



www.ketabfarsi.com

فتوشیمی و واکنشهای مولکولی

تألیف چارلز ایچ. دپویی / ارویل ال. چاپمن
ترجمه دکتر عیسی یاوری / دکتر منوچهر مامقانی

زمتان
سیراز
۷۲

فتوشیمی و واکنشهای مولکولی

تألیف

چارلز ایچ. دبویی / ارویل ال. چاپمن

ترجمه

دکتر عیسی یآوری / دکتر منوچهر مامقانی



فتوشیمی و واکنشهای مولکولی

Molecular Reactions and Photochemistry

تألیف چارلز ایچ. دبویی / Charles H. Depuy / ارویل ال. چاپمن / Orville L. Chapman

ترجمه دکتر عیسی یابوری / دکتر منوچهر مامقانی

ناشر: انتشارات دانشگاه گیلان و مؤسسه انتشارات فاطمی

چاپ اول: ۳۳۰۰ نسخه، دی‌ماه ۱۳۶۹

چاپ و صحافی: چاپخانه سترگ

فهرست

صفحه	
۶	پیشگفتار مترجمان
۷	۱ مقدمه
۷	۱-۱ انرژی گرمایی
۹	۱-۲ انرژی فعالسازی
۱۱	۱-۳ انرژی فتوشیمیایی
۱۲	۱-۴ چکیده
۱۲	۱-۵ مسائل
۱۵	۲ نوآوریها و حذفهای گرمایی
۱۵	۲-۱ مقدمه
۱۶	۲-۲ نوآرایی کوپ
۱۷	۲-۳ دی‌وینیل سیکلوپروپانها
۱۸	۲-۴ نوآراییهای هم-انرژی کوپ
۲۰	۲-۵ استریشیمی
۲۲	۲-۶ نوآرایی کلایزنی
۲۳	۲-۷ نوآرایی پاراکلایزنی
۲۵	۲-۸ سایر دیگر گونیه‌های نوآرایی کوپ
۲۶	۲-۹ واکنشهای حذفی حلقه‌ای
۲۶	۲-۱۰ پیرولیز استری
۲۸	۲-۱۱ واکنش «ان»
۲۹	۲-۱۲ پیرولیز الکل‌های هم‌آلیلی
۳۰	۲-۱۳ تعادل‌های کتون و انول اثر
۳۱	۲-۱۴ واکنش «ان» با گوگرد و نیتروژن
۳۲	۲-۱۵ سایر حذفهای پیرولیزی
۳۳	۲-۱۶ پیرولیزها لیدها
۳۴	۲-۱۷ مسائل
۳۶	مراجع
۳۷	۳ برانگیختگی فتوشیمیایی
۳۷	۳-۱ مقدمه
۳۷	۳-۲ جذب نور
۳۸	۳-۳ تکنیکهای تجربی
۴۰	۳-۴ انتقال‌های الکترون

۴۱	۳-۵ نمودهای زابلونسکی
۴۴	۳-۶ گذار بین سیستمی
۴۵	۳-۷ انتقال انرژی
۴۷	۳-۸ برانگیختگی از دیدگاه اوربیتال مولکولی
۵۱	۳-۹ ساختار هندسی ترازهای برانگیخته
۵۱	۳-۱۰ مسائل
۵۲	مراجع
۵۴	۴ مقدمه‌ای بر واکنشهای فتوشیمیایی
۵۳	۴-۱ مقدمه
۵۴	۴-۲ واکنشپذیری کتونهای برانگیخته الکترونی
۵۴	۴-۳ نمایش ترازهای برانگیخته کتونها
۵۵	۴-۴ برش-آلفا
۵۷	۴-۵ انتقال هیدروژن گاما
۵۸	۴-۶ کاهش نوری
۵۹	۴-۷ واکنش پاترنو-بوکی
۶۲	۴-۸ واکنشپذیری تراز π, π کتونهای برانگیخته
۶۳	۴-۹ فتوشیمی کتونهای سیر نشده - آلفا، بتا
۶۴	۴-۱۰ فتوشیمی اولفینها
۶۹	۴-۱۱ اولفینهای مزدوج
۷۳	۴-۱۲ فتوشیمی ترکیبات آروماتیک
۷۷	۴-۱۳ مسائل
۷۷	مراجع
۷۹	۵ مطالعه مکانیسم واکنشهای فتوشیمیایی
۷۹	۵-۱ مقدمه
۸۰	۵-۲ رصد یا مشاهده حد واسطها
۸۴	۵-۳ فتوشیمی در دمای پایین
۸۵	۵-۴ کارایی کوانتی
۸۶	۵-۵ حساس سازی
۸۸	۵-۶ خاموش سازی
۹۰	۵-۷ طیف بینی نشری
۹۲	۵-۸ مسائل
۹۲	مرجع

	۶	تقارن اوربیتال مولکولی و شیمی فضایی
۹۳		واکنشهای تک مولکولی هماهنگ
۹۳	۱-۶	مقدمه
۹۵	۲-۶	واکنشهای الکتروسیکلی
۹۵	۳-۶	شیمی فضایی واکنشهای الکتروسیکلی
۹۸	۴-۶	خواص تقارنی اوربیتالهای مولکولی
۱۰۱	۵-۶	کنترل تقارنی واکنشهای الکتروسیکلی
۱۰۹	۶-۶	واکنشهای زیگمانروپیک
۱۱۳	۷-۶	مثالهایی از شیمی فضایی واکنشهای زیگمانروپیک
۱۱۶	۸-۶	یک رهیافت کیفی دیگر اوربیتال مولکولی
۱۱۸	۹-۶	مسائل
۱۱۹		مراجع
۱۲۱		۷ حلقه‌زایی
۱۲۱	۱-۷	مقدمه
۱۲۱	۲-۷	طبقه‌بندی فرایندهای حلقه‌زایی
۱۲۵	۳-۷	تقارن اوربیتالی و حلقه‌زایی
۱۲۹	۴-۷	حلقه‌زایی هماهنگ در مقایسه با حلقه‌زایی ناهماهنگ
۱۳۱	۵-۷	حلقه‌زایی ۲+۲
۱۳۸	۶-۷	واکنشهای حلقه‌زایی ۴+۲
۱۳۸	۷-۷	دین به عنوان جزء تشکیل دهنده واکنش دیلز-آلدر
۱۴۰	۸-۷	واکنشپذیری دین دوست
۱۴۲	۹-۷	اثرهای جهنگیری در واکنشهای دیلز-آلدر
۱۴۲	۱۰-۷	کانالیز کردن واکنشهای دیلز-آلدر
۱۴۲	۱۱-۷	عکس واکنش دیلز-آلدر
۱۴۴	۱۲-۷	شیمی فضایی واکنش دیلز-آلدر
۱۴۷	۱۳-۷	افزایشهای ۱،۳-دو قطبی
۱۵۰	۱۴-۷	مسائل
۱۵۱		مراجع
۱۵۳		بیوست I مسائل بیشتر
۱۵۷		بیوست II نمونه‌ای از پرسشهای امتحان درس فتوشیمی

به نام خدا
پیشگفتار مترجمان

فتوشیمی آلی، طی سه دهه گذشته شکوفا شد و امروزه به صورت یکی از قلمروهای پویای شیمی درآمده است. این شاخه از شیمی آلی به سرعت در حال گسترش است و هر سال هزاران مقاله علمی و چندین کتاب در این زمینه منتشر می‌شود.

کتاب حاضر، «واکنشهای مولکولی و فتوشیمی»، را دو تن از پژوهشگران و استادان برجسته شیمی که در زمینه فتوشیمی آلی تألیفهای فراوانی دارند، برای افزایش دانش دانشجویان دوره کارشناسی شیمی درباره فتوشیمی آلی نوشته‌اند. این کتاب می‌تواند برای دانشجویان دوره کارشناسی ارشد شیمی، و تمامی کسانی که خواستار به دست آوردن دانش پایه در زمینه فتوشیمی آلی هستند، مفید باشد.

کتاب «واکنشهای مولکولی و فتوشیمی» شامل فصلهای مقدماتی درباره فرایندهای تحریک نوری و تفاوت واکنشهای نوری و گرمایی، نوآراییها و حذفهای گرمایی است. پس از آن، روشهای گوناگون تحریک فتوشیمیایی و تکنیکهای تجربی انجام پذیرفتن این واکنشها، مورد بحث قرار گرفته است.

مکانیزم واکنشهای نوری کتونها، اولفینها، ترکیبهای آروماتیک، همراه با بحثهای تفصیلی در مورد روشهای بررسی مکانیزم واکنشها، در دو فصل بعدی آورده شده است. پس از آن، تقارن اوربیتال مولکولی و شیمی فضایی واکنشهای تک مولکولی هماهنگ مورد بحث قرار گرفته است. فصل پایانی کتاب به واکنشهای حلقه‌زایی و حلقه‌گشایی در ترکیبهای آلی و قاعده‌های حاکم بر آنها اختصاص یافته است. در پایان فصلهای مختلف کتاب، مسائلی برای آزمایش و ارزیابی یادگیری مطالب هر فصل در نظر گرفته شده است. منابع بیشتر، برای دستیابی به بحث تفصیلی درباره مطالب، در پایان هر فصل آورده شده است. از اینها گذشته مترجمان نمونه‌هایی از پرسشهای امتحانی و آزمونها بر کتاب افزوده‌اند تا کتاب را برای دانشجویان کشورمان آموزنده‌تر کنند.

در ترجمه این کتاب، کوشش بر این بوده است که از واژگان شیمی مرکز نشر دانشگاهی استفاده شود. ممکن است برخی از این واژه‌ها، برای نخستین بار که آنها را می‌خوانید، نامأنوس به نظر برسند، که البته این گرفتاری در مورد تمامی واژگان جدید وجود دارد و باید دید کدام یک از آنها با گذشت زمان، جای خود را باز خواهد کرد. با این همه، تا این واژگان نوآوری شده در گفتارها و نوشتارها به کار برده نشوند، فرصتی برای به محک زدن آنها به دست نخواهد آمد.

مقدمه

انرژی کل یک مولکول، مجموع انرژیهای الکترونی، ارتعاشی، چرخشی و انتقالی آن مولکول است. سه نوع اول این انرژیها کوانتومی هستند:

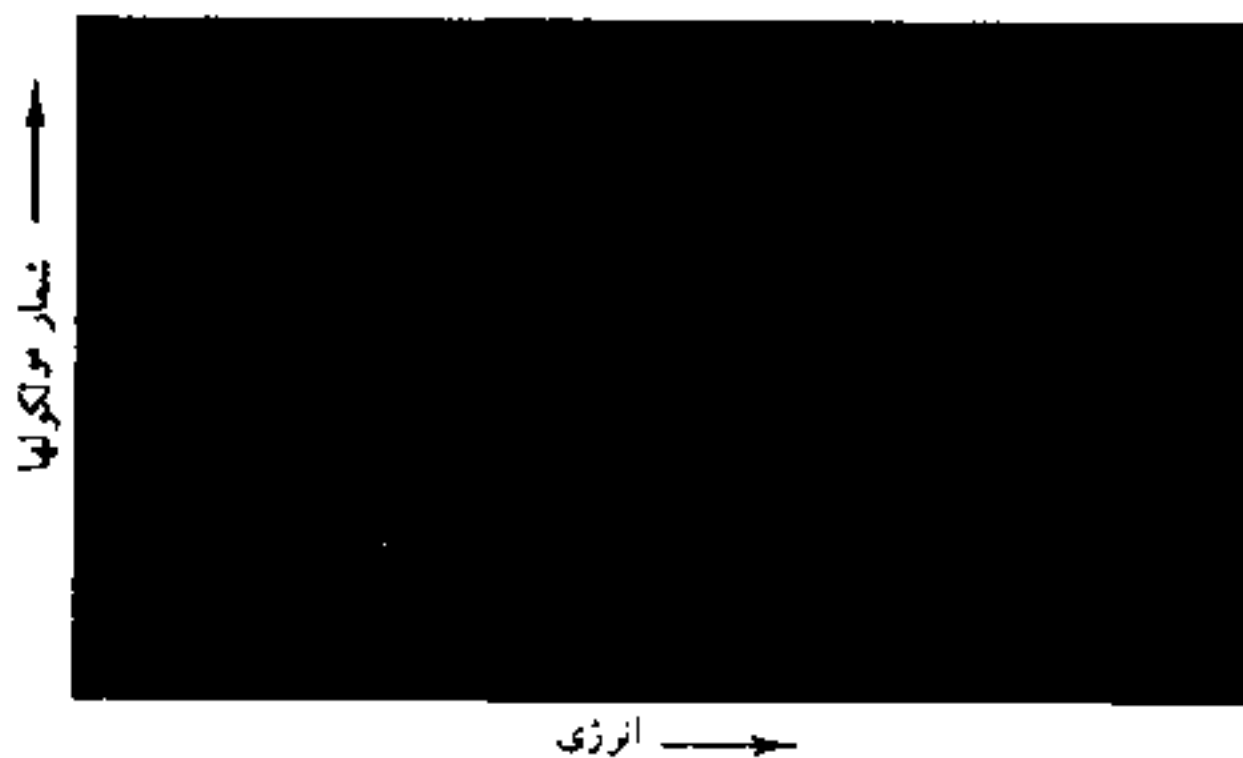
$$E_{\text{کل}} = E_{\text{انتقالی}} + E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونی}}$$

$$E_{\text{چرخشی}} > E_{\text{ارتعاشی}} \gg E_{\text{الکترونی}}$$

یعنی تغییرات آنها به صورت پرشهای ویژه ای ($\Delta E = h\nu$) می باشد. انرژی، الکترونی بسیار بزرگتر از انرژی ارتعاشی و آن هم بزرگتر از انرژی چرخشی است. انرژی انتقالی کوانتومی نیست و تغییرات آن پیوسته است. به دو طریق می توان انرژی در اختیار مولکولها قرار داد. نخست، افزایش دما که سبب بالا رفتن مداوم انرژی می شود. دوم، مولکول ممکن است با جذب یک کوانتم انرژی از شعاع کوانتا (شعاع کوانتمها یا شعاع نور)، انرژی خود را بالا ببرد. این دو روش انرژی دادن به مولکولها، خاستگاه شیمی گرمایی و فتوشیمی بوده است.

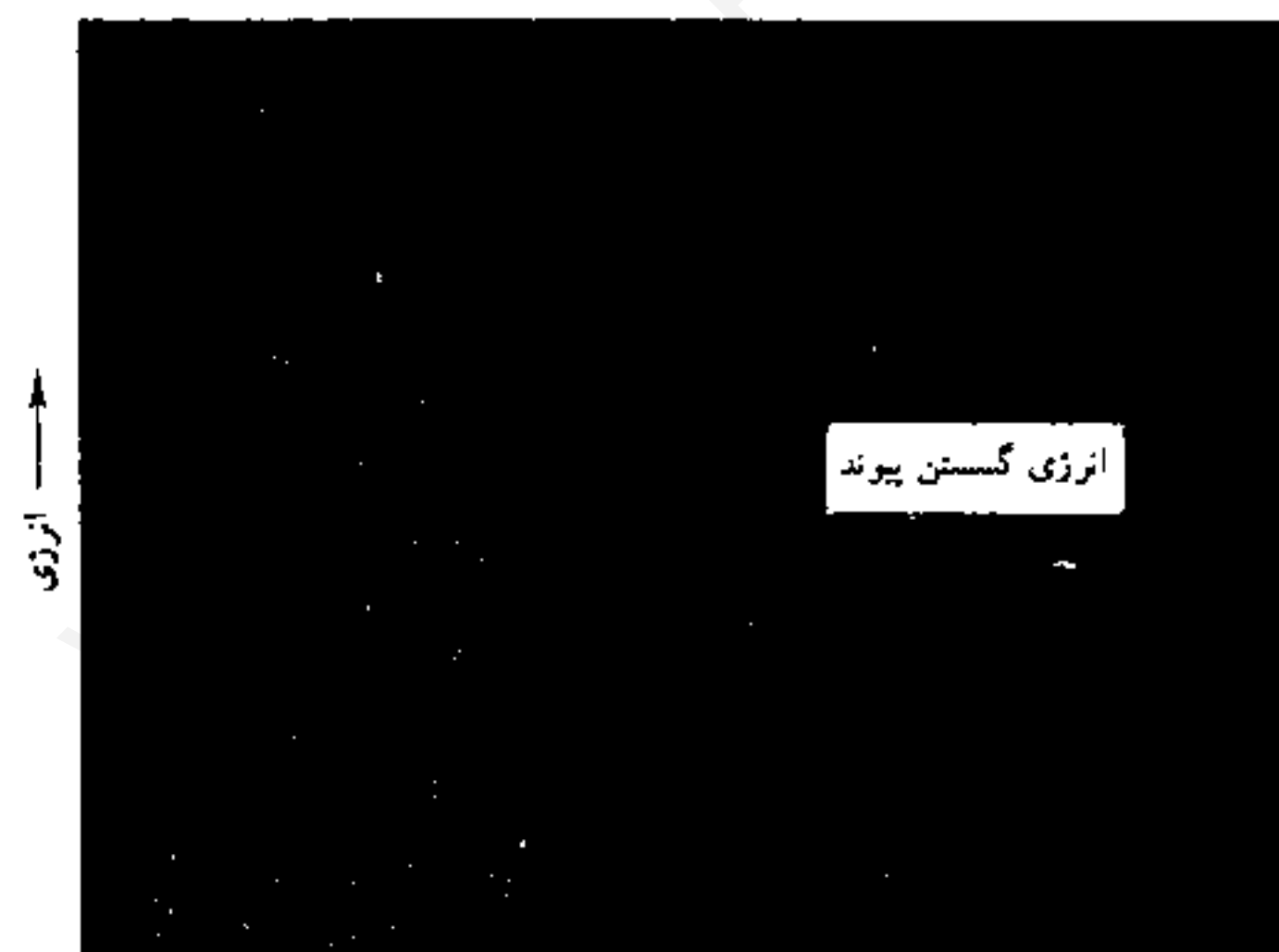
۱ - ۱ انرژی گرمایی^۱

یکی از راههای ذخیره انرژی در یک سیستم واکنشپذیر، بالا بردن دمای آن است. با افزایش دما سرعت حرکت مولکولها افزایش پیدا می کند، یعنی انرژی انتقالی زیاد می شود. یک مولکول می تواند با هر سرعتی حرکت کند. (انرژی انتقالی کوانتومی نیست.) در یک دمای معین، انرژی به صورت مشخصی میان مولکولها توزیع شده است و برخی از آنها بسیار سریعتر و برخی دیگر بسیار آهسته تر از میانگین سرعت حرکت می کنند. تنها معدودی از مولکولها انرژی کافی برای انجام واکنش در اختیار خواهند داشت. در دمای بالاتر، بخش بزرگتری از مولکولها دارای انرژی کافی خواهند بود، و سرعت واکنش افزایش پیدا خواهد کرد (شکل ۱ - ۱ را ببینید).



شکل ۱ - ۱

افزایش دما نه تنها سبب بالا رفتن انرژی انتقالی می شود، بلکه مولکول می تواند به ترازهای جدید ارتعاشی و چرخشی نیز دسترسی پیدا کند. انرژی ارتعاشی و انرژی چرخشی کوانتمی هستند؛ یعنی، فقط با پرشهای معینی افزایش پیدا می کنند. این نکته را با استفاده از منحنی مورس می توان به خوبی نمایش داد (شکل ۱ - ۲ را ببینید). دو اتم را مجسم کنید که از فاصله دوری به طرف همدیگر حرکت کنند تا بالاخره با تشکیل یک پیوند شیمیایی انرژی سیستم به پایینترین مقدار خود کاهش یابد. اگر فاصله بین هسته دو اتم مورد نظر از مقدار تعادلی کمتر شود، انرژی دافعه هسته - هسته به سرعت فزونی می گیرد و منجر به افزایش انرژی سیستم می شود. بنابراین، مولکول خود را در یک «چاه پتانسیل»، ناشی از تشکیل پیوند شیمیایی می یابد.



شکل ۱ - ۲

مولکول هر یک از ترازهای مشخص انرژی را که در چاه پتانسیل قرار دارند می تواند دارا باشد. به خاطر داشته باشید که پایینترین تراز انرژی در ته چاه پتانسیل قرار ندارد، یعنی حرکت های ارتعاشی مولکول در صفر مطلق نیز ادامه خواهد داشت. هنگامی که انرژی در اختیار مولکول گذاشته شود، ترازهای بالاتر انرژی ارتعاشی (v_1 , v_2 و غیره) نیز ممکن است اشغال شوند (یعنی برخی از مولکولها دارای انرژی معادل انرژی این ترازهای ارتعاشی شوند). فقط انرژی جذب شده توسط مولکول، می تواند

مساوی با انرژی لازم برای انتقال از تراز v_6 به v_7 ، v_8 ، v_9 ، و یا سایر ترازهای بالاتر باشد. در یک مولکول آلی معمولی، تراز v_6 حدود ۲ تا ۱۰ کیلوکالری بر مول بالاتر از v_7 قرار دارد. میانگین انرژی گرمایی مولکولها در دمای اتاق، حدود ۰/۶ کیلوکالری بر مول است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که در چنین شرایطی اغلب مولکولها در پایینترین تراز انرژی ارتعاشی خود قرار دارند. با بالا رفتن دما، برخی ترازهای بالاتر انرژی ارتعاشی ممکن است اشغال شوند. بسیاری از واکنشهای شیمیایی، به ویژه واکنشهای درون مولکولی، شامل این ترازهای بالاتر انرژی ارتعاشی می باشند. اگر دما را باز هم بالاتر ببریم، ممکن است انرژی ارتعاشی مولکول به حدی برسد که پیوندهای شیمیایی آن از هم گسسته شوند. کمترین مقدار انرژی لازم برای انجام این کار را انرژی گسستن پیوند می گویند که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. انرژی لازم برای گسستن پیوندهای گوناگون، به ساختار مولکولی و به ماهیت اتمهای پدید آورنده پیوند شیمیایی بستگی دارد. برای نمونه، انرژی گسستن پیوندهای C-H در متان و پیوند C-C در اتان به ترتیب، ۱۰۱ و ۸۳ کیلوکالری بر مول می باشد.

۱-۲ انرژی فعالسازی

به طور کلی، برای انجام یک تغییر شیمیایی بایستی انرژی در اختیار مولکولها قرار داده شود. این امر، حتی هنگامی که سیر واکنش در مسیر دلخواه می باشد و تعادل به طور کامل در جهت تشکیل محصول قرار دارد، نیز درست است. نخست بایستی، انرژی مولکولهای واکنش پذیر به حدی برسد که آنها را قادر به گذشتن از مانع انرژی که مواد آغازین را از ترکیبات فرجامین جدا می سازد، کند. برای واکنش مورد نظر، این مانع انرژی را انرژی فعالسازی* می نامند. مقدار این انرژی ممکن است چنان ناچیز باشد که انرژی گرمایی مولکولها در دمای اتاق برای عبور از آن کافی باشد. در چنین شرایطی، واکنش خودبه خودی روی خواهد داد. در صورتی که انرژی فعالسازی بیشتر از انرژی مولکولها در دمای اتاق باشد، پیش از انجام واکنش لازم است انرژی کافی در اختیار سیستم قرار داده شود (شکل ۱-۳ را ببینید) در دمای معین، هرچه انرژی فعالسازی بالاتر باشد، سرعت انجام واکنش کمتر خواهد بود. انرژی فعالسازی به طور بنیادی به سرعت واکنش شیمیایی بستگی دارد. فرایندی که در شرایط تجربی مشخص با سرعت به پیش می رود، دارای انرژی فعالسازی کمتری است تا واکنشی که در همان شرایط با کندی انجام می گیرد (به شرطی که آنتروپی فعالسازی دو فرایند یکسان باشد). سرعت یک واکنش شیمیایی از نوع $B \rightarrow C$ ، به غلظت ماده B، انرژی فعالسازی، و دما بستگی دارد. سرعت تولید ماده C را به صورت حاصل ضرب ثابت سرعت K و غلظت ماده B می توان نشان داد.

* برای بحث جامع در مورد انرژی فعالسازی به کتاب زیر مراجعه کنید:

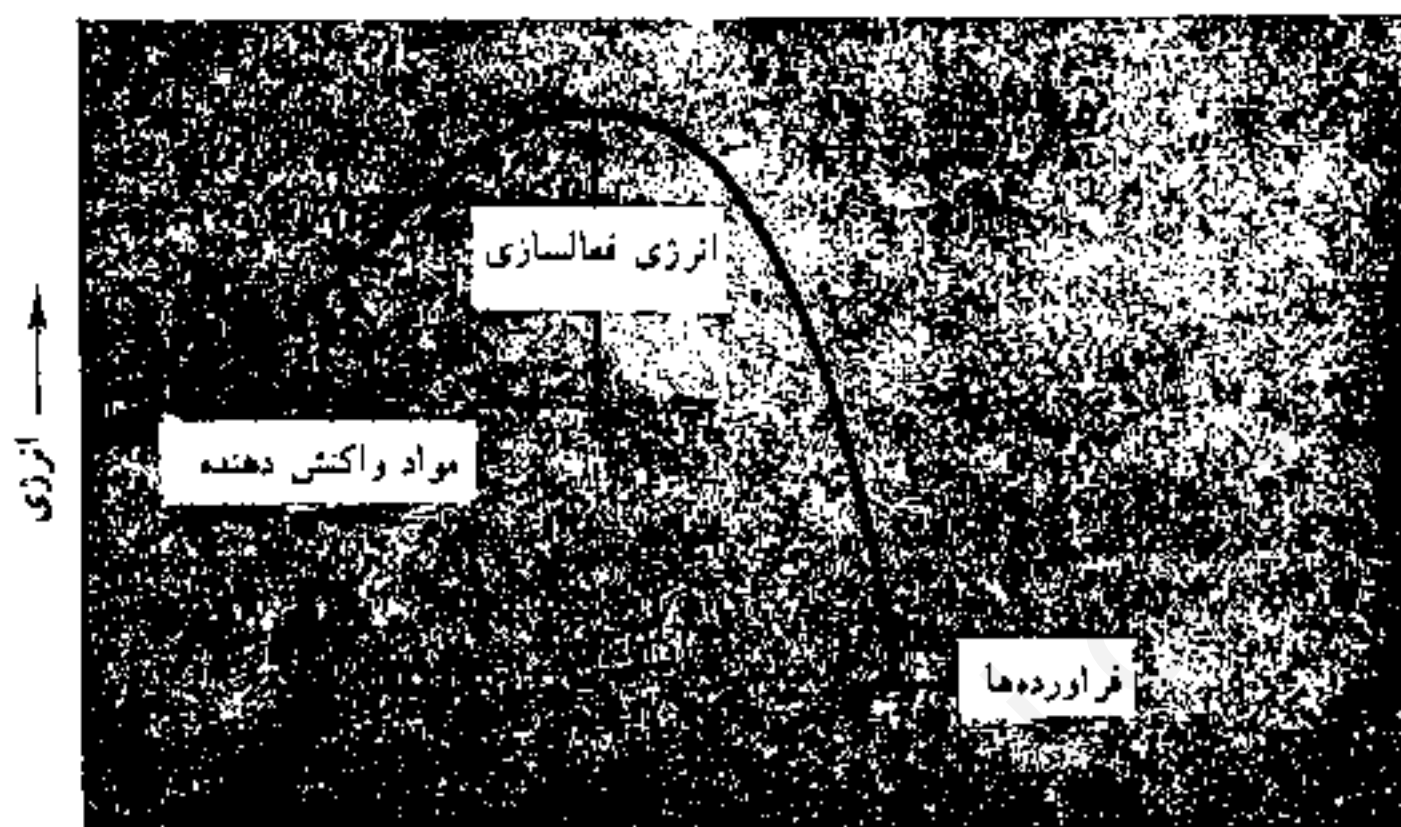
W. H. Saunders, Jr., *Ionic Aliphatic Reactions* (Englewood Cliffs, N. J. : Prentice - Hall, Inc., 1965).

$$C \text{ سرعت تولید ماده } = \frac{dc}{dt} = k [B]$$

$$k = A e^{-E_A / RT}$$

$$E_A = E_{act} + \frac{1}{\nu} RT$$

E_{act} = انرژی فعالسازی و A = مقداری ثابت



شکل ۱ - ۲ مختصات واکنش

ثابت سرعت، k تابع انرژی فعالسازی و دما است. تنها مولکولهایی که انرژیشان بیشتر از انرژی فعالسازی باشد واکنش را به پایان می‌برند. نسبت (N^*/N) مولکولهایی که انرژیشان بیشتر از انرژی فعالسازی $(E > E_{act})$ باشد به دما بستگی دارد. این نسبت بسیار ناچیز است.

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

مقادیر نسبت N^*/N برای فرایندی با انرژی فعالسازی (E_{act}) مساوی ۲۵ کیلو کالری بر مول بر حسب دما در جدول زیر آورده شده است. مولکولها، در فاز گازی و در فشار یک اتمسفر، 10^1 تا 10^{11} بار در ثانیه باهم برخورد می‌کنند. بنابراین، احتمال وقوع فرایند به حاصلضرب N^*/N و فرکانس برخورد مولکولها بستگی پیدا می‌کند. شمار اندک مولکولهای دارای انرژی کافی برای انجام فرایند با فرکانس بسیار زیاد برخورد مولکولها جبران می‌شود.

دما (°C)	نسبت N^*/N برای
۲۰	10^{-19}
۱۰۰	10^{-15}
۲۰۰	10^{-12}
۳۰۰	10^{-10}
۴۰۰	10^{-8}
۵۰۰	10^{-7}

۱ - ۳ انرژی فتوشیمیایی^۱

راه دیگر برای برانگیختن مولکولها، جذب تابش الکترومغناطیسی است. مقدار انرژی چنین تابشهایی به طول موج آنها بستگی دارد.

$$E = h\nu$$

$$\nu = c/\lambda$$

در معادله بالا، E انرژی هر مولکول، h ثابت پلانک، و ν بسامد (فرکانس) تابش است. نسبت بسامد ν و طول موج λ وارونه است. انرژی نور بر حسب کیلو کالری بر مول به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$E \text{ (کیلو کالری بر مول)} = \frac{2/86 \times 10^5}{\lambda \text{ (\AA)}}$$

انرژی یک کیلو کالری بر مول مربوط به تابشی با طول موج ۲۸۶۰۰۰ آنگسترم است و یا

$$\frac{10^8 \text{ \AA / cm}^{-1}}{286000 \text{ \AA}} = 353 \text{ cm}^{-1}$$

که در بخش مادون قرمز^۲ طیف قرار دارد. (بسامد یا فرکانس را معمولاً به صورت امواج در سانتیمتر، cm^{-1} ، بیان می کنند. هر سانتیمتر برابر صد میلیون آنگسترم است.) انرژی ۱۰ کیلو کالری بر مول معادل 3530 cm^{-1} ، نیز در بخش مادون قرمز دارد. با جذب تابش الکترومغناطیسی دارای چنین بسامدهایی، مولکولها می توانند به ترازهای ارتعاشی بالاتر برانگیخته شوند. تابشهایی با طول موج کوتاهتر (فرکانس بالاتر) انرژی بیشتری دارا هستند. نور مرئی دارای طول موج ۴۰۰۰ آنگسترم (بنفش) تا ۸۰۰۰ آنگسترم (قرمز) می باشد. انرژی نورهایی با چنین طول موجها، حدود ۷۱ تا ۳۶ کیلو کالری بر مول است. طول موج نور ماوراء بنفش از این مقدار هم کوچکتر است (۴۰۰۰ - ۲۰۰۰ آنگسترم برای ماوراء بنفش نزدیک و ۲۰۰۰ - ۱۰۰ آنگسترم برای ماوراء بنفش دور). نوری با طول موج ۲۰۰۰ آنگسترم دارای انرژی ۱۴۳ کیلو کالری بر مول است. انرژی نور ناحیه ماوراء بنفش - مرئی برای برانگیختن مولکولها به ترازهای الکترونی بالاتر کافی می باشد (شکل ۱ - ۴ را ببینید).

Photochemical energy - ۱

Infrared (IR) - ۲



شکل ۱-۲

فاصله بین هسته‌ای

حتماً می‌دانید که جذب نور به وسیله یک اتم شامل برانگیختن یکی از الکترون‌ها به اوربیتال با انرژی بالاتر است. بنابراین، اتم هیدروژن می‌تواند با جذب انرژی، تنها الکترون خود را از اوربیتال ۱s به اوربیتال ۲s انتقال دهد. یعنی جذب تابش الکترومغناطیسی سبب برانگیخته شدن الکترون از تراز پایه (۱s) به نخستین تراز برانگیخته (۲s) می‌شود. هنگامی که با مولکول‌ها سر و کار داریم بایستی به جای اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال‌های مولکولی را مورد توجه قرار دهیم. بگذارید منحنی مورس (شکل ۱-۲) را کامل کنیم. بیشتر، منحنی انرژی دو اتم را که می‌خواستند با هم پیوند شیمیایی تشکیل دهند، ملاحظه کردیم. منحنی پایین‌تر در شکل ۱-۴ به تراز الکترونی پایه و منحنی بالایی به تراز الکترونی برانگیخته مربوط است. مولکول می‌تواند نور دارای بسامد مناسب ($\Delta E = h\nu$) را جذب کند و یکی از الکترون‌های خود را از اوربیتال مولکولی پیوندی به یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی انتقال دهد. در فصل‌های بعدی، مطالب بیشتری درباره ویژگی‌های اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی، و همچنین، پیامدهای شیمیایی و فیزیکی این گونه جذب انرژی، خواهیم داشت. از راه جذب نور می‌توان مقدار زیادی انرژی (۳۶ تا ۴۳ کیلو کالری بر مول) در اختیار مولکول قرار داد و این انرژی اثرهای شگرفی بر روی مولکول خواهد داشت. فتوشیمی، مطالعه شیمی مولکول‌هایی است که از راه جذب تابش الکترومغناطیسی به ترازهای الکترونی بالاتر برانگیخته شده‌اند.

۱-۴ چکیده

تحریک گرمایی و تحریک فتوشیمیایی، دو روش مکمل همدیگر برای دادن انرژی به مولکول‌ها می‌باشند. تحریک گرمایی، انرژی را به صورت تصادفی به شیوه‌های انتقالی، چرخشی، و ارتعاشی در اختیار مولکول قرار داده و چنان توزیعی از انرژی در سیستم پدید می‌آورد که بیشتر مولکول‌ها دارای انرژی مشابه خواهند بود. جذب تابش الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی یا ماوراء بنفش طیف سبب تحریک یک مولکول به تراز الکترونی برانگیخته می‌شود. این فرایند شامل برانگیختن یک الکترون از یک

اوربیتال مولکولی پیوندی بزرگ اوربیتال مولکولی ضدپیوندی است. بنابراین، مقدار فراوانی انرژی در اختیار یک مولکول قرار می‌گیرد. از این رو جای تعجب نیست اگر پیامدهای شیمیایی دوروش انرژی دادن به مولکول، تفاوت‌های شگرفی داشته باشند.

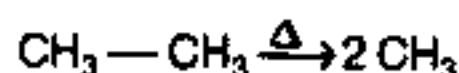
۱ - ۵ مسائل

- ۱ - انرژی نوری با طول موج ۱۰۰۰ آنگسترم را بر حسب کیلو کالری بر مول حساب کنید؟ محاسبه را برای ۱۰۰۰۰ آنگسترم و برای 10000 cm^{-1} تکرار کنید.
- ۲ - جذب تابش میکروویو (microwave) سبب تغییر در ترازهای انرژی چرخشی یک مولکول می‌شود. اگر مولکولی در 10 cm^{-1} دارای جذب باشد، تفاوت انرژی بین ترازهای چرخشی را محاسبه کنید.

نوآرایها و حذفهای گرمایی

۲ - ۱ مقدمه

با گرم کردن یک ترکیب آلی، جنبشهای مولکولی آن زیاد می‌شود و مولکولها بیشتر با هم برخورد های شدید و پراثری پیدا می‌کنند. یکی از پیامدهای این برخوردها، افزایش جنبشهای ارتعاشی مولکول است. اتان را به عنوان یک نمونه ساده در نظر بگیرید که در اثر بالا رفتن دما، جنبشهای ارتعاشی پیوندهای کربن - کربن و کربن - هیدروژن آن فزونی می‌گیرد. اگر دما را خیلی بالا ببریم، شدت این ارتعاشها به جایی می‌رسد که دیگر انرژی پیوندی مولکول برای در کنار هم نگهداشتن اتمهای آن کفایت نخواهد کرد و در جایی از مولکول، یکی از پیوندها خواهد گسست و پاره‌های مولکول از همدیگر جدا خواهند شد. ممکن است اتان، در اثر گرما، به دو رادیکال متیل تجزیه شود. پیوند کربن - کربن اتان محکم است (۸۳ کیلو کالری بر مول)، و دمایی بالاتر از 600°C برای گسستن آن لازم خواهد بود.

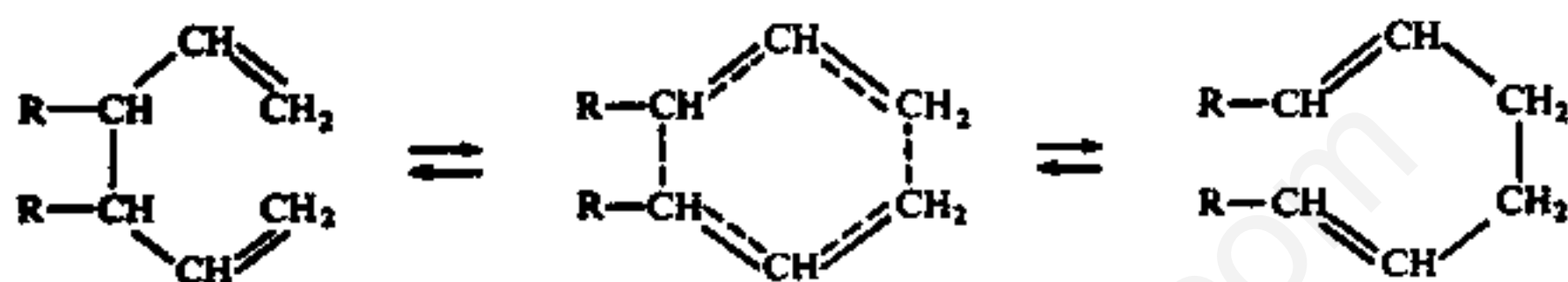


در بسیاری از مولکولهای آلی، پیش از گسستن پیوند کربن - کربن، یعنی در دمای نسبتاً پایینی، فرایندهای ویژه، جالب، و از نظر سنتزی مفید، به وقوع می‌پیوندد. در این مولکولها، نوآرای الکترونیهای پیوندی صورت گرفته و منجر به پدید آمدن مولکولهای جدیدی می‌شود که ممکن است پاره‌هایی از مولکولی بزرگتر و یا ایزومرهای جدید و پایدارتری از مواد واکنش دهنده باشند. این فرایندها در دماهای پایینی رخ می‌دهند زیرا تشکیل پیوندهای جدید همزمان با گسستن پیوندهای پیشین صورت می‌گیرد، بخشی از انرژی مصرف شده برای گسستن پیوندهای پیشین، از راه تشکیل پیوندهای جدید فراهم می‌شود. اینگونه فرایندها را «نوآرای گرمایی» می‌نامند، که نامی مناسب و توصیف کننده ویژگی آنهاست. الکترونها و هسته اتمها، خود را طوری از تو سامان می‌دهند که ترکیب جدیدی پدید می‌آید. در این نوآرایها از مواد حد واسط مشخص مانند رادیکالهای آزاد، یونهای کربونیم، و کربانیونها خبری نیست. از این فرایندها، که در آنها تمام مولکول درگیر انجام واکنش می‌شود، از جهت تشخیص آنها از فرایندهای

یونی و رادیکالی، با نام «فرایندهای مولکولی» یاد خواهیم کرد.

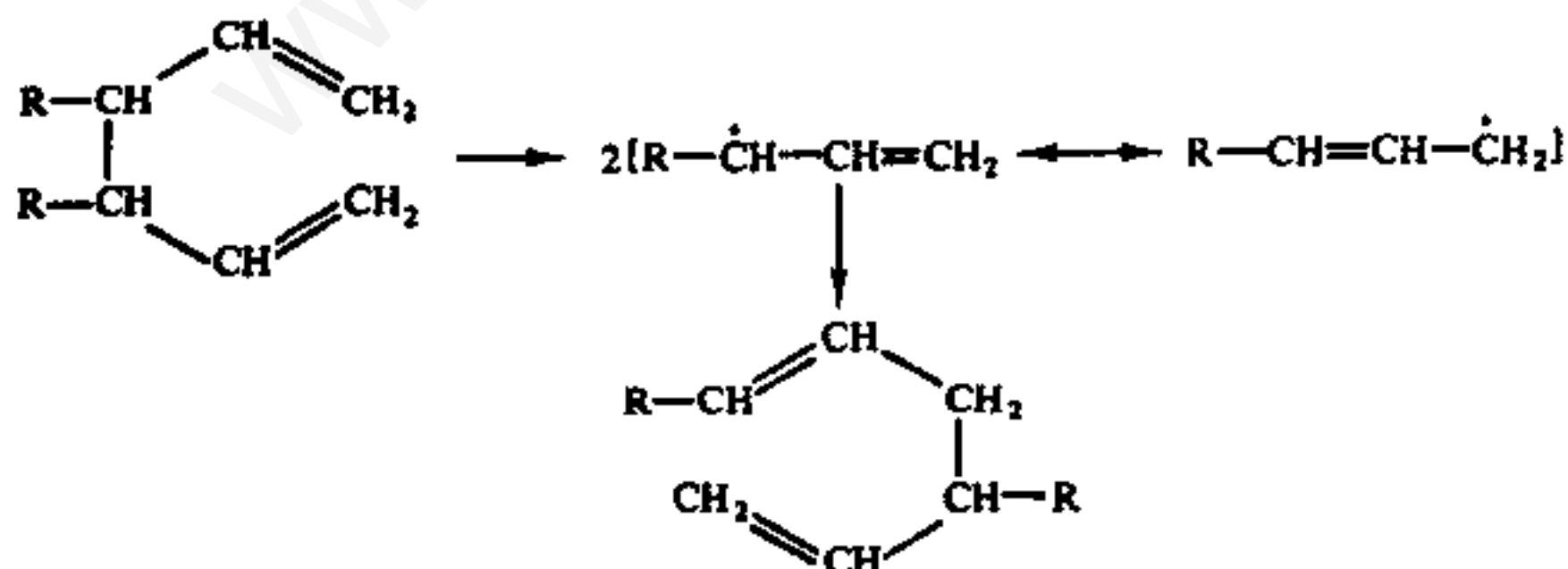
۲ - نوآرایی کوپ

برای بیان ویژگیهای فرایندهای مولکولی، از نوآرایی کوپ به عنوان یک مورد مناسب یاد می‌کنیم. واکنش کوپ، در ساده‌ترین صورت خود، در زیر نشان داده شده است. هنگامی که یک ۱،۵-هگزادین را در محلول، و یا در فاز گازی، گرم می‌کنیم، نوآرایی به وقوع می‌پیوندد و ۱،۵-هگزادین جدیدی که ایزومر ترکیب پیشین است، تشکیل می‌شود.



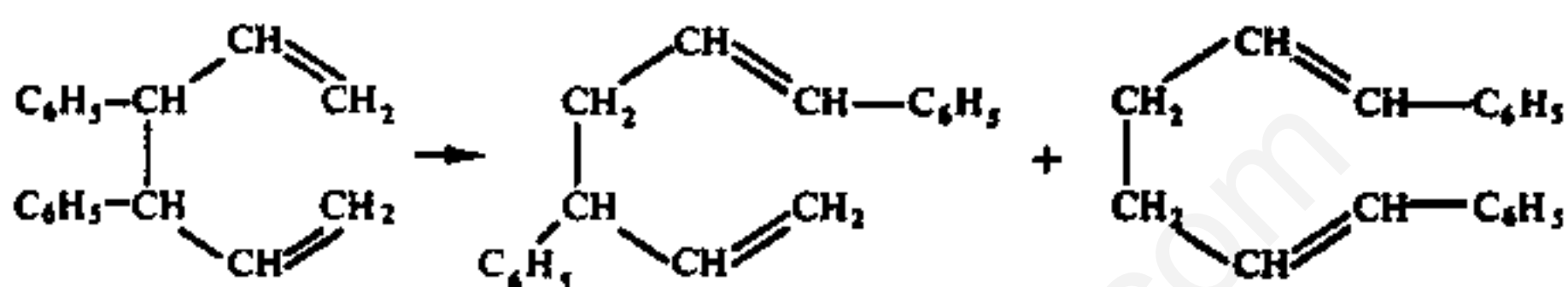
به علت وجود این تقارن، واکنش برگشت‌پذیر بوده و آمیزه‌ای تعادلی از دو هگزادین تشکیل می‌شود. دمای انجام واکنش بستگی به ماهیت گروههای R دارد و در اصل بسیار پایینتر از دمای لازم برای گسستن یک پیوند ساده کربن-کربن است. در حالت ویژه‌ای که گروههای R متیل باشند، نوآرایی در ۲۰۰°C به سهولت انجام می‌پذیرد.

اثبات این نکته که نوآرایی کوپ فرایندی درون مولکولی است، اهمیت شایانی دارد. تصور کنید که هگزادین مورد نظر ما، ابتدا به دو رادیکال آلیل تبدیل می‌شود و بپیوند این دو رادیکال، امکان پدید آمدن، دست کم، یک نوع ترکیب ایزومری دیگر نیز وجود می‌داشت. اما، در اغلب نوآراییهای کوپ، نشانی از این ایزومر وجود ندارد و این امر دلالت بر درون مولکولی بودن فرایند دارد.



همچنین، اگر مخلوطی از دو نوع ترکیب هگزادین متفاوت را، مثلاً ۴،۳-دی متیل - ۱،۵-دی متیل - هگزادین و ۴،۳-دی اتیل - ۱،۵-هگزادین را در شرایط نوآرایی کوپ قرار دهیم، در خاتمه واکنش نشانی از متیل اتیل هگزادین مشاهده نخواهیم کرد. در صورتی که ترکیبات حد واسطه رادیکالی وجود

می‌داشتند، پدید آمدن «محصولات تقاطعی» مانند متیل اتیل هگزادین، دور از انتظار نبود. گرچه در اغلب نوآرایه‌های کوپ نشانی از وجود حد واسطه‌های رادیکالی دیده نمی‌شود، ولی در موارد استثنایی این رادیکالها دیده شده‌اند. به عنوان مثال ۲،۱-دی فنیل - ۵،۱-هگزادین یکی از محصولات حاصل از نوآرایه گرمایی ۴،۳-دی فنیل - ۵،۱-هگزادین است، که همراه با ایزومر اصلی ۶،۱-دی فنیل - ۵،۱-هگزادین مشاهده می‌شود. در این مورد خاص، گسستن پیوند کربن - کربن دین اولیه منجر به پدید آمدن رادیکالی می‌شود که از راه رزونانس پایداری فراوانی کسب کرده است و، ظاهراً، واکنش گسستن پیوند با نوآرایه کوپ رقابت دارد. در مواردی که امکان چنین پایداری وجود ندارد، فرایند به صورتی هماهنگ و درون مولکولی صورت می‌گیرد.



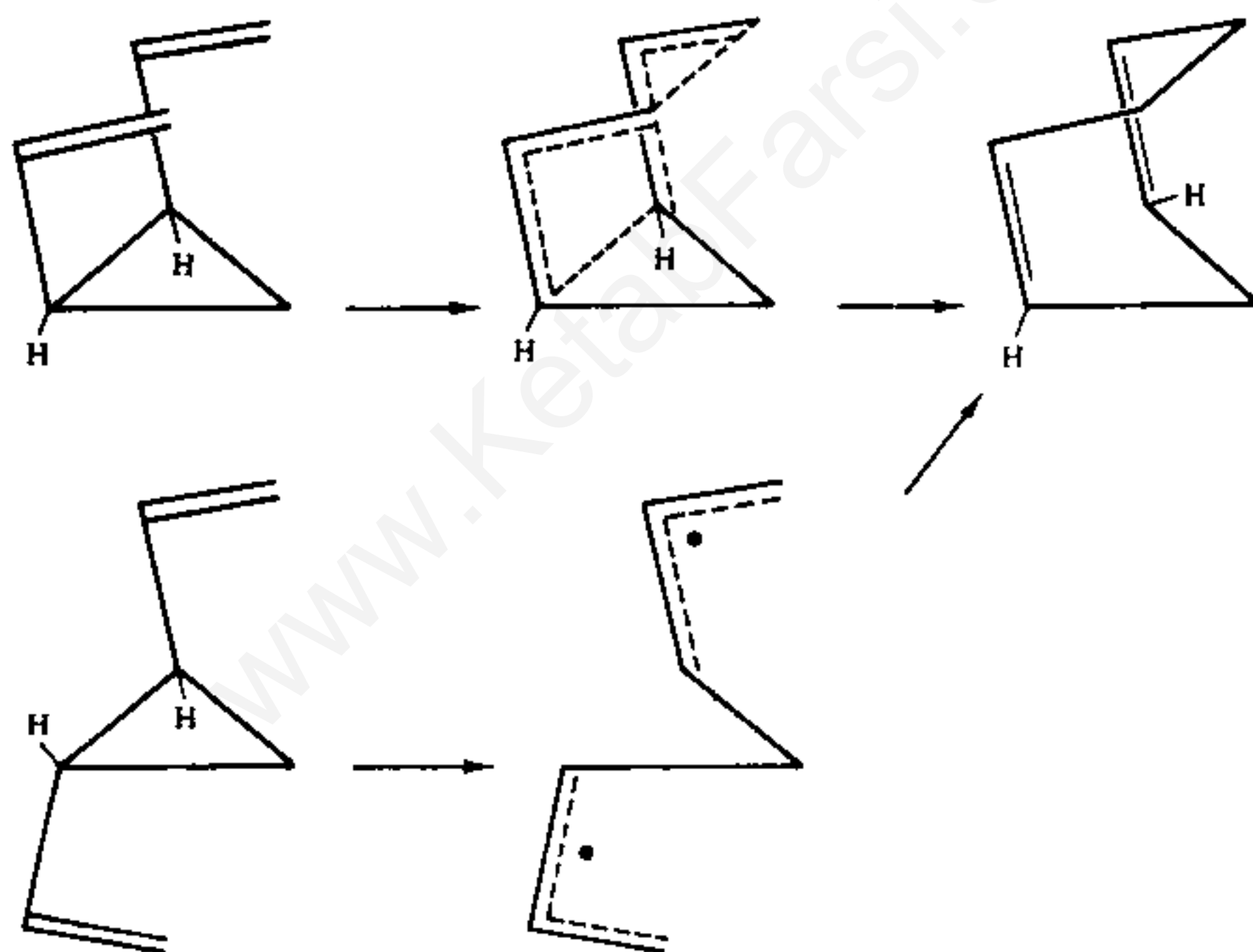
گرچه در نوآرایه کوپ، گسستن پیوندهای پیشین و تشکیل پیوندهای جدید به طور همزمان صورت می‌گیرد، در حالت گذار این واکنش، مقدار مشخصی نقصان پیوندی (کمبود الکترون) وجود دارد و به همین دلیل، برخی استخلافها مانند گروههای فنیل و استر با کمک به سیستم π (پسای) سبب تسریع فرایند می‌شوند. گرچه این اثر بسیار کمتر از اثر پایدار کننده این استخلافها در واکنشهای یسونی و رادیکالی می‌باشد، ولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۲ - ۳ دی وینیل سیکلو پروپانها

نمونه‌ای از تسریع نوآرایه کوپ و نشانه‌های جدیدی از ماهیت درون مولکولی این فرایند در زیر آورده شده است. دی وینیل سیکلو پروپان حالت ویژه‌ای از ۱ و ۵-هگزادین است که در آن $R+R=CH_2$ می‌باشد. این مولکول دارای دو ایزومر سیس و ترانس است. سنتز ایزومر سیس هیچگاه موفقیت آمیز نبوده است. تمام تلاشهایی که برای تهیه این ایزومر انجام گرفته، حتی در $40^\circ C$ ، منجر به تولید ۴،۱-سیکلو هپتادین، که محصول نوآرایه کوپ می‌باشد، شده است. تبدیل سیس - دی وینیل سیکلو پروپان به حلقه هفت تایی با سهولت بسیار انجام می‌گیرد. علت این امر فقدان فشار ناشی از وجود حلقه سه تایی در محصول است.



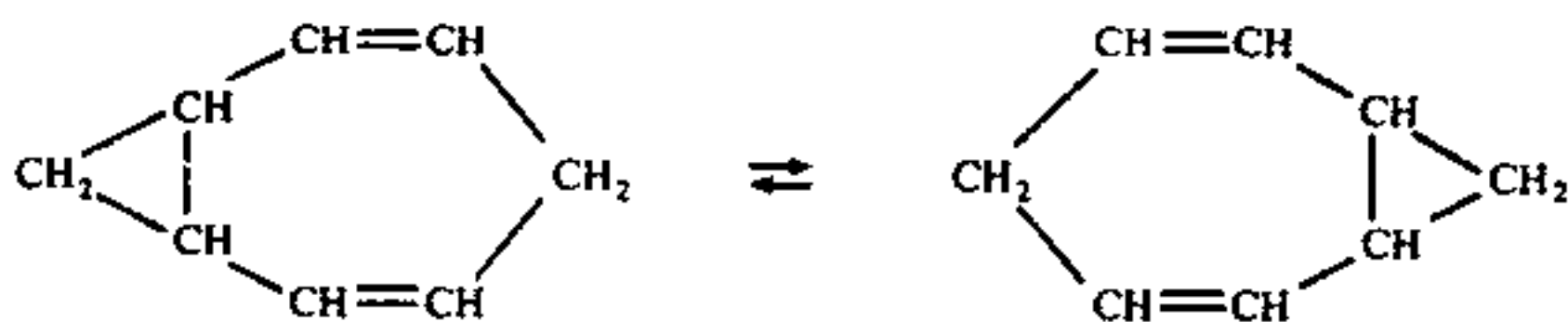
ایزومر ترانس - دی وینیل سیکلو پروپان، به سهولت قابل سنتز است و در مقابل گرما نیز نسبتاً پایدار می باشد. این ایزومر، بالاخره، در 200°C به ۴،۱ - سیکلو هپتا دین تبدیل می شود. توجه کنید که در ایزومر ترانس امکان گسستن و پیوستن پیوندها به صورت همزمان وجود ندارد، زیرا دو سر سیستم هگزادین به علت قرار گرفتن در پشت و روی حلقه سه تایی نمی توانند برای انجام نوآرایی کوپ در مقابل هم قرار گیرند. در این حالت، ابتدا بایستی پیوند کربن - کربن بگسلد و دو رادیکال آلیل پدید آید. این رادیکالها با انجام چرخش خواهند توانست به هم پیوند یابند و سیستم ۴،۱ - سیکلو هگزادین را تشکیل دهند. تفاوت شگرف دو ایزومر دی وینیل سیکلو پروپان ناشی از وضعیت فضایی ویژه آنهاست که وقوع همزمان و هماهنگ نوآرایی در ایزومر سیس را امکانپذیر می سازد. ایزومر سیس - ۲،۱ - دی وینیل سیکلو بوتان نیز، نظیر حلقه سه تایی، در دمای نسبتاً پاینتری (120°C) دستخوش نوآرایی کوپ شده و به ۵،۱ - سیکلواکتادین تبدیل می شود. البته، در این مورد مقدار فشار درونی حلقه چهارتایی کمتر از حلقه سه تایی است و نسبت به دی وینیل سیکلو پروپان، به دمای بالاتری برای انجام نوآرایی نیاز داریم. در اینجا نیز ایزومر ترانس در برابر گرما فعالیت کمتری (پایداری بیشتری) دارد.



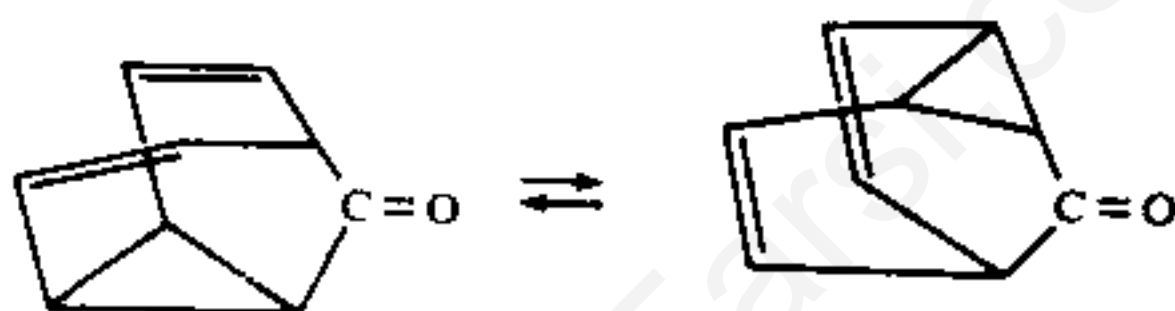
۲ - ۴ نوآراییهای هم - انرژی کوپ

حالت ویژه و جالبی از نوآرایی کوپ را در سیس - دی وینیل سیکلو پروپانی مشاهده می کنیم که دوسر گروههای وینیل به وسیله یک گروه متیلن به همدیگر پیوسته شده باشند. مولکول حاصل، یک سیستم فشرده ۵،۱ - هگزادین خواهد بود، که وقوع سریع نوآرایی کوپ برای آن پیش بینی می شود. از

سوی دیگر، محصول این نوآرایی با ترکیب آغازین یکسان می‌باشد و این گونه نوآرایی را «هم - انرژی» می‌نامیم. این ترکیب سنتز شده و ویژگیهای آن به وسیله طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته مطالعه شده است. در واقع، این ترکیب در دمای اتاق چندین بار در ثانیه دستخوش نوآرایی کوپ می‌شود. اصطلاح «مولکول نوسانگر»^۱ برای بیان این ویژگی به کار رفته است.



با به هم پیوستن دو سر این مولکول می‌توان بر سرعت نوآرایی آن، بیشتر از این، افزود. مولکول حاصل که «باربارالون»^۲ نام دارد وضعیت فضایی بسیار مناسبی برای انجام نوآرایی کوپ دارا می‌باشد. این مولکول در 30°C - حدود 8000 بار در ثانیه بین دو ساختار زیر نوسان می‌کند.



نوآرایی کوپ و مفهوم مولکول نوسانگر در بولوالن^۳ به اوج می‌رسد. سه تصویر از این مولکول متقارن که در آنها جای گروه کربونیل باربارالون را یک پیوند دوگانه کربن - کربن گرفته است، در زیر می‌بینید:



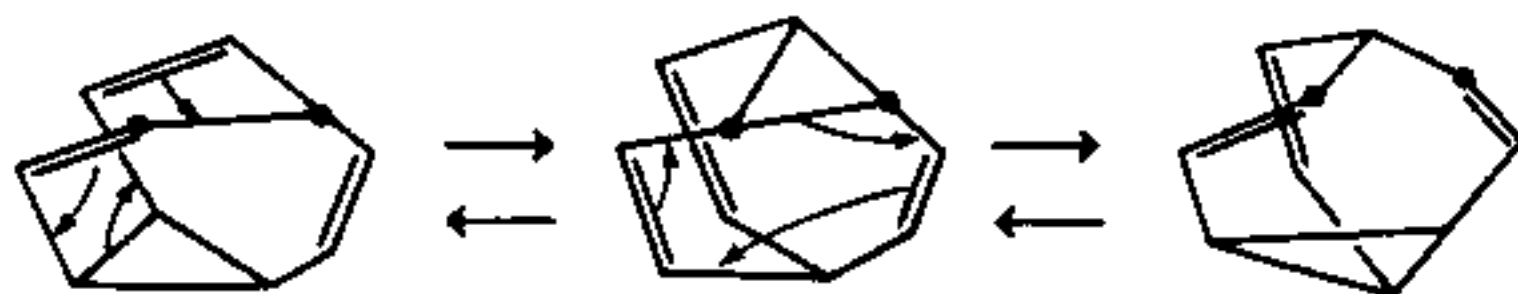
سه نوآرایی هم - انرژی کوپ برای بولوالن امکانپذیر می‌باشد. بررسی دقیق محصول نوآرایی در هر مورد نشان می‌دهد که محصول و ترکیب آغازین یکسان هستند. هر یک از محصولهای نوآرایی خواهد

۱ - functional molecule

۲ - barbaraione

۳ - bullvalene

توانست مجدداً در سه جهت دستخوش نوآرایی کوپ شود. یکی از این نوآراییها منجر به بازگشت به ایزومر آغازین می شود ولی دوتای دیگر، ایزومرهای جدیدی پدید خواهند آورد که همگی ساختار مولکولی یکسانی خواهند داشت. حاصل نوآراییهای پی در پی کوپ در بولوالن بسیار جالب است. بگذارید سرنوشت دو اتم کربن را که در ایزومر آغازین در کنار هم قرار داشتند مورد مطالعه قرار دهیم.



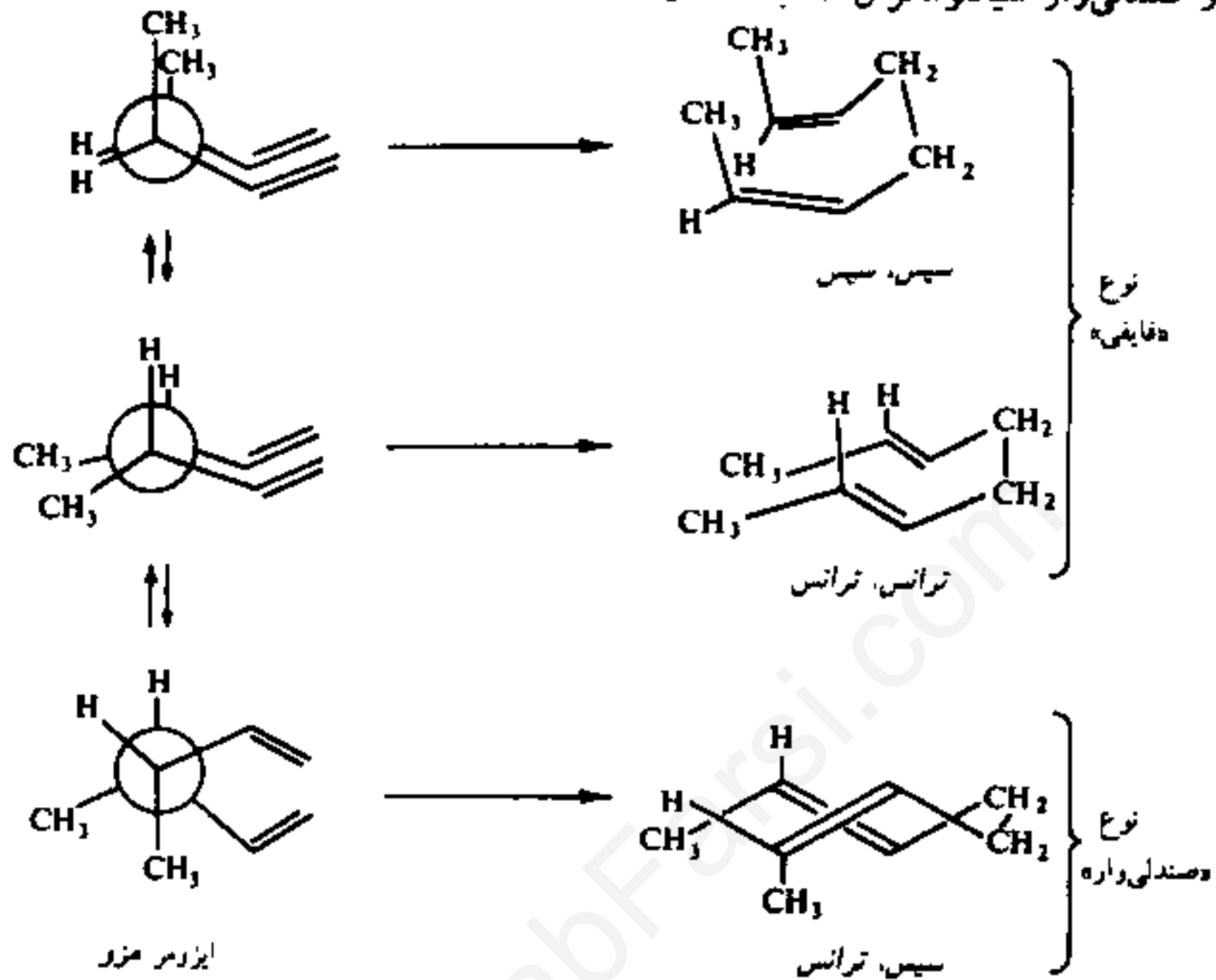
پس از انجام دو فرایند نوآرایی کوپ که در بالا نشان داده شده است، دو اتم کربن موردنظر ما دیگر به طور مستقیم به هم متصل نمی باشند و به وسیله یک اتم کربن دیگر از هم جدا شده اند. با انجام نوآرایی بیشتر می توان آنها را از هم دور کرد. ویژگی منحصر به فرد این مولکول نشان می دهد که هیچکدام از کربنهای آن نمی توانند مدتی طولانی دو به دو در کنار هم باقی بمانند و هریک از اتمها در سیر و گذار در مولکول هستند. نتیجه این که هریک از ده گروه CH این مولکول می تواند در مکان مشخص موجود در آن را اشغال کند. ده گروه CH همراه با تقارن ۳-بار در بولوالن منجر به $\frac{1}{209600}$ یا $\frac{1}{209600}$ ایزومر برای آن خواهد شد. بولوالن سنتز شده است و طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون آن نشان می دهد که در ثانیه ۴۰۰۰ بار دستخوش نوآرایی کوپ می شود. بولوالن تقریباً کروی است و می توان تجسم کرد که هریک از ده گروه C-H آن به طور تصادفی در روی سطح کروی مولکول در حرکتند و آنگاه شماری از ایزومرهای یکسان را دارا خواهیم بود که هریک با دیگری در حال تعادل است.

پدیده جابه جایی پیوندها در بولوالن را نباید با پدیده رزونانس اشتباه کنیم. مثلاً، در مورد بنزن، دو ایزومر یکسان را در حال تعادل نداریم، بلکه با یک ساختار یگانه که ویژگیهایش حد واسطه میان دو فرمول ککوله می باشد، روبه رو هستیم. این مسئله در مورد بولوالن امکانپذیر نیست، زیرا قرار دادن ده گروه C-H به طور متقارن بزروی سطح کره ممکن نمی باشد. از این رو، تبدیل ایزومرها به هم مستلزم جابه جایی اتمهاست، در صورتی که در پدیده رزونانس، جایگاه (مختصات) اتمها تغییری پیدا نمی کند.

۲ - ۵ استریوشیمی

با بررسی استریوشیمی (شیمی فضایی) نوآرایی کوپ، می توان دید ژرفتری از مکانیسم آن به دست آورد. این مسئله را با ۴،۳ - دی متیل - ۵،۱ - هگزادین به تفصیل مطالعه کرده اند. حاصل این نوآرایی، سه ایزومر هندسی هگزادین است. نوع ایزومر به دست آمده در واکنش به استریوشیمی ماده آغازین بستگی دارد. هگزادین موردنظر ما دارای سه ایزومر فضایی است که شامل یک زوج راسمیک و یک ایزومر مزو

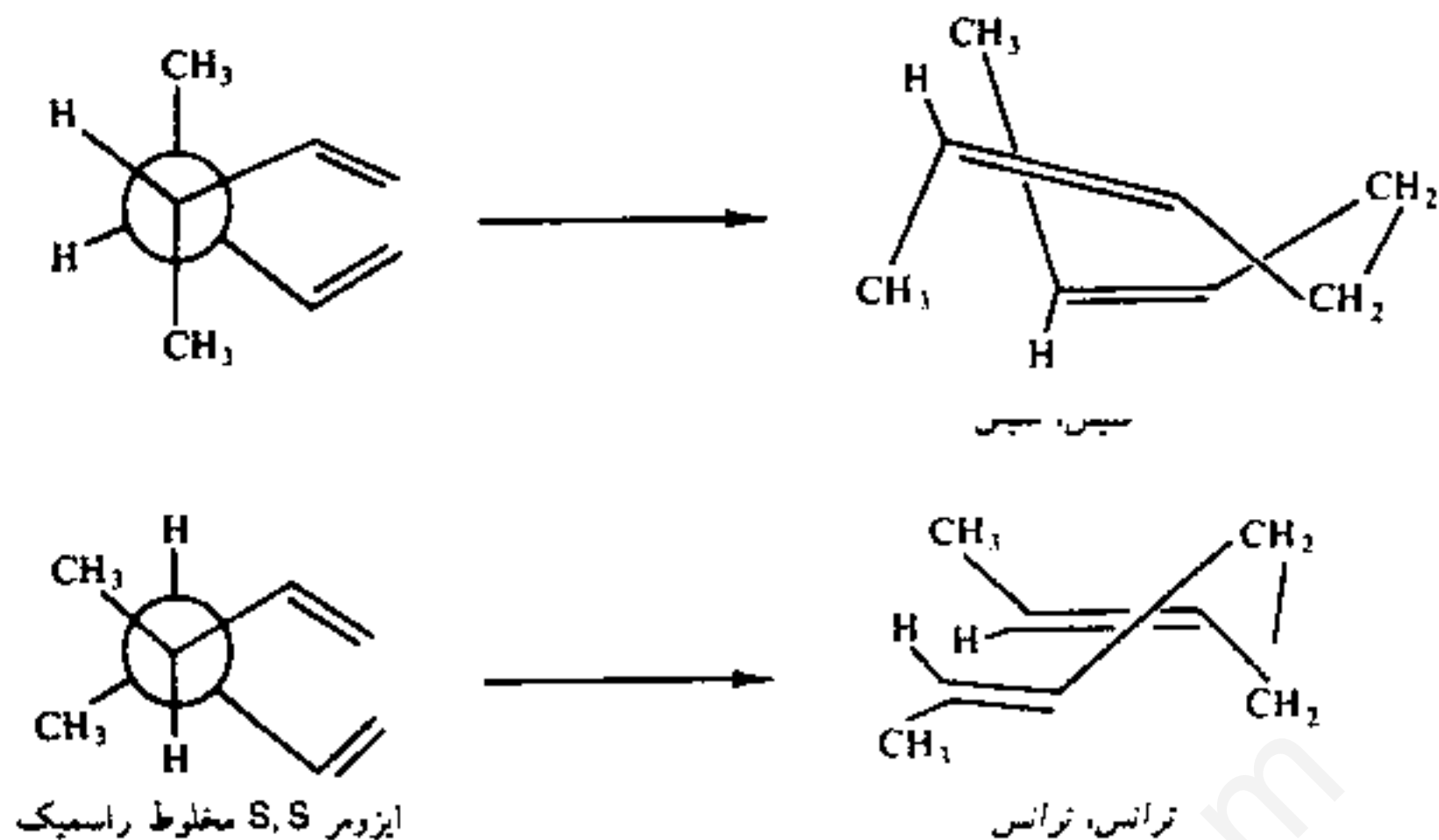
می‌باشند. ساختار ایزومر اخیر همراه با سه ترکیب ممکن حاصل از نوآرایی آن در زیر آورده شده است. چون تعداد ۶ اتم کربن در انجام نوآرایی کوپ دخیل می‌باشند، می‌توان حالت‌های گذرای فرایندها با فرم‌های قایقی و صندلی وار سیکلوهگزان مشابه دانست.



نوآرایی دین مزو از طریق حالت گذرای قایقی، می‌بایست منجر به تولید محصول سیس، سیس یا ترانس، ترانس شود. اگر ساختار حالت گذرا به صندلی شباهت می‌داشت، آنگاه انتظار محصول سیس، ترانس را داشتیم. در عمل، حاصل نوآرایی کوپ هگزادین مزو شامل ۹۹/۷ درصد سیس، ترانس-۶،۲- اکتادین همراه با ۰/۳ درصد از ایزومر ترانس، ترانس می‌باشد. نشانی از وجود ایزومر سیس، سیس در میان محصول واکنش دیده نشده است. نتیجه این که ساختار حالت گذرای صندلی وار بر قایقی امتیاز دارد، همان‌گونه که فرم صندلی وار سیکلوهگزان از فرم قایقی آن پایدارتر می‌باشد.

نوآرایی مخلوط راسمیک هگزادین، تا حدودی پیچیده تر است. در این مورد دو حالت گذرای شبه صندلی ممکن هستند که یکی از آنها منجر به ایزومر سیس، سیس و دیگری منجر به ایزومر ترانس، ترانس خواهد شد. در عمل، حاصل نوآرایی مخلوط راسمیک، شامل ۹۰ درصد ترانس، ترانس و ۹ درصد ایزومر سیس، سیس، همراه با کمتر از ۱ درصد از ایزومر سیس، ترانس بوده است. فرآورده جزئی اخیر دلالت بر وجود حالت گذرای قایقی می‌تواند داشته باشد. اما، نتیجه کلی نوآرایی با حالت گذرای صندلی وار قابل تبیین است. دلیل عمده بودن محصول ترانس، ترانس نسبت به ایزومر سیس، سیس، ناپایداری بودن ایزومر اخیر است. این نتایج استریوشیمیایی، اهمیتی شگرف در سنتز دارد و تأیید دیگری بر عدم وجود مکانیسم رادیکالی در این گونه نوآرایی می‌باشد، زیرا از پیوند مجدد دو رادیکال آیل

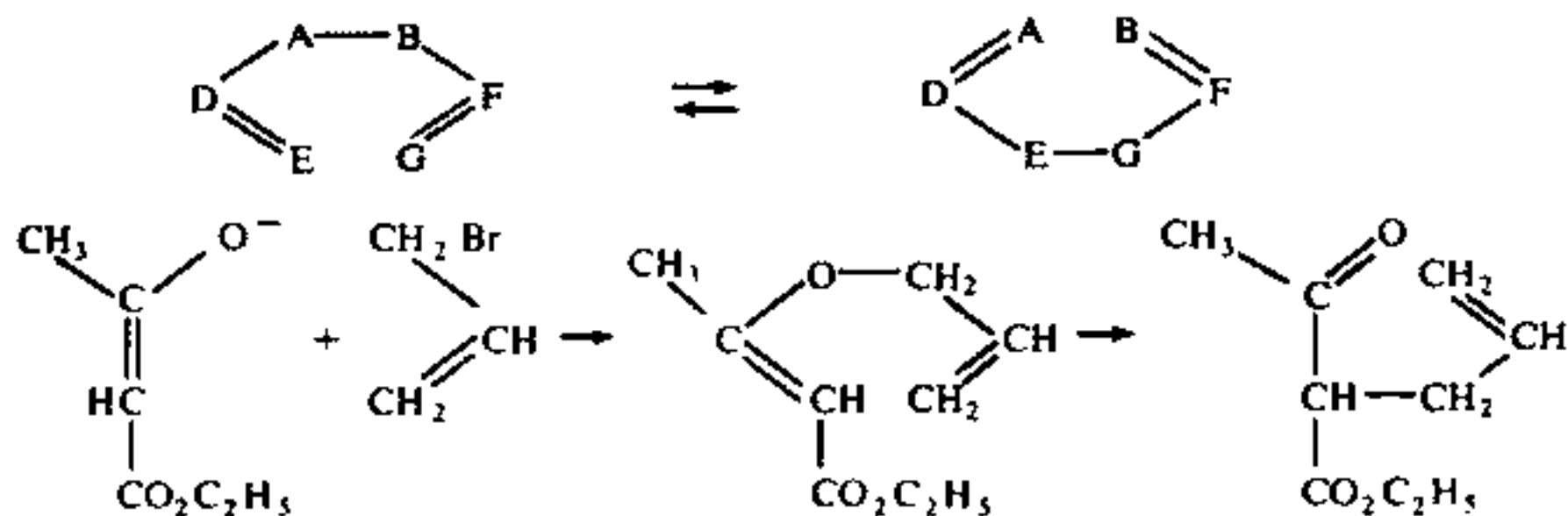
نمی‌توان انتظار فضاگزینی شگرفی داشت.

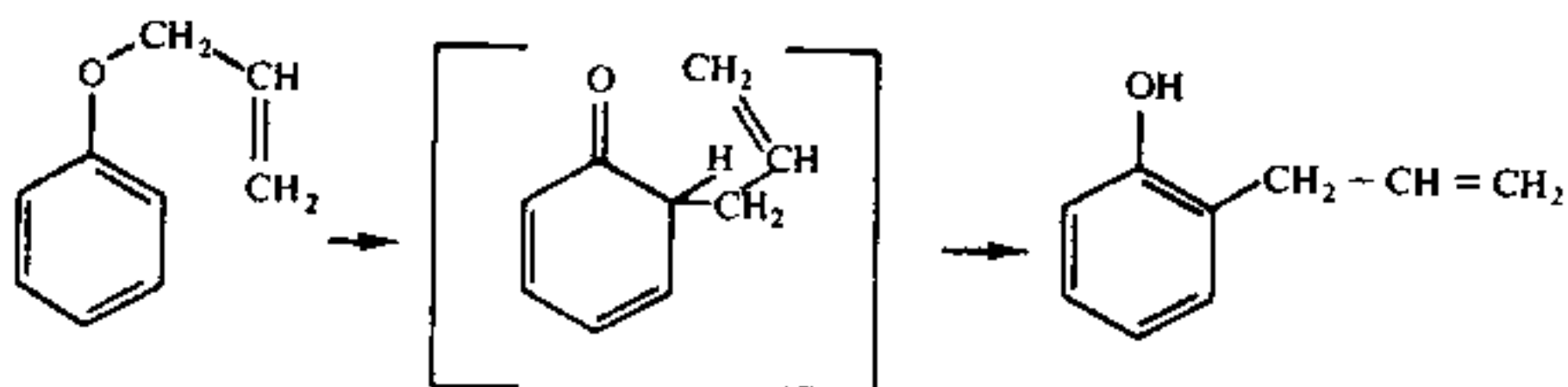


علی‌رغم پایدارتر بودن حالت گذرای صندلی وار نسبت به قایقی (حدود ۶ کیلو کالری بر مول)، در مواردی که مولکول چاره دیگری پیدا نکند، نوآرایی کوپ را از طریق حالت گذرای قایقی به سامان می‌رساند. این پدیده در نوآرایی سیس-۲،۱-دی‌وینیل‌سیکلوپروپان مشاهده می‌شود که در آن، حالت گذرای صندلی وار منجر به ترکیب فشرده و ناپایدار سیس، ترانس-۴،۱-سیکلوپنتادین می‌شود. از این رو، مولکول سیس-۲،۱-دی‌وینیل‌سیکلوپروپان به اجبار از حالت گذرای پرکشش و کرنش قایقی عبور می‌کند و ایزومر پایدار سیس، سیس-۴،۱-سیکلوپنتادین را پدید می‌آورد.

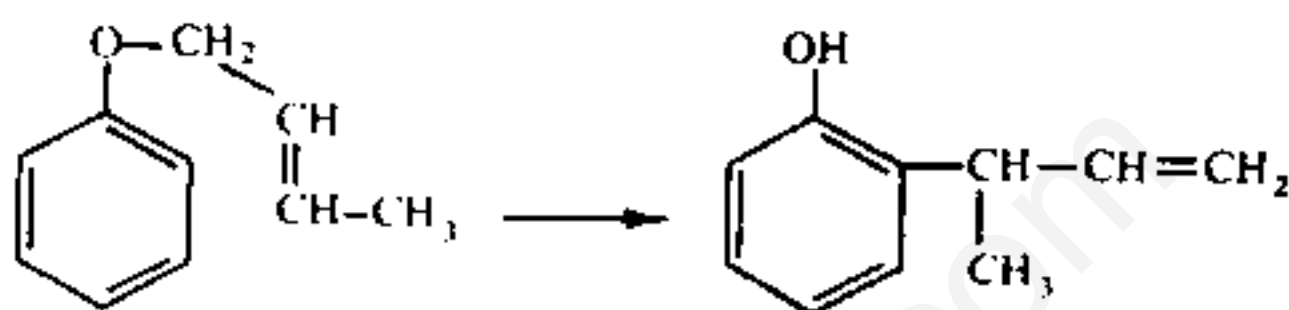
۲-۶ نوآرایی کلایزنی

نوآرایی کوپ تنها نمونه‌ای از انواع نوآرایی است. اتمهای کربن، نیتروژن، و اکسیژن، ممکن است جای هم را در اسکلت اصلی نوآرایی بگیرند. اتم A یا B در نوآرایی کلایزنی، اکسیژن و سایر اتمها کربن می‌باشند. نوآرایی چنین سیستمی منجر به تولید یک ترکیب کربونیلی سیر نشده می‌شود. از نظر تاریخی نخستین مورد این نوآرایی هنگام گرم کردن اترآلیل فرم انولی استواستیک استر مشاهده شد. کشف با اهمیت‌تر هنگامی دست داد که همان نوآرایی برای اترآلیل فنول هم مشاهده گردید. در این مورد یکی از پیوندهای دوگانه سیستم هگزادین، بخشی از حلقه بنزن بوده و همین امر دمای انجام واکنش را تا حدی بالایی برد.





بر روی نوآرایی اتر آلیل فنول، بررسیهای فراوانی انجام گرفته و مکانیسم زیر برای آن پیشنهاد شده است. در صورتی که از یک اتر استخلاف شده استفاده شود، مکان استخلاف در محصول واکنش نسبت به ماده اولیه و ارونگی پیدا می کند.

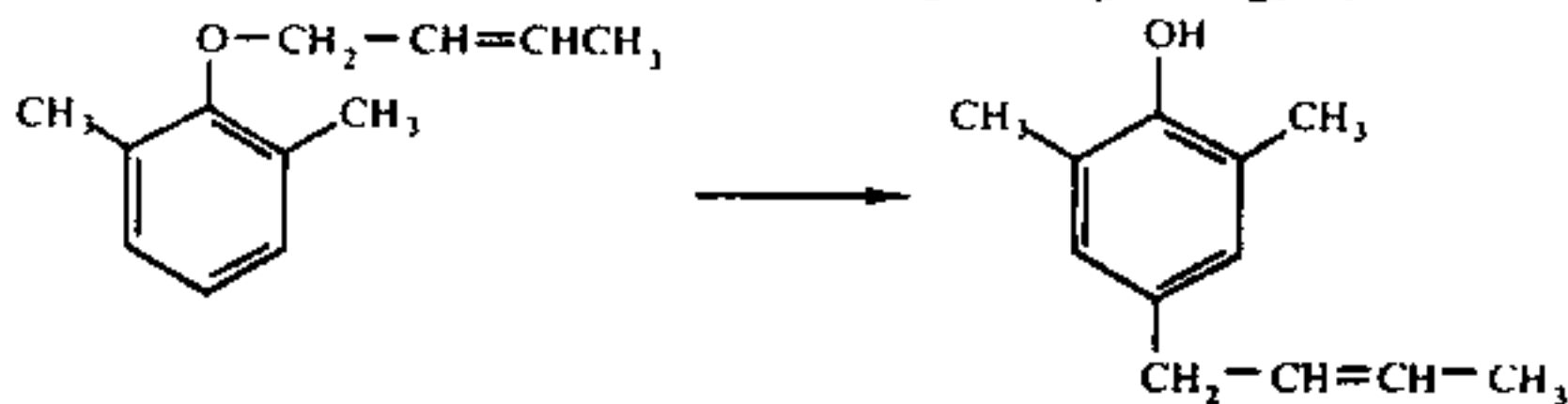


آزمایشهای دقیقی با استفاده از مولکولهای نشاندار (اتمهایی از آنها با ایزوتوپ پرتوزای جایگزین شده باشند مثل ^{14}C) انجام گرفته که نشان می دهد تکه های مولکول طی نوآرایی از هم جدا نمی شوند و از این جهت نوآراییهای کلایزنی و کوپ شبیه به همدیگرند.

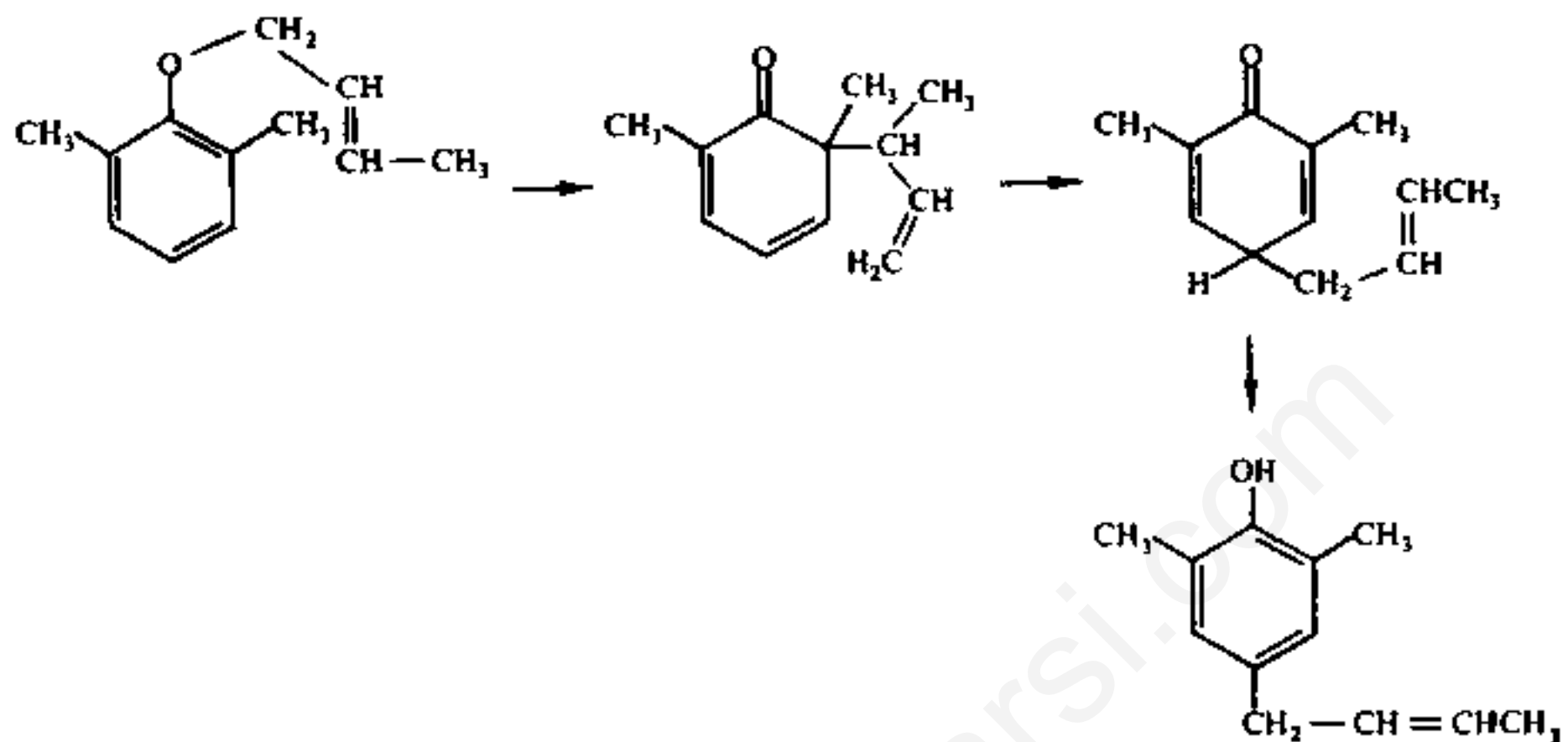
۲ - نوآرایی پارا کلایزنی

نوع جالبی از نوآرایی کلایزنی را در آلیل فنولهایی که هر دو مکان ارتو آنها توسط گروههای متیل استخلاف شده باشند، می توان مشاهده کرد. حاصل، نوآرایی پارا کلایزنی خوانده می شود، که در آن گروه آلیل پس از نوآرایی به جای مکان ارتو از مکان پارا سردر می آورد. در اینجا نیز مکانیسم واکنش درون مولکولی است، اما در صورتی که از گروه آلیل استخلاف شده استفاده شود، مکان استخلاف در محصول نهایی نوآرایی با مکان نسبی آن در ماده اولیه تفاوتی پیدا نمی کند.

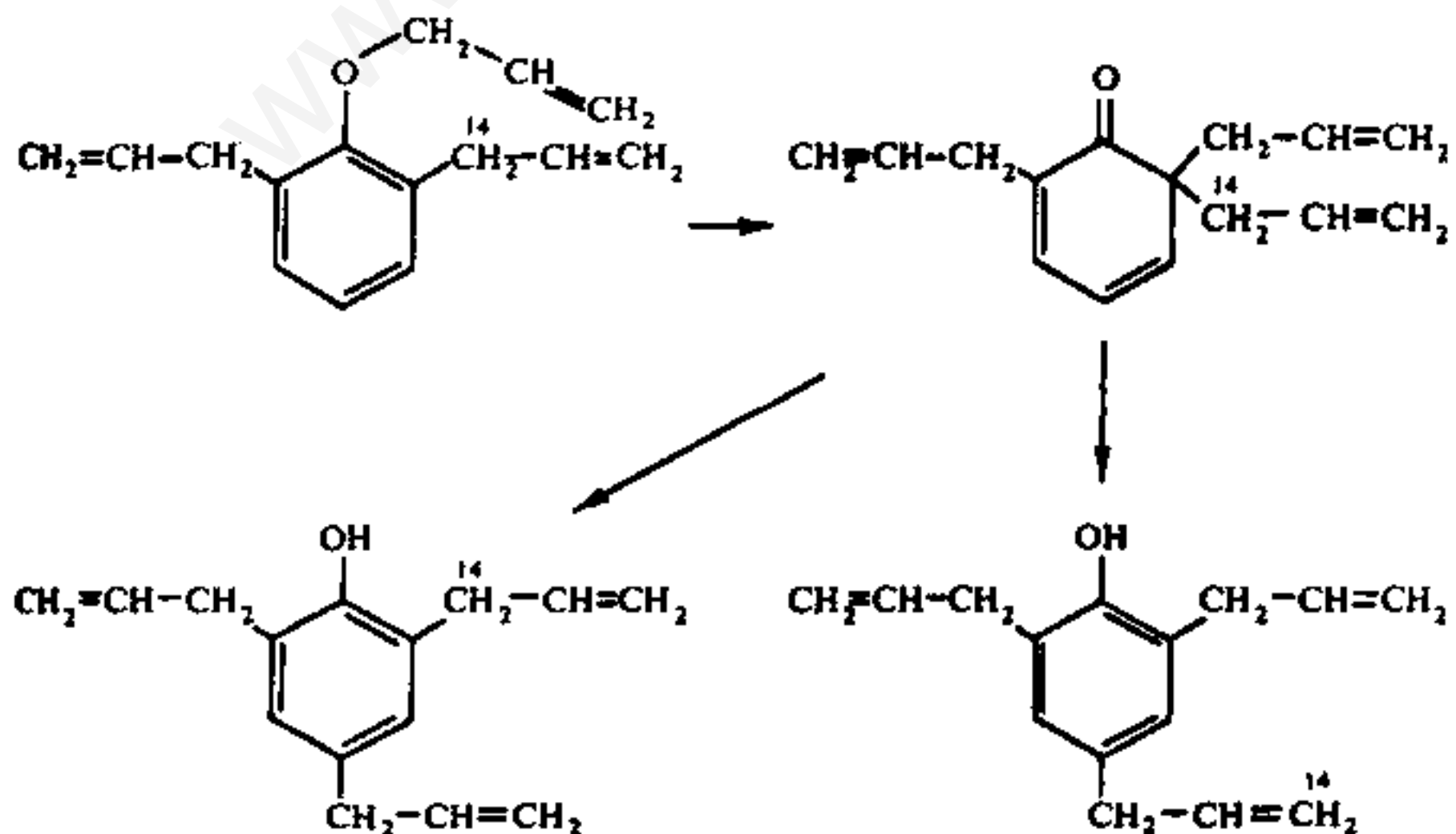
دو امکان می تواند وجود داشته باشد: نخست آنکه، کربن مستقیماً از اکسیژن جدا گشته و یکسره به مکان پارا می رود، بدون آنکه دچار و ارونگی شود و با طی انجام واکنش دوبار پدیده و ارونگی رخ داده است، که حاصل آن بقای ساختار شاخه جانبی خواهد بود (دو و ارونگی پی در پی مانند این است که اصلاً و ارونگی انجام نشده باشد). درحقیقت در نوآرایی پارا کلایزنی، دو و ارونگی پی در پی صورت می گیرد. نخست، نوآرایی معمولی کلایزنی که گروه آلیل را به مکان ارتو هدایت می کند و



سیکلو هگزادینون حاصله در مرحله بعدی، گروه آلیل را به مکان پارا می فرستد. علت این امر آن است که وجود گروه های متیل و آلیل در مکان ارتو از بازگشت خصلت آروماتیکی به سیکلو هگزادینون جلوگیری می کند. انتقال گروه آلیل از مکان ارتو به مکان پارا به وسیله نوآرایی کوپ عملی می شود و چون در مکان پارا یک اتم هیدروژن وجود دارد، مشتق پایدار فنیل به دست می آید.

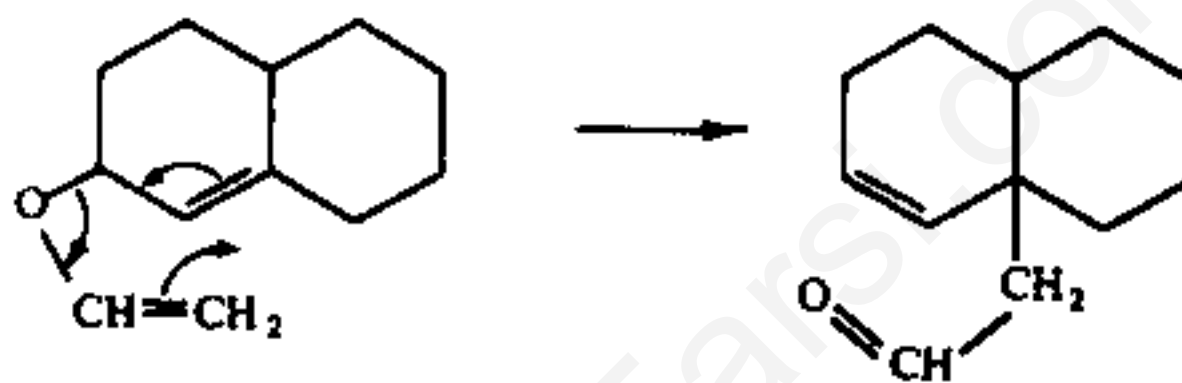


شواهد بسیاری از وجود این مسیر برای نوآرایی پاراکلازنی پشتیبانی می کنند. ماده حد واسطه سیکلو هگزادینون به طور جداگانه سنتز شده و تبدیل سریع آن به پارا آلیل فنول در اثر گرما مشاهده شده است. آزمایشهای داینامیک با استفاده از ۶،۲ - دی آلیل فنیل اتر دارای کربن پرتوزای (^{14}C) انجام شده است. حاصل نوآرایی به مکان ارتو، یک سیکلو هگزادینون است که در آن هریک از گروه های آلیل نشاندار و بی نشان (به ترتیب، دارا یا فاقد ^{14}C) می تواند به مکان پارا مهاجرت کند. مقدار پرتوزایی در مکان پارا و جایگاه آن بر روی گروه آلیل، تأیید کننده مسیر پیشنهادی برای نوآرایی پاراکلازنی می باشد.



بررسیهای سیستماتیکی درباره سرعت نوآرایی در آلیل فنیل اترها به منظور شناسایی وضعیت الکترونی و نوآرایی کلایزنی انجام گرفته است. به طور کلی، گروههای هدایت کننده ارتو، پارا نظیر گروههای متوکسی و هالوژن، واکنش را تسریع می‌کنند، در صورتی که گروههای هدایت کننده متا اثر چندانی بر روی سرعت ندارند. به علت ماهیت همزمانی نوآرایی کلایزنی، هیچ کدام از استخلافها اثر شدیدی بر روی سرعت انجام واکنش ندارند.

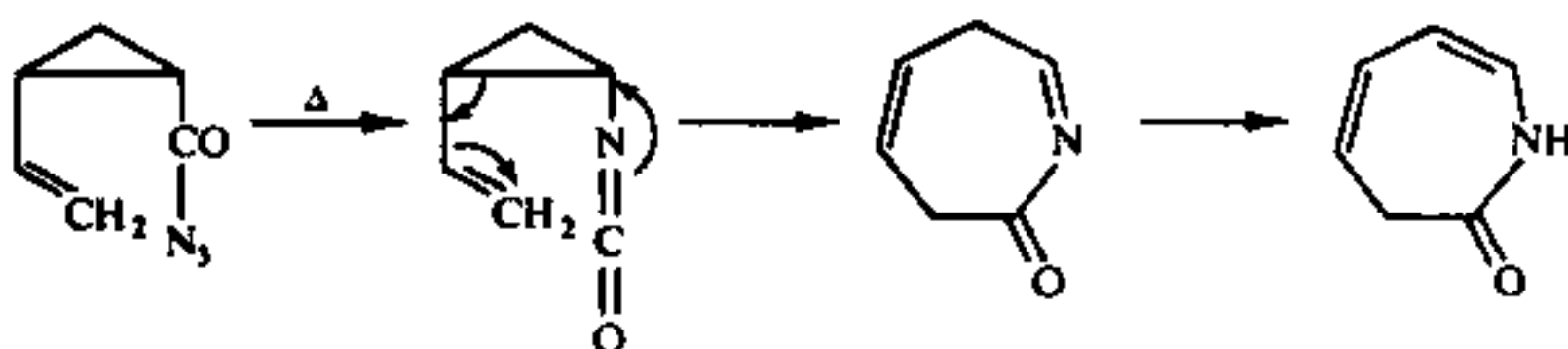
نوآرایی کلایزنی دارای اهمیت فراوانی در سنتز است. در شیمی آلی، سنتز ترکیباتی با کربن نوع چهارم (چهار استخلاف روی یک کربن) کار دشواری است در حالی که بسیاری از مواد طبیعی دارای چنین کربنهایی هستند؛ لذا روشهایی که منجر به تشکیل چنین مراکزی می‌شوند از اهمیت شایان برخوردارند. یکی از نمونه‌های کاربرد نوآرایی کلایزنی برای این منظور، در زیر آورده شده است. اتر وینیل یک الکل β, γ - سیر نشده، در اثر گرما به الدهید تبدیل می‌شود.



۲ - سایر دگرگونیهای نوآرایی کوپ

هنوز تمام ترکیبات ممکن همگزادین که در آنها اتمهای کربن، اکسیژن، و نیتروژن جایگزین شوند (صفحه ۱۶ را ببینید) مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. برخی از این ترکیبات هنوز تهیه نشده‌اند و در مورد برخی دیگر نیز انجام نوآرایی از نظر انرژی با مشکل روبه‌روست. بنابراین، از یک ۱، ۴ - دی کتون ($E = G = O$) انتظار نمی‌رود که به یک پراکسید تبدیل شود. اما، از سوی دیگر، دی وینیل پراکسید به دی کتون مربوط تبدیل خواهد شد.

نمونه جالبی از نوآرایی کوپ که شامل یک هترواتم می‌باشد در زیر نشان داده شده است. آزید حاصل از سیس - ۲ - وینیل سیکلو پروپان کربوکسیلی اسید در شرایط واکنش کورتیوس به ایزوسیانات مورد انتظار تبدیل نمی‌شود و به جای آن نوآرایی کوپ انجام گرفته و آمید حاصل می‌شود. برای ملاحظه سایر گونه‌های نوآرایی کوپ که شامل هترواتمهای مختلف باشند به مسائل آخر این فصل مراجعه کنید.



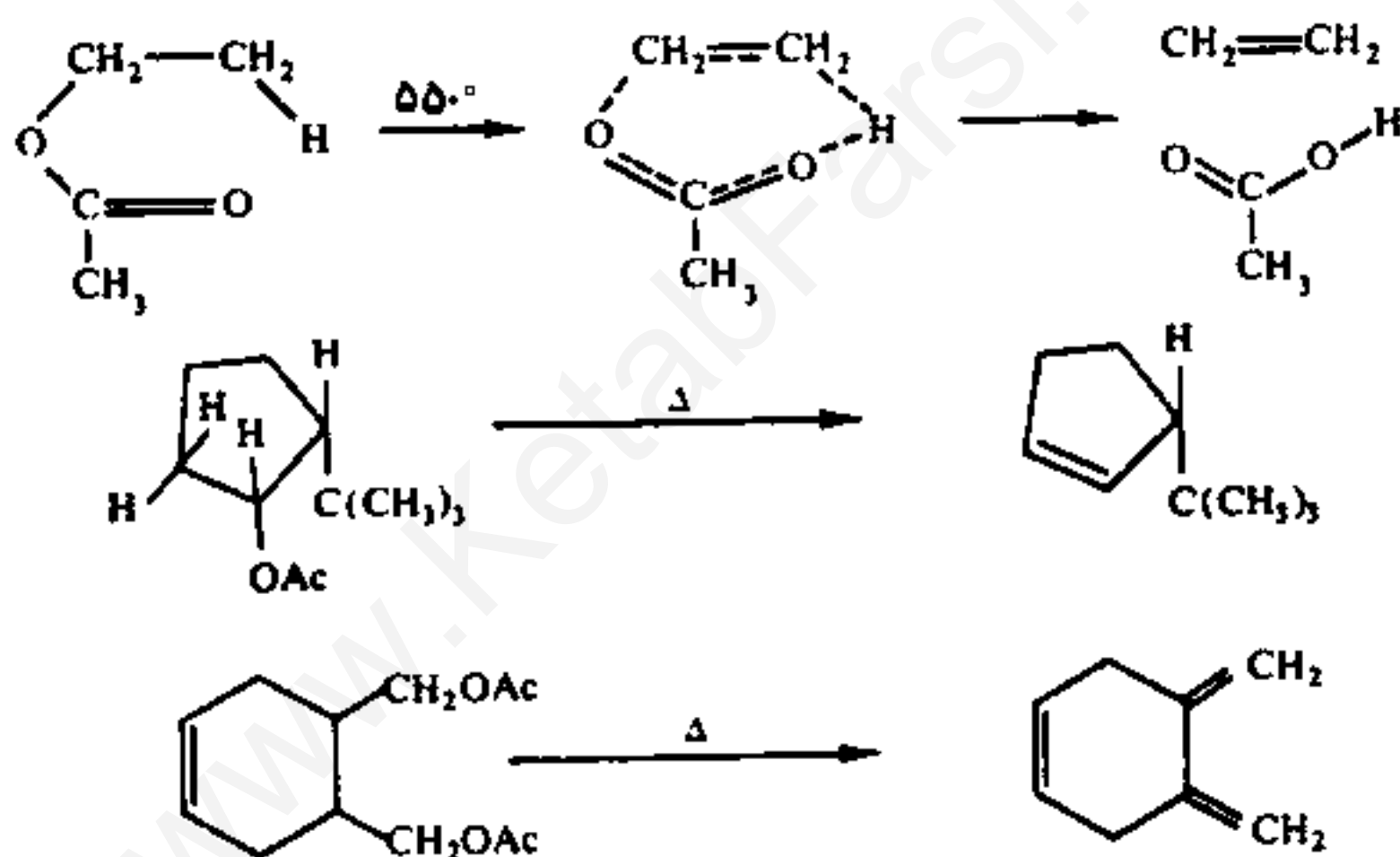
۲ - ۹ واکنشهای حذفی حلقه‌ای

شماری از مولکولهای آلی، شامل استرها، آمین اکسیدها، و حتی هیدروکربنها بر اثر گرما دستخوش تجزیه شده و به آلکنها تبدیل می‌شوند. این واکنشها از نظر سنتزی اهمیت فوق العاده‌ای دارند، زیرا راه دیگری برای انجام واکنشهای حذفی که معمولاً در شرایط اسیدی یا بازی انجام پذیرند، به دست می‌دهند.

این فرایندها نمونه‌های دیگری از واکنشهای مولکولی هستند. زیرا شامل رادیکالها یا یونهای حدواسط نمی‌باشند.

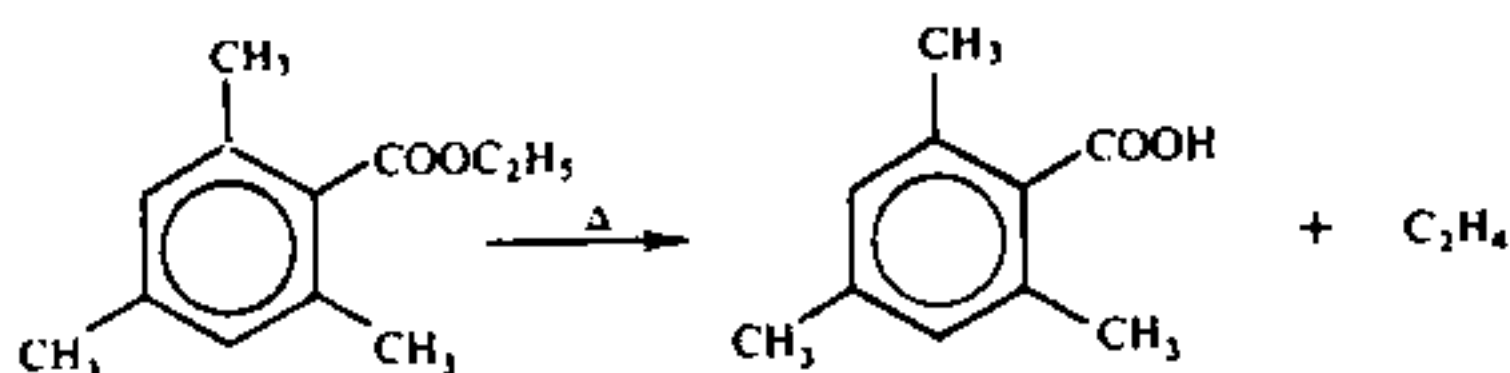
۲ - ۱۰ پیرولیز استری

بیشتر استرهایی که دارای یک اتم هیدروژن در مکان بتا (β) نسبت به گروه کربونیل باشند در دمای ۴۰۰ تا ۵۵۰°C تجزیه شده و کربوکسیلی اسید و آلکن پدید می‌آورند. صورت ساده این واکنش به شرح زیر است:



در دمای ۵۵۰°C اتیلن و استیک اسید با بهره‌ی بالا به دست می‌آیند. دو ویژگی این واکنش، آن را از نظر سنتزی ممتاز می‌گرداند. نخست این که واکنش وضع فضایی ویژه (سیس) دارد و آلکن حاصله به ندرت دستخوش نوآرایی می‌شود.

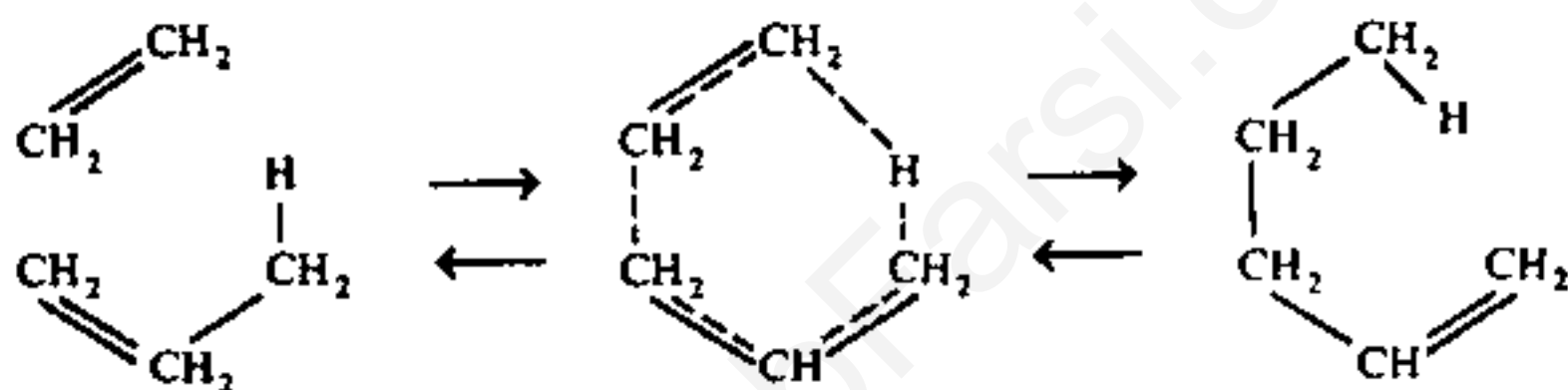
اولفینهایی که تاب تحمل شرایط آبگیری در محیط اسیدی را ندارند به سهولت با این روش حذف گرمایی تهیه می‌شوند.



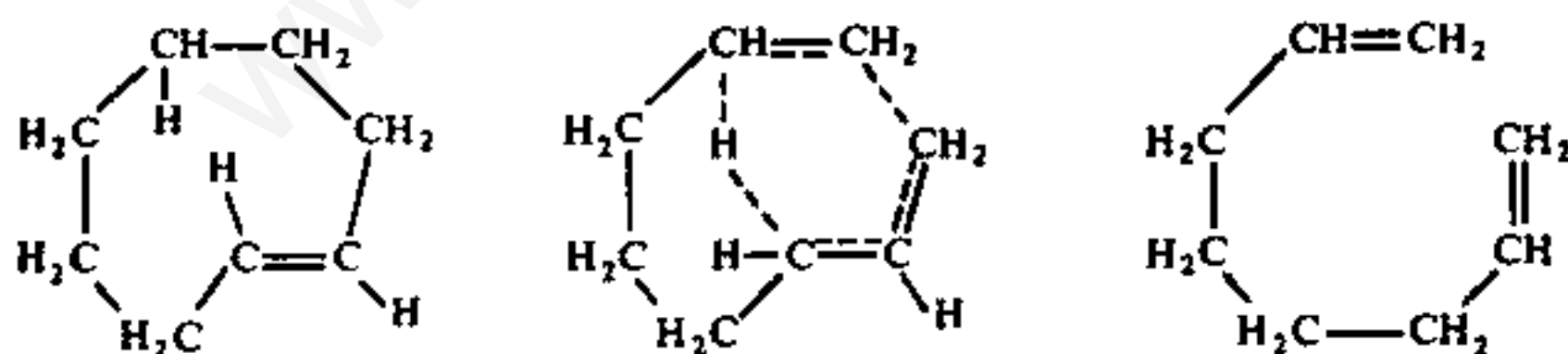
ماهیت استخلافهای متصل شده به کربنی که گروه استیل ترک کننده بر روی آن قرار دارد، ممکن است اثری جزئی بر روی سهولت کنده شدن و حذف گروه استر داشته باشد. در مورد استاتهای نوع اول، دمای انجام واکنش حدود 500°C می باشد، در حالی که استاتهای نوع دوم به 450°C و استاتهای نوع سوم به 400°C نیاز دارند. به طور کلی، اثر استخلافها بر روی سرعت واکنشهای پیرولیز کوچکتر از اثر همان استخلافها بر روی سرعت فرایندهای یونی می باشد، و این امر با مولکولی بودن این گونه واکنشها سازگاری کامل دارد.

۲ - ۱۱ واکنش «ان»

واکنش پیرولیزی حذف گروه استات را می توان حالتی ویژه از فرایند کلی «ان» دانست. ساده ترین نوع این واکنشها را می توان، واکنش بین اتیلن و پروپیلن دانست. البته اطلاعی از انجام این واکنش در جهت راست یا چپ نداریم ولی حالتی پیچیده تر این فرایند شناخته شده اند.



نمونه ای از واکنش «ان» (در حقیقت عکس آن retro-ene)، یعنی شکستن یک آلکن به یک دیان را می توان هنگام گرم کردن ترانس - سیکلواکتن یا ترانس - سیکلونون که منجر به تبدیل آنها به یک دیان می شود، مشاهده کرد. در این موارد، بر اثر گشوده شده حلقه، انرژی کشش - کرنش و فشار درونی مولکول کاهش پیدا می کند.



در مورد استیلن، برخلاف اتیلن، واکنش با سهولت بیشتری انجام می پذیرد.

