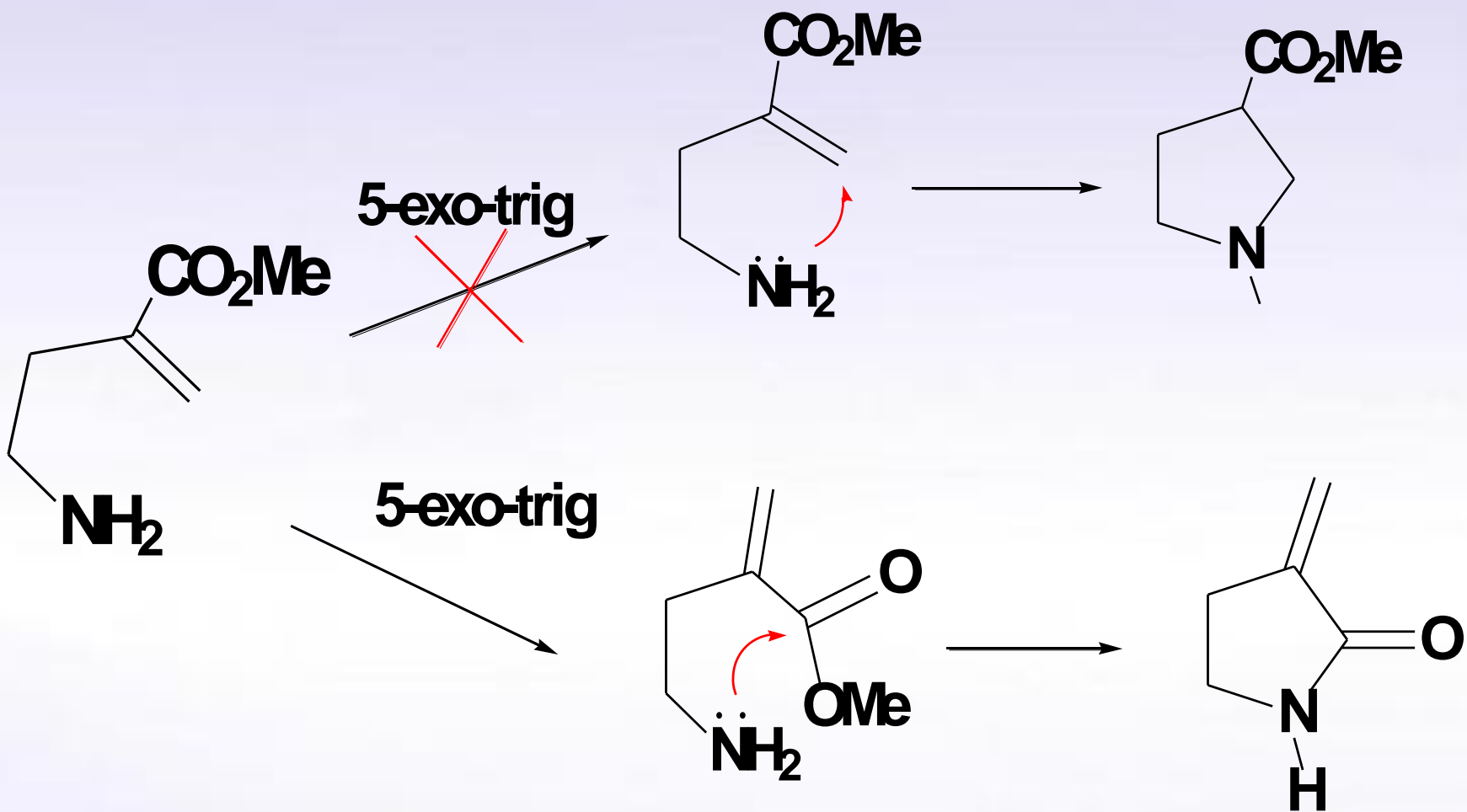


مثالی از یک فرایند اگزو-دیگ:

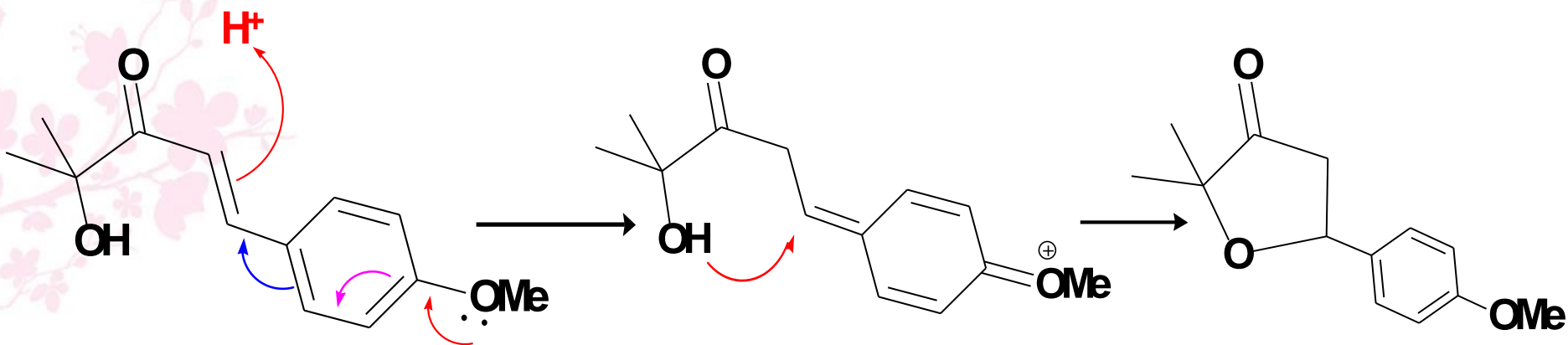
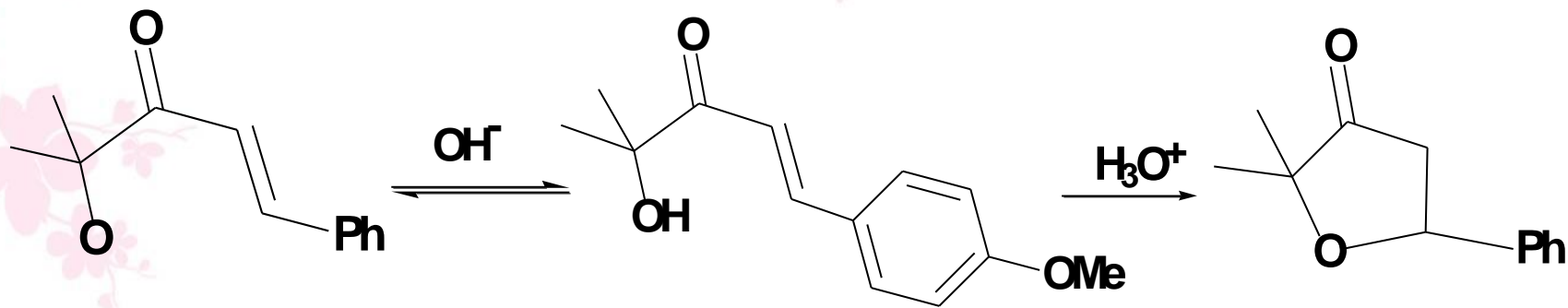


زاویه برای تشکیل پیوند در tetrahedral یعنی  $sp^3$  برابر  $109.5^\circ$  درجه می باشد.

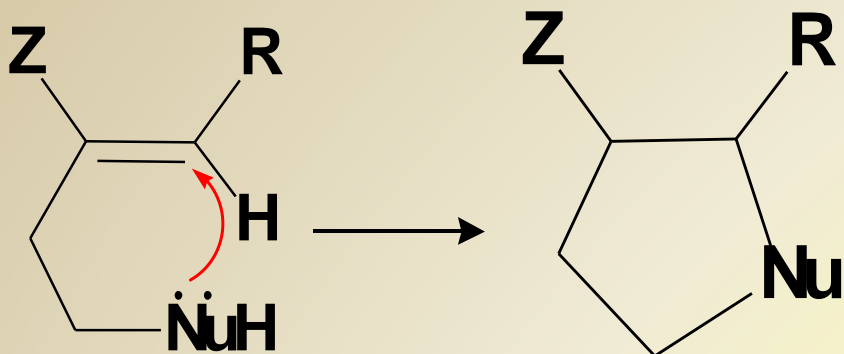




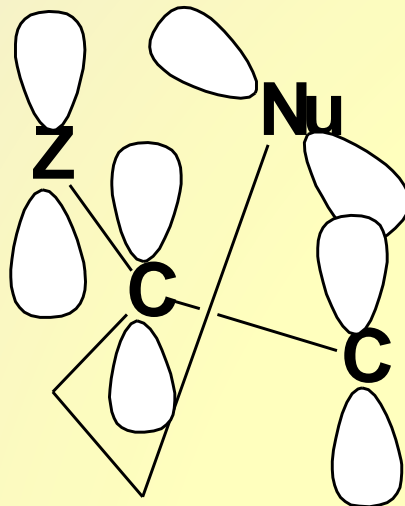
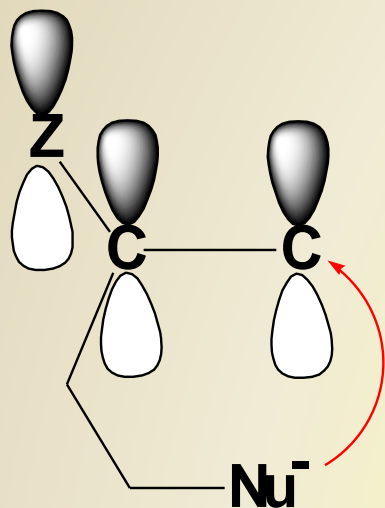
سوال: باتوجه به اینکه 5-endo-trig طبق قواعد بالدوین برای بسته شدن حلقه مناسب نیست توضیح دهید چرا واکنش مولکول زیر در محیط بازی انجام نمی شود ولی در محیط اسیدی انجام می شود.



## 5-endo-trig cyclization



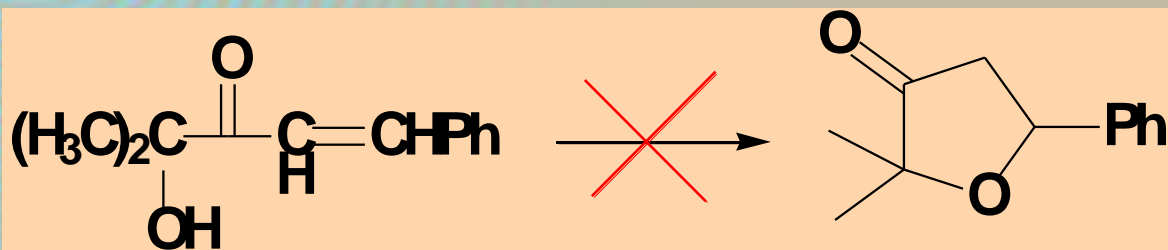
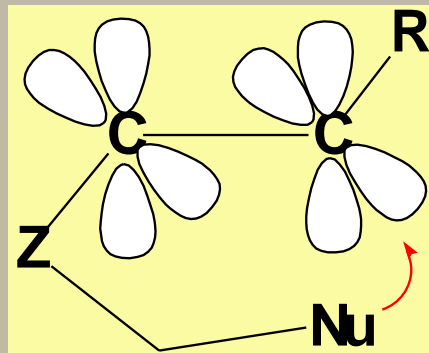
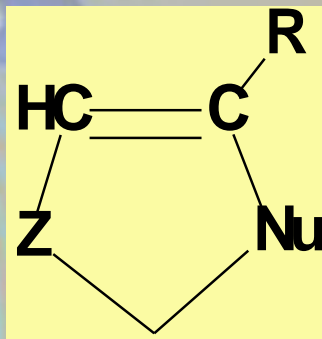
Z بایستی گروه الکترون کشنده باشد تا حلقه را پایدار کند.



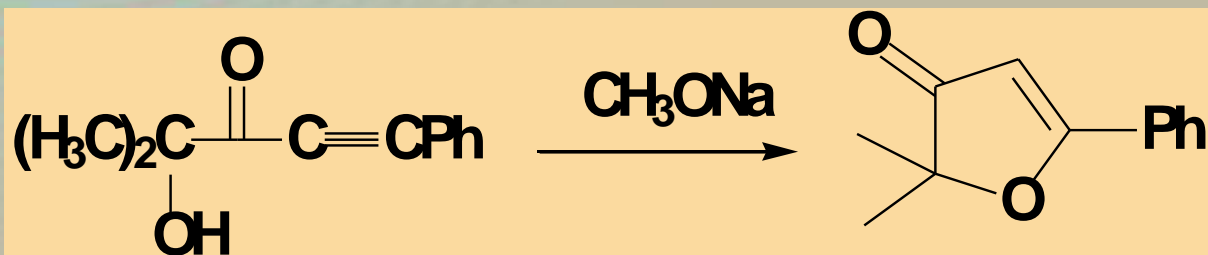
برای اینکه بتواند در  $\pi^*$  قرار دهد بایستی یک پیچیدگی عظیمی حاصل شود تا بتواند هندسه نرمال مولکول را برای تشکیل حلقه ۵ تایی مناسب نماید و نتیجه آن یک فشار زیادی وارد کند، به همین دلیل بسته شدن حلقه اینچنینی خیلی مناسب نیست.

## 5-endo-dig

بسته شدن حلقه به این صورت برخلاف 5-endo-trig به راحتی انجام می گیرد زیرا پیوند سه گانه دارای دو اوربیتال  $\pi$  عمود بر هم هست که در هر صورت  $\pi^*$  یکی از آنها هم جهت با نوکلئوفیل است.

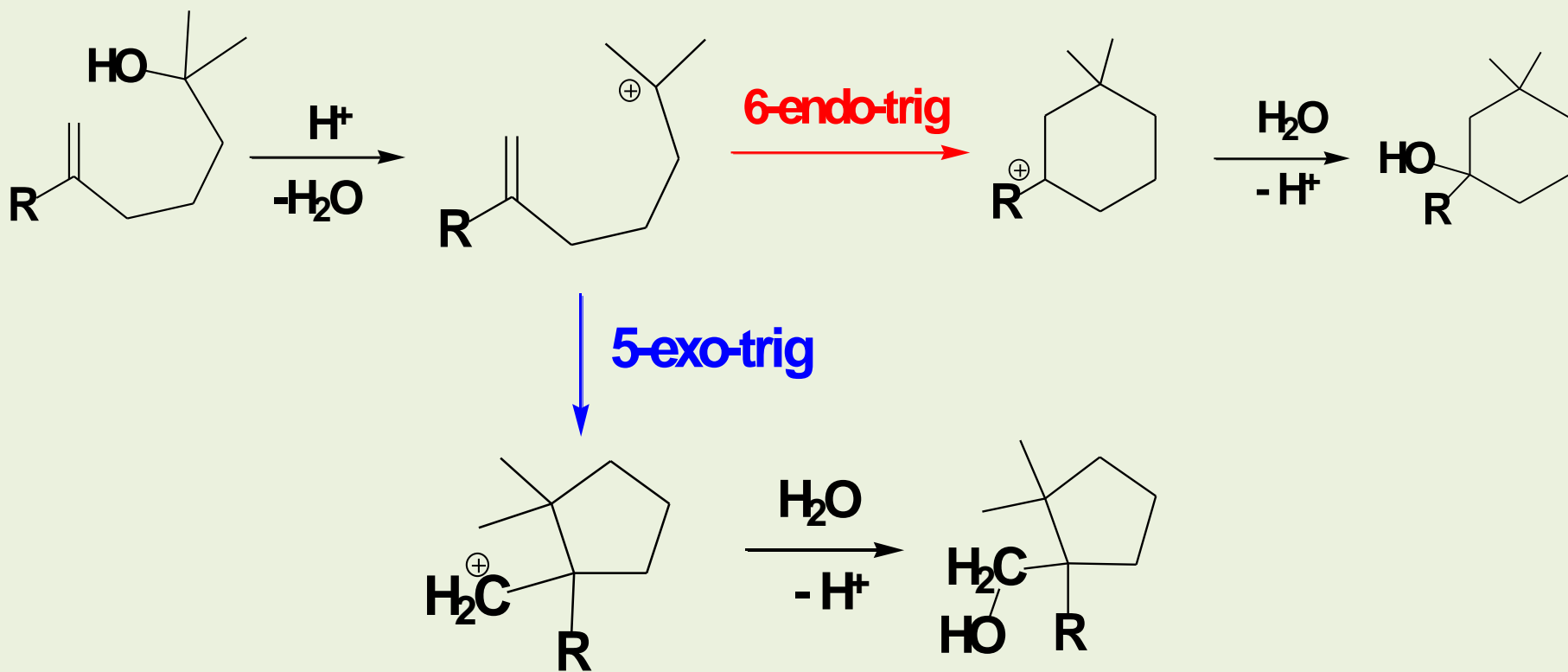


5-endo-trig نامناسب است.



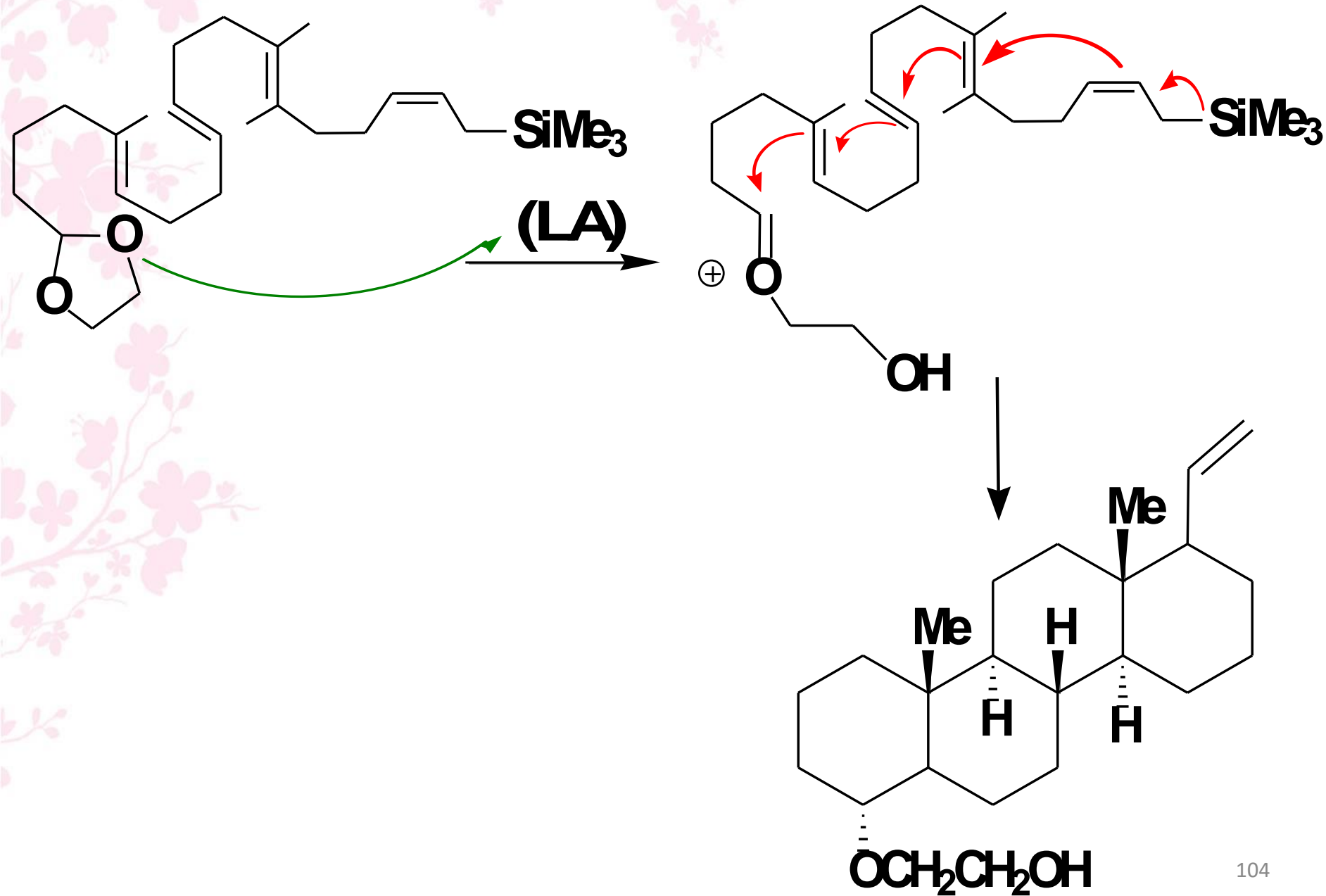
5-endo-dig مناسب است.

نکته: تقریباً همیشه محصول **exo** برتر است بنابراین در غیاب عوامل فضایی یا الکترونی **چنانچه** حدواسط **trig** حالت کربوکاتیونی باشد تشکیل حلقه شش تایی مناسب تر است



به دلیل اینکه کربوکاتیون نوع سوم از نوع اول پایدارتر است فرآیند 6-endo-trig بر مسیر 5-exo-trig برتری دارد.

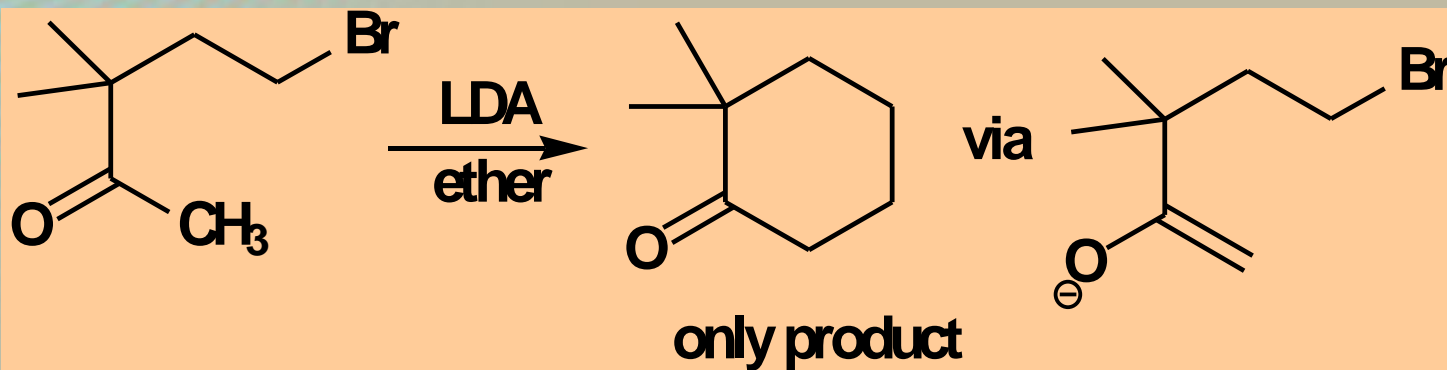
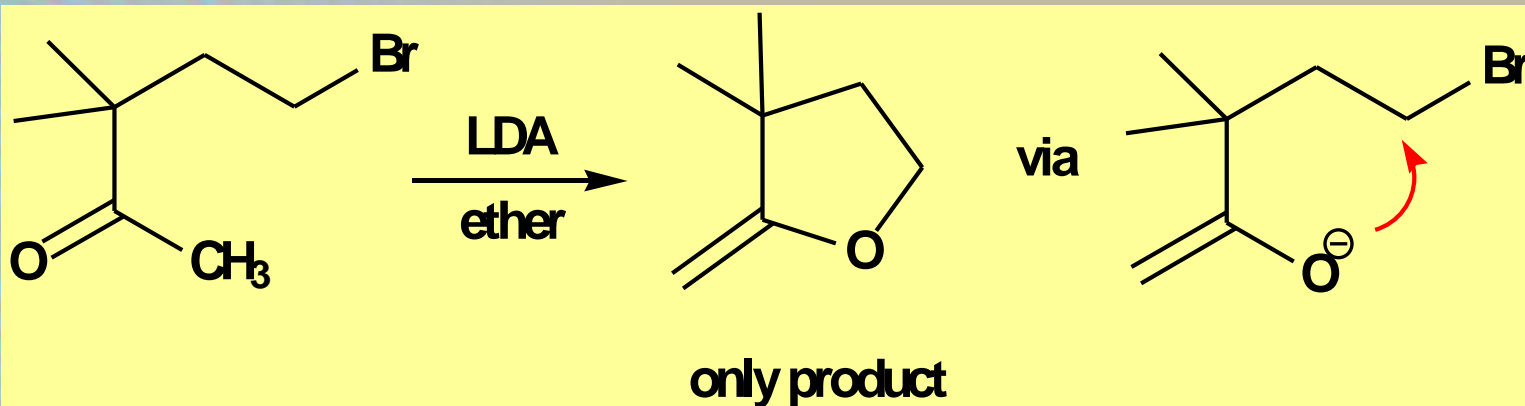
مثال ویژه برای حلقه سازی کاتیونی با کنترل شیمی فضایی بالا

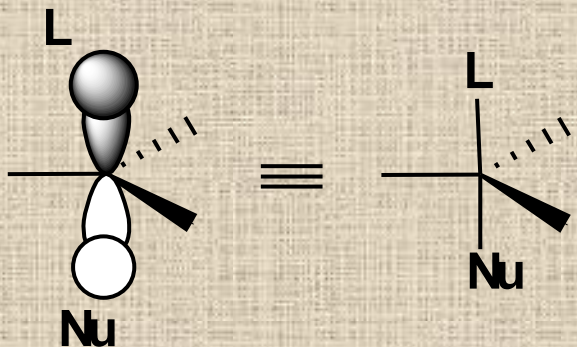




## اثرات فضالکترونی در شکل گیری حلقه

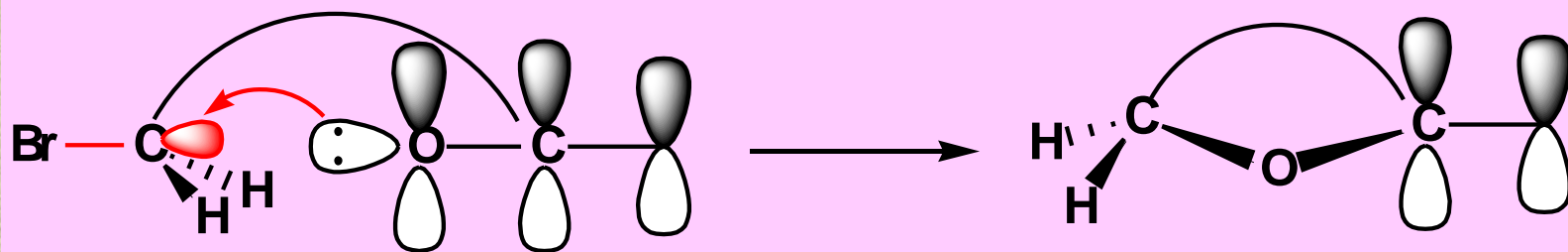
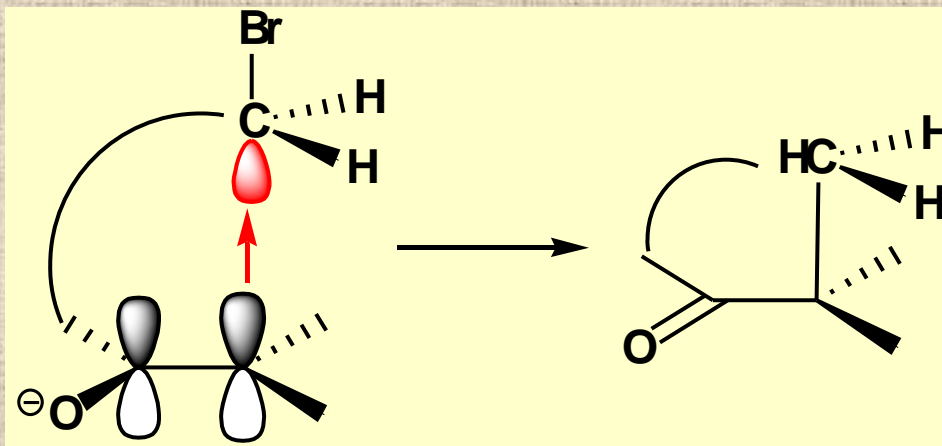
همانگونه که گفته شد آلکیلاسیون درون مولکولی انولات منجر به تشکیل محصولات حلقوی می شود. علاوه بر فاکتورهایی نظیر ماهیت گروه ترک کننده، حلال، اثرات فضالکترونی نیز می توانند نقش اساسی در تشکیل حلقه دارای اکسیژن باشد یا نباشد.

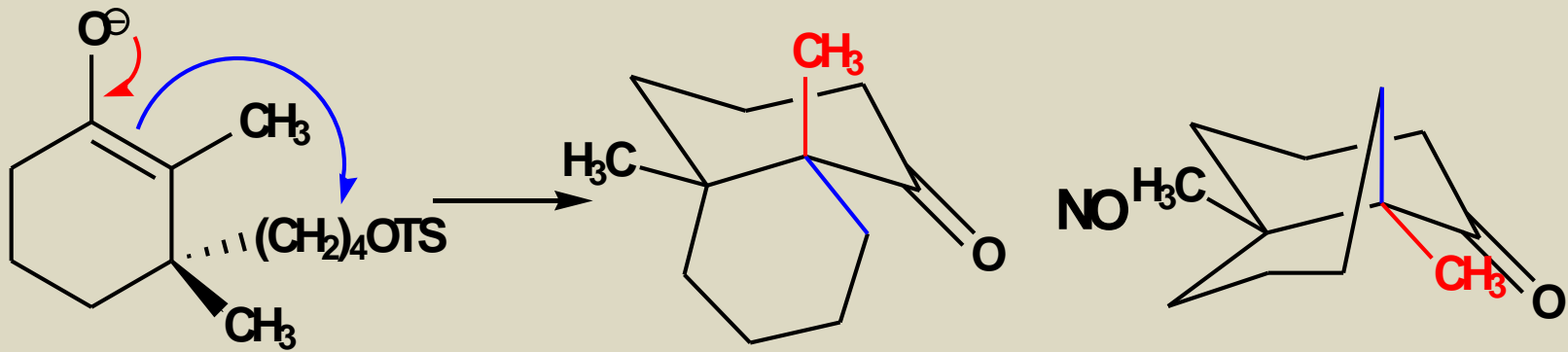




برای اینکه C-آکیلاسیون اتفاق بیافتد اوربیتال p در کربن گروه کربنیل در انولات بایستی بر اساس حدواسط ضروری برای انجام واکنش  $S_N2$  که خطی است به گونه ای آرایش یابد که دقیقاً با کربن حامل گروه ترک کننده و همچنین ترک کننده در یک خط در یک راستا منظم شده و قرار گیرند.

چنین حالتی برای زمانی که حلقه ۶ تایی می خواهد تشکیل شود ممکن است و منجر به حلقه سیکلوهگزانون می گردد و هنگامی که حلقه ای که می خواهد تشکیل شود پنج تایی باشد امکان هم صفحه شدن برای (ترک کننده-کربن-نوکلئوفیل) سه اتم درگیر در T.S وجود ندارد بنابراین O-آکیلاسیون سریعتر اتفاق می افتد زیرا در T.S زوج الکترون اکسیژن دارای فشار strain کمتری نسبت به T.S برای C-آکیلاسیون است.





Cis is only product

