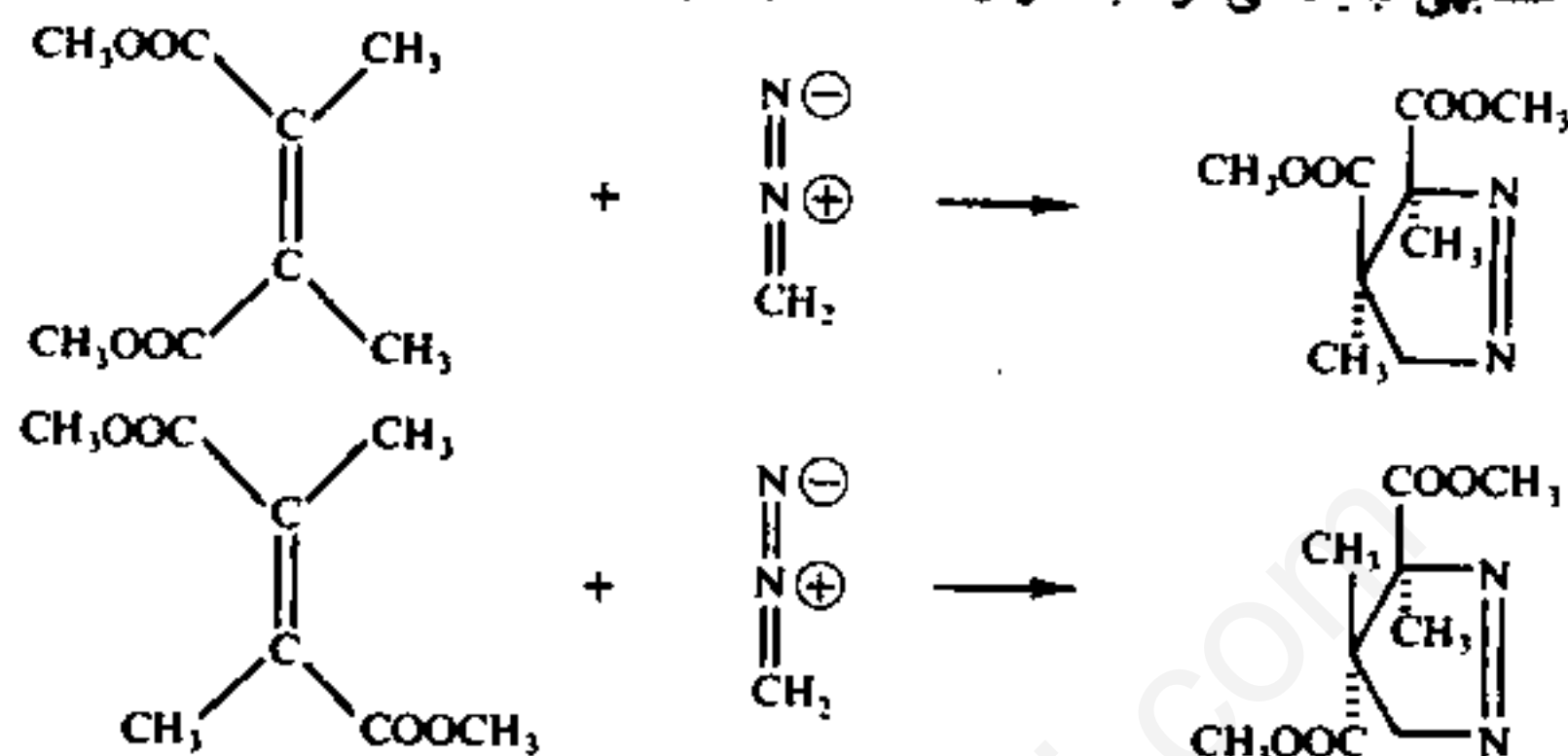


واکنشهای حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی، فضاویژه هستند. دی‌آزومتان بادی متیل دی‌متیل فورمات ردی متیل

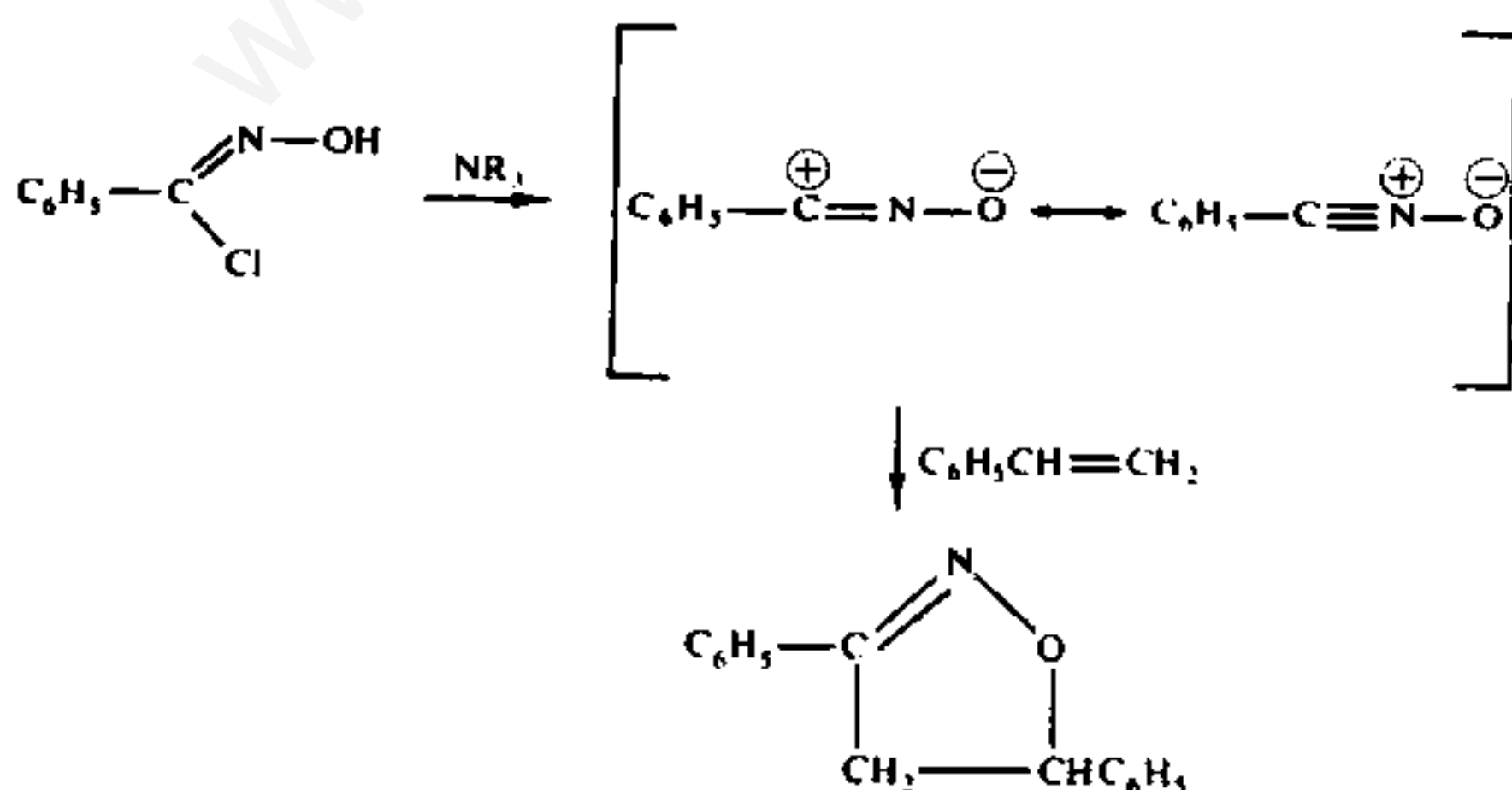
دی‌متیل مالئات ترکیب شده پیرازولینهای ایزومری تولید می‌کند. جالب توجه است که فعالیت‌های نسبی...
دسته‌ای از اولفینها در واکنشهای حلقه‌زایی ۳،۱ به عنوان دوقطبی دوست، و همچنین، در واکنش دیلز-آلدر، به عنوان دین دوست، جالب توجه می‌باشد. به طور کلی، در هر دو مورد در رابطه با فعالیت اولفین، از الگوی مشابهی تبعیت می‌شود. به عنوان مثال، حضور گروه‌های الکترون کشنده متصل به پیوند دو گانه



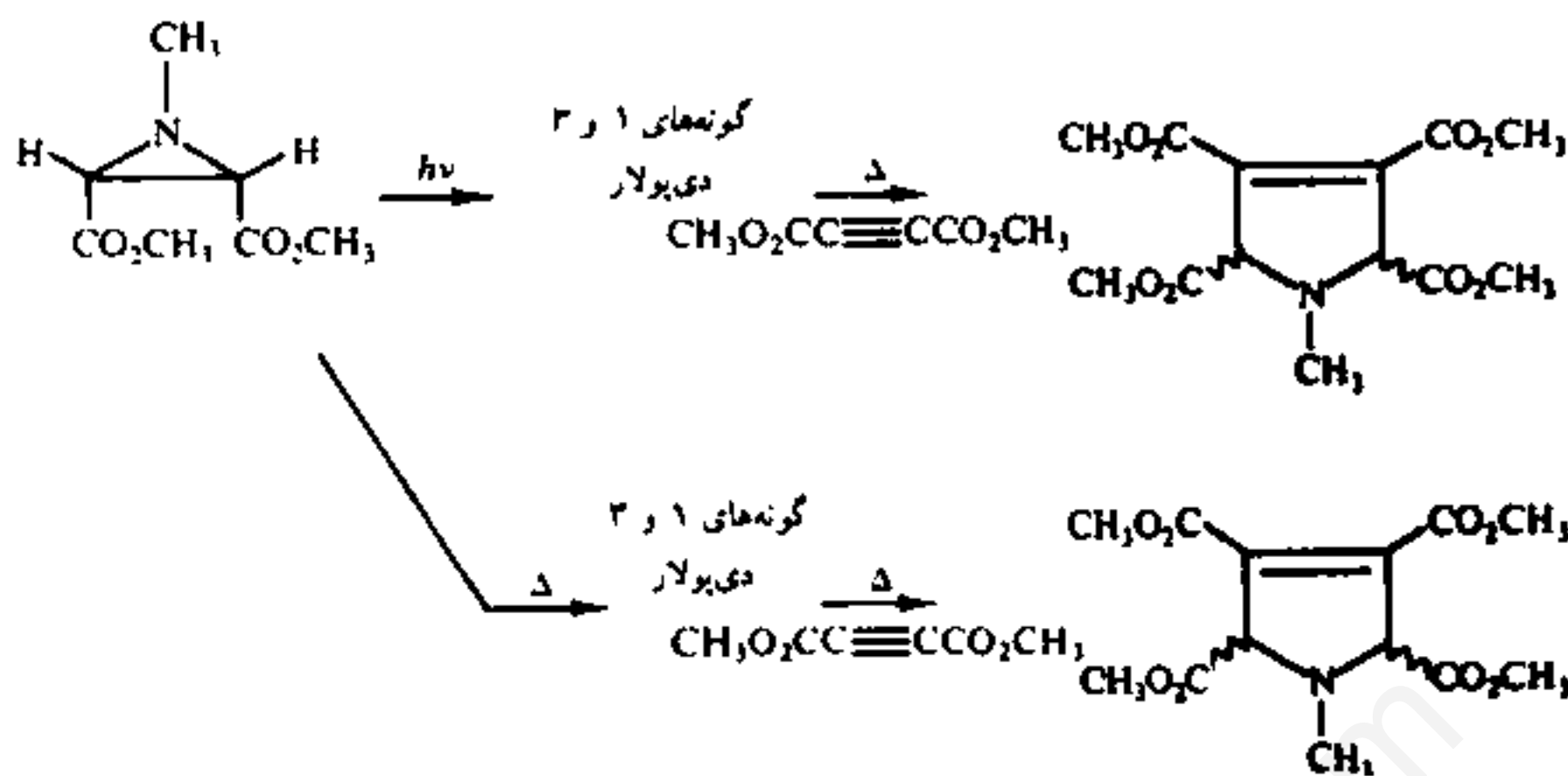
سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. بنابراین، سرعت واکنشی مالئیک انیدرید و اتیل آکریلات بادی فنیل دی‌آزومتان در مقایسه با واکنش استیرن با همین ترکیب، به ترتیب، ۴۰۰ و ۵۰۰ مرتبه سریعتر است. در واکنشهای افزایشی ۳،۱-دوقطبی تأثیر حلال بر روی سرعت افزایش، خیلی ناچیز است که مؤید همزمان بودن این واکنش و توزیع جزئی بار در حالت گذار می‌باشد.

در بسیاری از واکنشهای افزایشی ۳،۱ موضوع جهت‌یابی مطرح می‌شود.

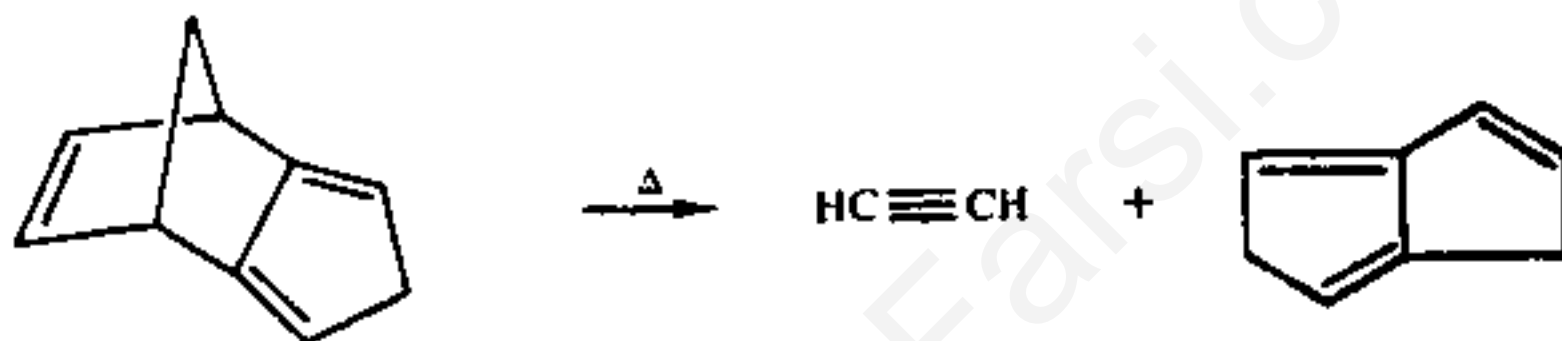
نوع فراورده تشکیل شده را غالباً تأثیرات فضایی تعیین می‌کند. به عنوان مثال، نتیجه واکنش فنیل-نیتریل اکسید با استیرن، ۵-ایزواکسازولین می‌باشد که در آن دو گروه فنیل در دورترین فاصله ممکن نسبت به یکدیگر قرار گرفته‌اند.



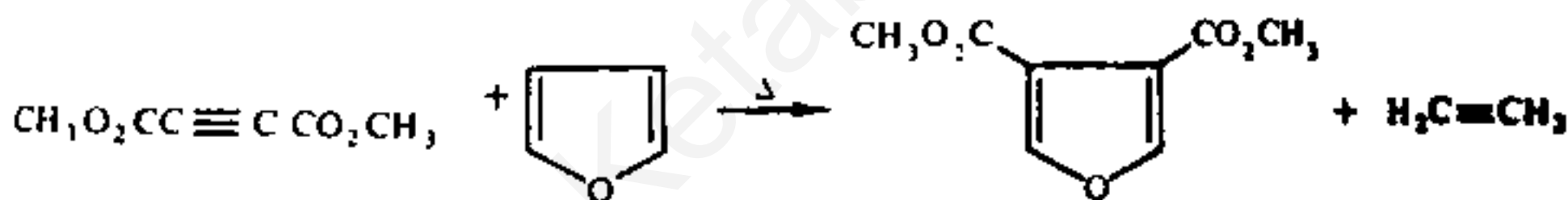
۱- شیمی فضایی واکنشهای همزمان زیر را پیش بینی کنید.



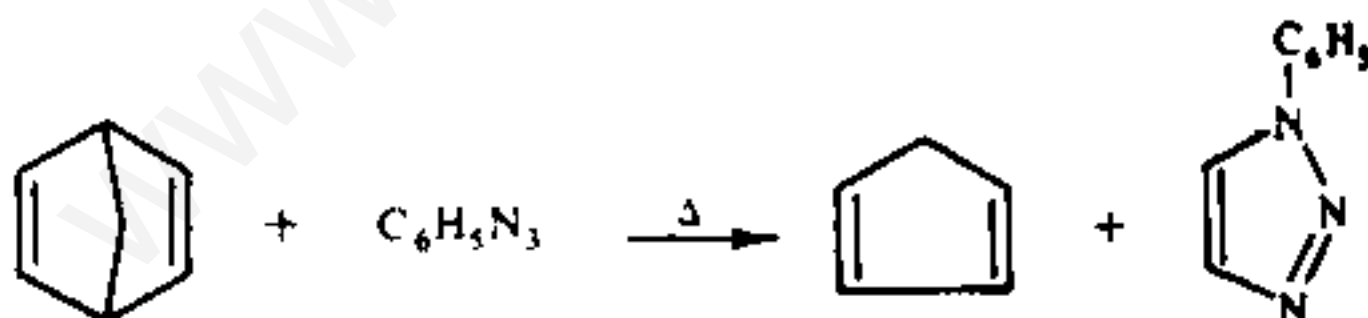
۲- تبدیل زیر شامل دو واکنش همزمان مجاز از نظر گرمایی می‌باشد. مکانیسمی برای آن پیشنهاد کنید.



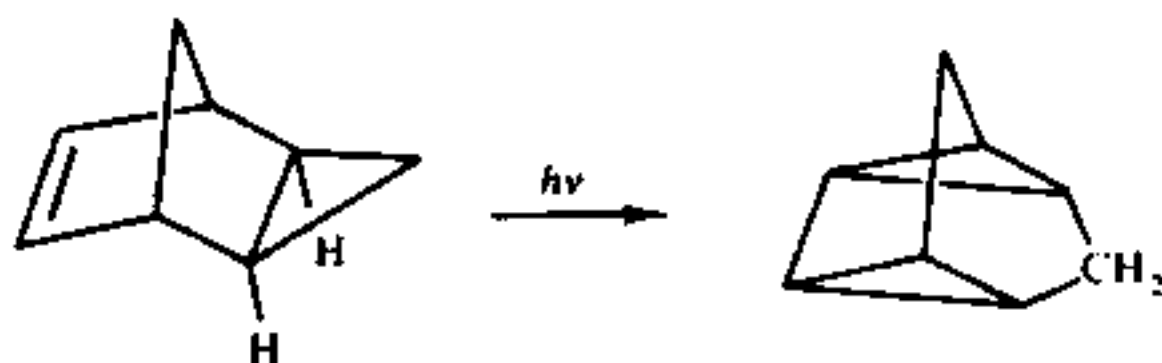
۳- مکانیسمی برای واکنش زیر پیشنهاد کنید.

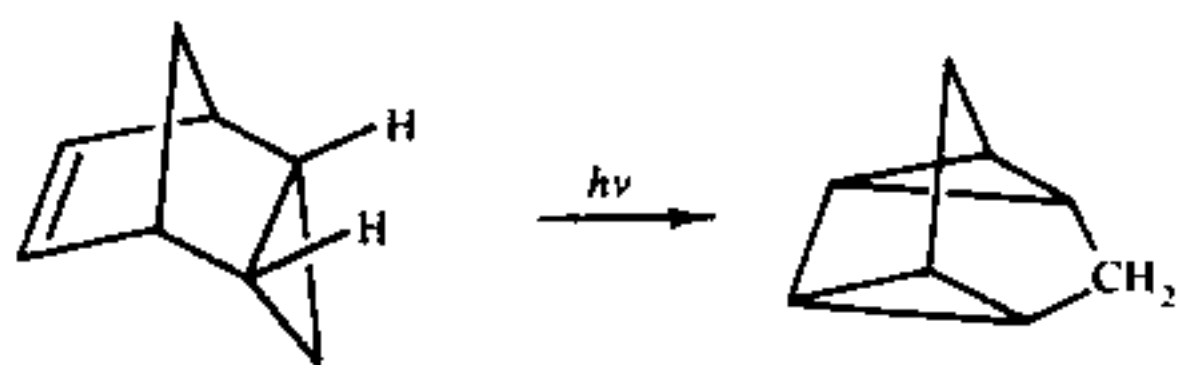


۴- مکانیسمی برای واکنش زیر پیشنهاد کنید.



۵- دو واکنش حلقه‌زایی $\sigma_2 + \sigma_2$ زیر را در نظر بگیرید. یکی از این واکنشها شامل فرایند بازداري - بازداري و دیگری شامل فرایند وارونگی - وارونگی در اتمهای کربن پیوند زیگما می‌باشد. نشان دهید که کدام فرایند برای کدام ترکیب اتفاق می‌افتد. انتظار دارید کدام واکنش راحت‌تر انجام بگیرد و چرا؟





مراجع

1. O. L. Chapman and G. Lenz, "Photocycloaddition," Chapter VII in *Organic Photochemistry*, Vol. 1, ed. O. L. Chapman. New York: Dekker, 1967.
2. R. Huisgen, R. Grashey, and J. Sauer, "Cycloaddition Reactions of Alkenes," in *The Chemistry of Alkenes*, ed. S. Patai. New York: Interscience, 1964, p. 739.
3. A. Wasserman, *Diels-Alder Reactions*, New York: Elsevier, 1965.
4. S. I. Miller, "Stereoselection in the Elementary Steps of Organic Reactions," in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 6, ed. V. Gold. New York: Academic Press, 1968, p. 185.
5. R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*. New York: Academic Press, 1970.

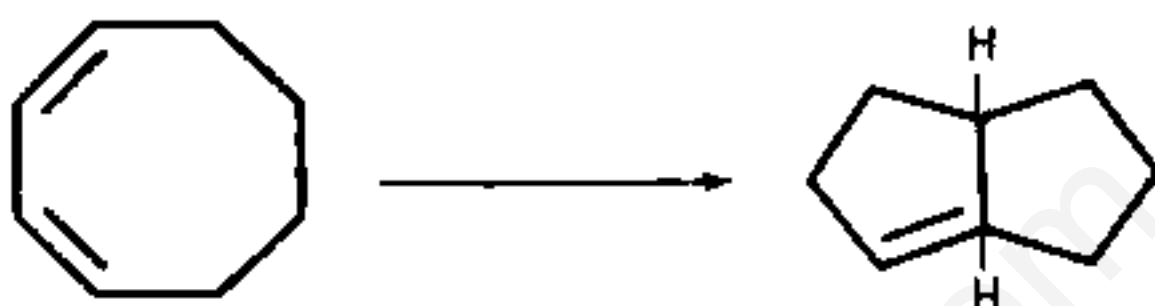
www.KetabFarsi.com

پیوست ۱

مسائل بیشتر

۱ - در مجاورت نور، ترانس، ترانس، ترانس - هگزا - ۴،۲ - دین کدام ایزومر ۴،۳ - دی متیل سیکلوهپتن را تولید می کند؟

۲ - ترکیب سیس، سیس سیکلو اکتا - ۳،۱ - دین در اثر مجاورت با (N) فنیل پتاسیم و (II) H^+ تولید بیسیکلو [۳۰۳۰۰] اکتا - ۲ - ان می کند. ضمن ارائه مکانیسم مناسبی برای این تبدیل، شیمی فضایی محصول را پیش بینی کنید.

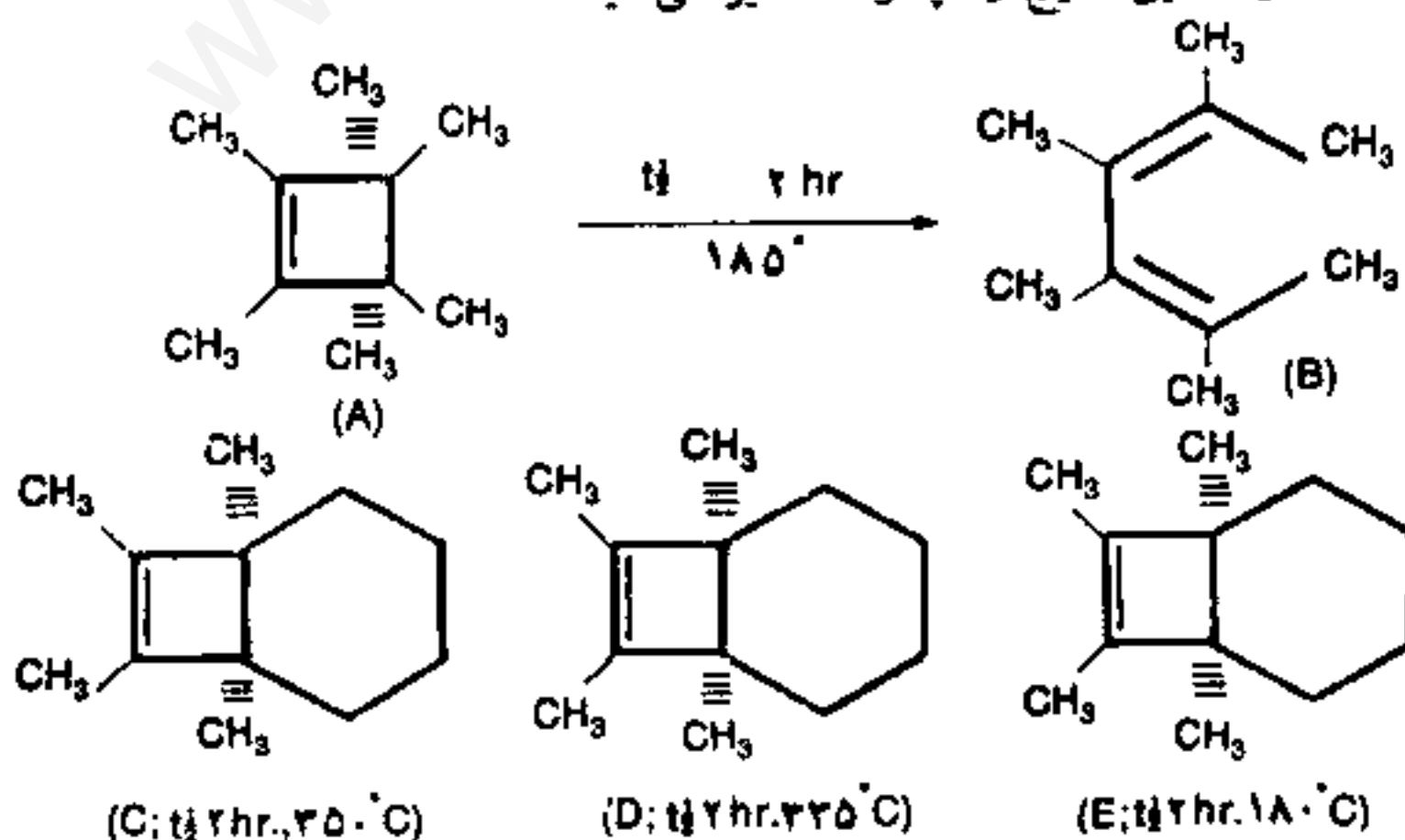


۳ - با استفاده از نمودار همبستگی در مورد یک چرخش همسو و ناهمسو پیکربندی الکترونی سیکلوهپتن حاصل از حالت پایه بوتادین را به وسیله همین چرخشها پیش بینی کنید.

۴ - در اثر برش گرمایی سیس - ۴،۳ - دی متیل سیکلوهپتن کدام ایزومر هندسی هگزا - ۴،۲ - دین تشکیل خواهد شد؟

۵ - با در نظر گرفتن امکان دو چرخش همسو در برش ترانس - ۴،۳ - دی متیل سیکلوهپتن، در یک واکنش گرمایی کدام ایزومر هگزا - ۴،۲ - دین تولید خواهد شد؟ چرا فقط یک ایزومر می تواند تشکیل شود؟

۶ - تبدیل گرمایی ترکیب A به B در $185^\circ C$ دارای نیمه عمر ۲ ساعت می باشد. در صورتی که سیستمهای D، C و E برای انجام واکنشهای الکتروسیکلی مشابه با همان سرعت به ترتیب احتیاج به ۳۵۰، ۳۳۵ و $180^\circ C$ دارند. این نتایج را چگونه تفسیر می کنید؟



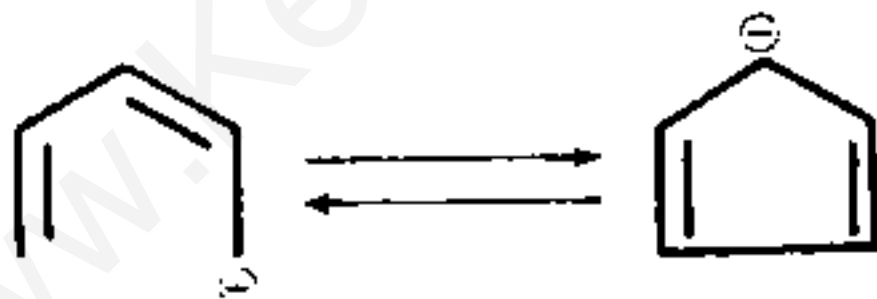
۷ - اگر واکنش الکتروسیکلی سیس، سیس - سیکلواکتا - ۳،۱ - دین به طریق فتوشیمیایی تولید بیسیکلو [۰.۲.۴] اکتا - ۷ - ان بکند شیمی فضایی آن را مشخص کنید. اگر واکنش طی دو مرحله زیر همین محصول را تولید کند در این صورت شیمی فضایی آن چه خواهد بود؟ (f) اول فتوایزومری شدن به سیس، ترانس - سیکلواکتا - ۳،۱ - دین سیس (//) یک واکنش حلقوی شدن الکتروسیکلی در اثر گرما.

۸ - شکل هندسی کاتیون بنت - ۳ - ان - ۲ - پل را که در اثر باز شدن الکتروسیکلی کاتیونهای زیر در حضور گرما تشکیل می شود مشخص کنید (g) کاتیون ترانس - ۳،۲ - دی متیل سیکلو پروپیل (b) کاتیون سیس - ۳،۲ - دی متیل سیکلو پروپیل آیا در مورد (b) بیش از یک ایزومر وجود خواهد داشت؟

۹ - ترکیب ترانس، سیس، ترانس - اکتا - ۶،۴،۲ - ترین به طور گرمایی و فتوشیمیایی تولید ۵،۶ - دی متیل سیکلو هگزا - ۳،۱ - دین می کند چرخش مجاز را مشخص کرده و شیمی فضایی محصول را پیش بینی کنید.

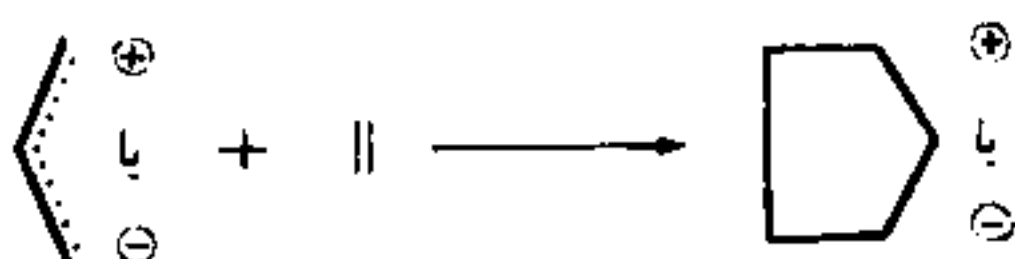


۱۰ - با استفاده از نمودار همبستگی و اصل ابقاء تقارن اوربیتالی نشان دهید که تبدیل مابین آنیون پنتادینیل و سیکلوپنتادینیل با چه چرخشی مجاز خواهد بود؛ چرخش همسو یا ناهمسو؟



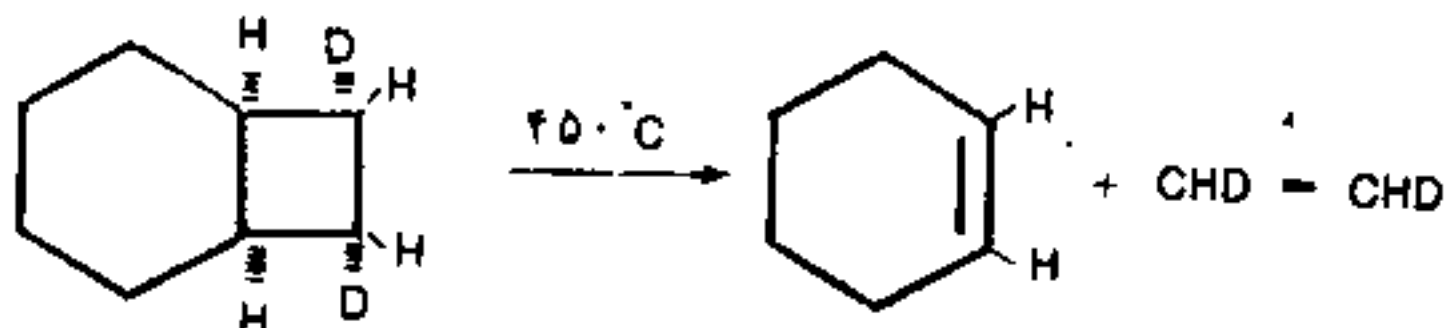
۱۱ - اگر واکنش حلقه زایی ترانس، ترانس هگزا - ۴،۲ - دین و ترانس - بوت - ۲ - ان در حضور گرما به طور همزمان به صورت تک رخشی - تک رخشی انجام گیرد چه شیمی فضایی برای مشتق سیکلو هگزن به دست آمده انتظار دارید؟

۱۲ - اوربیتالهای مولکولی دخیل در واکنش حلقه زایی یک گونه پروپ - ۲ - انیل و یک اولفین که منجر به تولید یک گونه سیکلوپنتیل می شود کدامند؟ (توجه: تعداد اوربیتالهای محصول باید برابر تعداد اوربیتالهای واکنشگرها باشند).

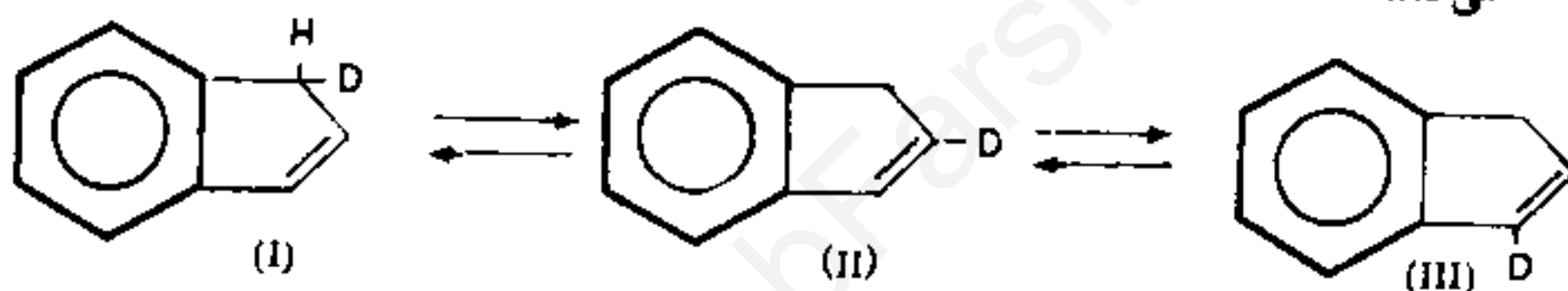


۱۳ - در اثر فتولیز (a) سیس - بوت - ۲ - ان (b) ترانس - بوت - ۲ - ان و (c) مخلوطی از سیس و ترانس - بوت - ۲ - ان چه ایزومرهایی از ۱،۲،۳،۴ - تترامتیل سیکلو بوتان تشکیل خواهند شد. فرض بر این است که فتوایزومری شدن واکنشگرها صورت نمی‌گیرد.

۱۴ - اگر برش گرمایی سیس - بیسیکلو [۰.۲.۴] اکتان که منجر به تولید سیکلو هگزین و اتیلن می‌شود به طور همزمان انجام بگیرد، باید یک مسیر تک‌رخی - دورخی دنبال شود. در مورد سیستم زیر که به وسیلهٔ دتریم نشاندار شده چه شکل هندسی برای اتیلن - D_۲ انتظار دارید.

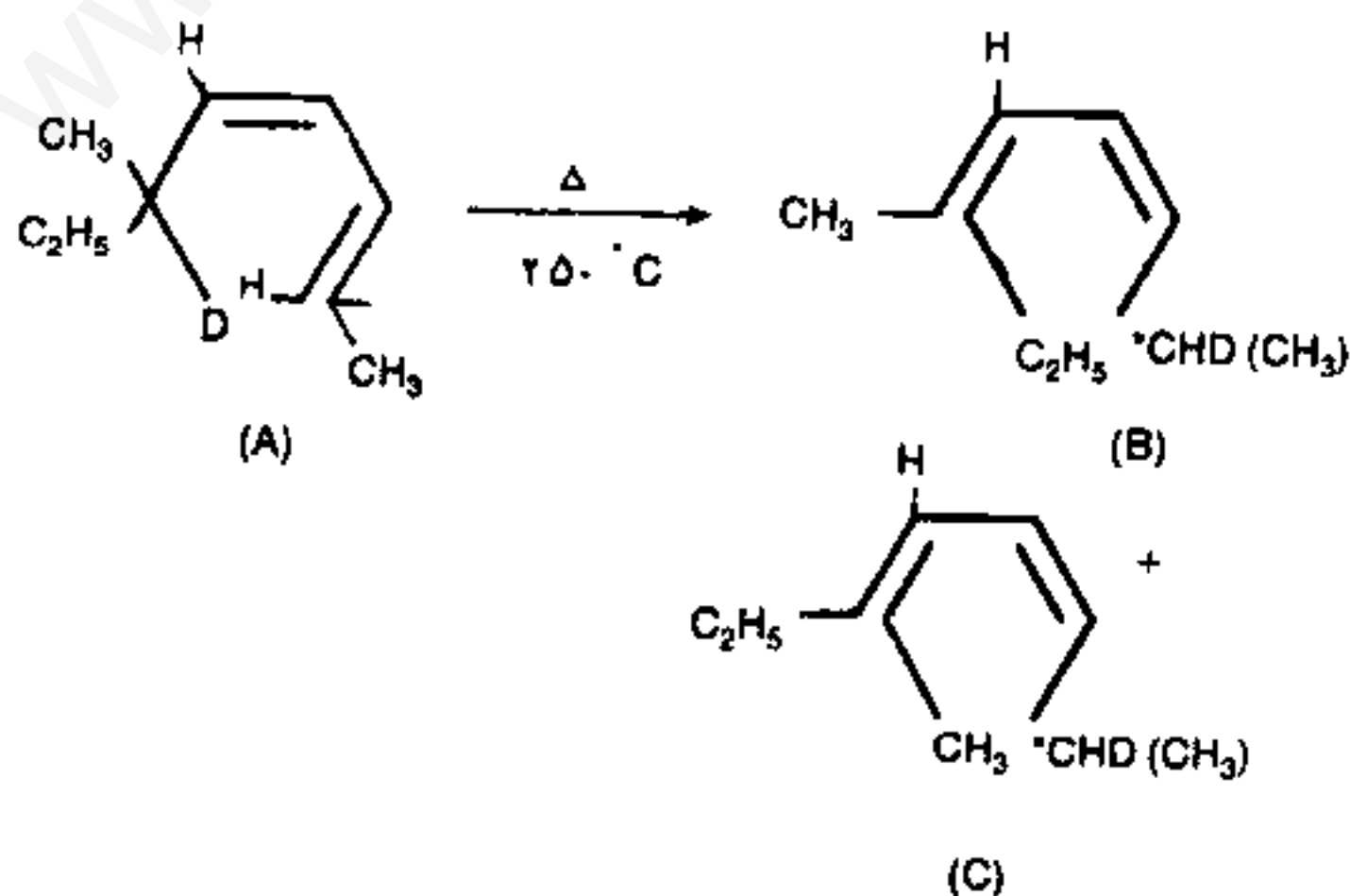


۱۵ - در ترکیب ۳ - دتریو ایندن (I) در اثر حرارت، دتریم تمام سه موقعیت غیر آروماتیک را اشغال می‌کند. توضیح دهید. الف - این واکنش چه نوع واکنشی است. ب - دتریم طی چه اعمال مجازی چنین می‌کند.



۱۶ - در مهاجرت فتوشیمیایی [۴.۱] هیدروژن در یک کاتیون بوت - ۲ - اتیل، که به طریق همزمان انجام می‌گیرد، مسیر مجاز تقارنی تک‌رخی است یا دورخی؟

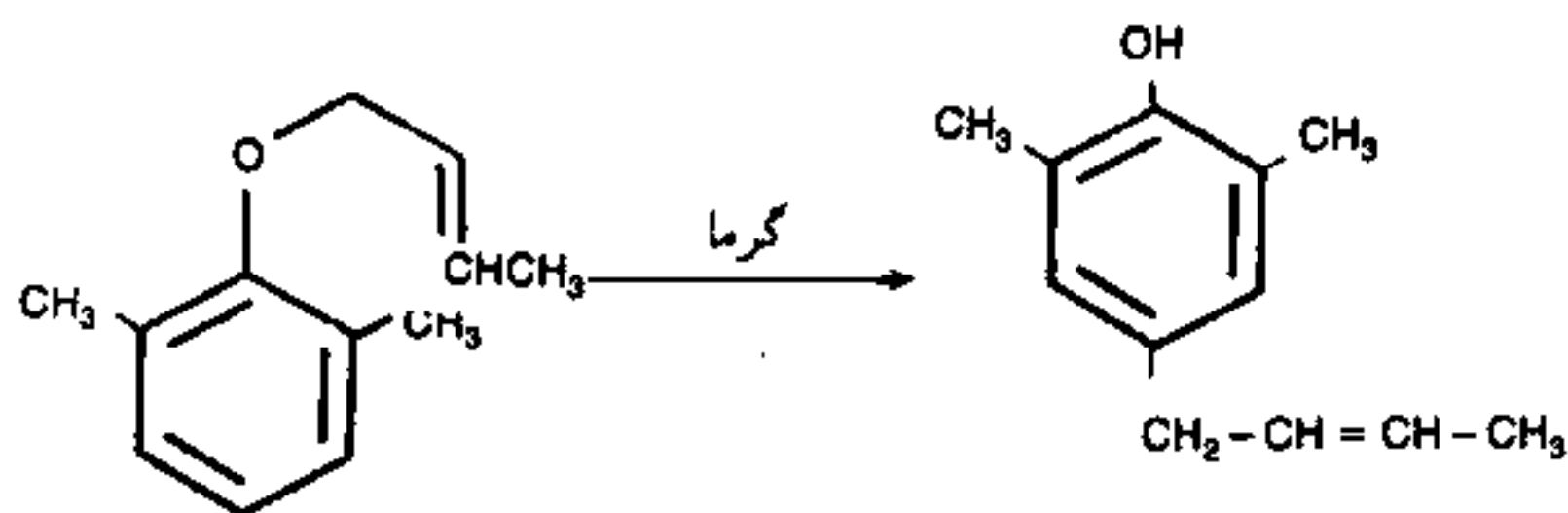
۱۷ - مهاجرت [۵.۱] هیدروژن در ترکیب A در اثر گرما، ترکیبهای B و C را به وجود می‌آورد. شیمی فضایی اتمهای کربن نشاندار (*) را در فراورده‌های B و C مشخص کنید.



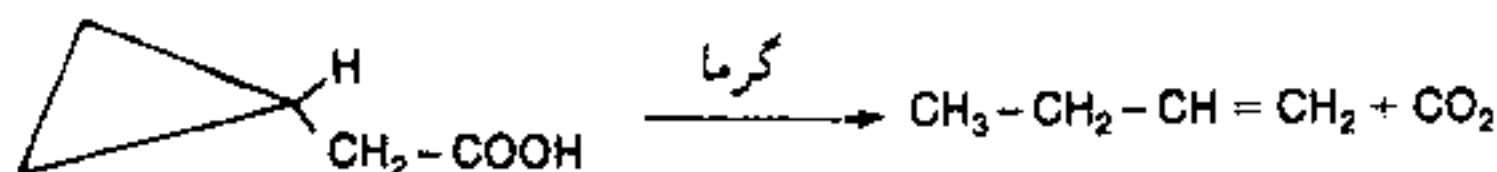
پیوست II

نمونه‌ای از پرسشهای امتحان درس فتوشیمی

- ۱ - انرژی کل برای یک مولکول از چه نوع انرژی‌هایی تشکیل شده است؟ آنها را نام ببرید و بگویید کدام یک کوانتایی است و کدام یک نیست.
- ۲ - رابطه بین سرعت یک واکنش و انرژی فعالسازی آن را بیان کنید.
- ۳ - تفاوت‌های اساسی بین تحریک گرمایی و تحریک فتوشیمیایی یک مولکول آلی را بیان کنید.
- ۴ - برای گسستن پیوند C-C در اتان به دمای بالاتر از 600°C نیاز هست، ولی نوآرایی کوپ که مستلزم گسستن دست کم یک پیوند یگانه C-C است در دمای حدود 200°C رخ می‌دهد. علت تفاوت مقدار انرژی را توضیح دهید.
- ۵ - ۲،۱ - دی وینیل سیکلوپروپان دارای دو ایزومر سیس و ترانس است. یکی از این ایزومرها در 40°C دستخوش نوآرایی کوپ می‌شود، در صورتی که، ایزومر دیگر نسبتاً پایدار است و نوآرایی آن در دمای حدود 200°C صورت می‌گیرد. با بیان مکانیسم نوآرایی در مورد این دو ایزومر علت تفاوت را شرح دهید.
- ۶ - نمونه‌ای از واکنش نوآرایی هم انرژی کوپ را بنویسید.
- ۷ - جذبه‌های مربوط به $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ سیکلو هگزانون را از نظر انرژی (با طول موج) و شدت پیامها، به طور کیفی مقایسه کنید.
- ۸ - نوآرایی زیر چه نام دارد؟ مکانیسمی برای آن بنویسید.

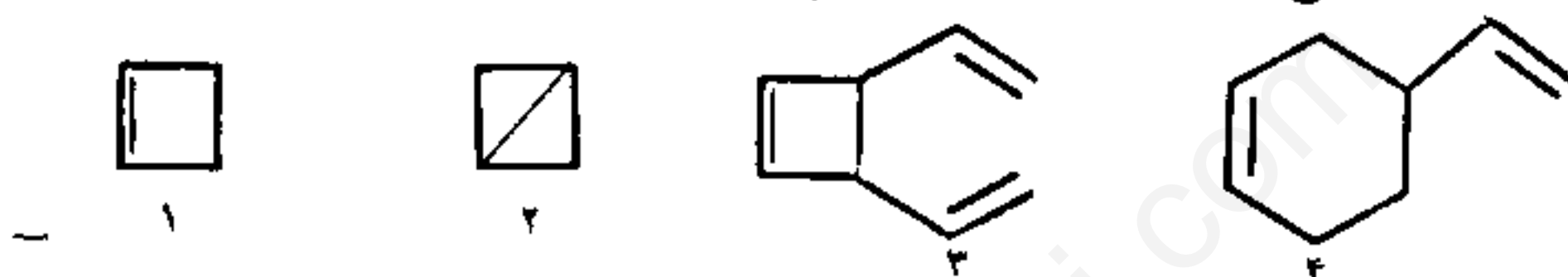


۹ - نشان دهید که فرایند زیر، با به حساب آوردن حلقه سه تایی، می تواند یک واکنش «برگشتان» (retro-ene) باشد.

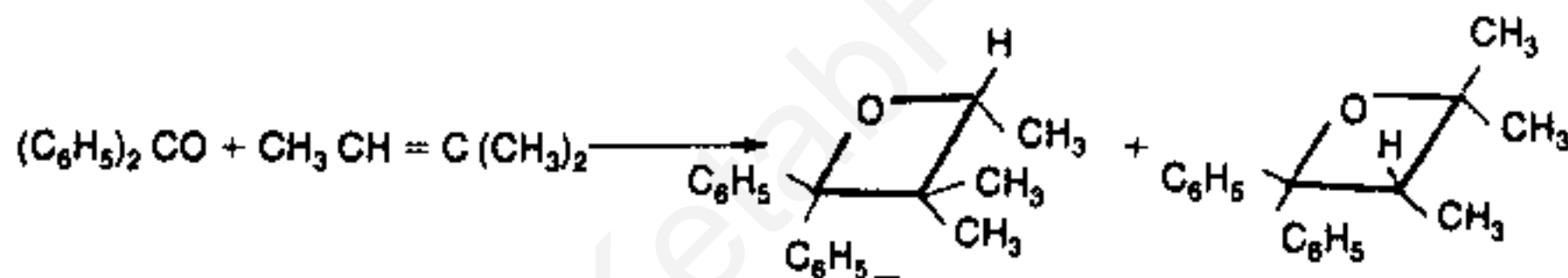


۱۰ - تفاوت گشتاور دو قطبی حالت پایه ($\mu = 2/3D$) و حالت برانگیخته ($\mu = 1/5D$) در فرمالدهید چشمگیر است. علت را شرح دهید.

۱۱ - از فتولیز مستقیم بوتادین فرآورده های ۱ و ۲ پدید می آید. اما، فتولیز بوتادین در حضور بنزوفنون منجر به تشکیل ترکیبات ۳ و ۴ می شود. علت تفاوت و همچنین، نقش بنزوفنون را به تفصیل شرح دهید.



۱۲ - فرایند زیر نمونه ای از واکنش پاترنو - بوکی است. کدام فرآورده، محصول اصلی است؟ چرا؟

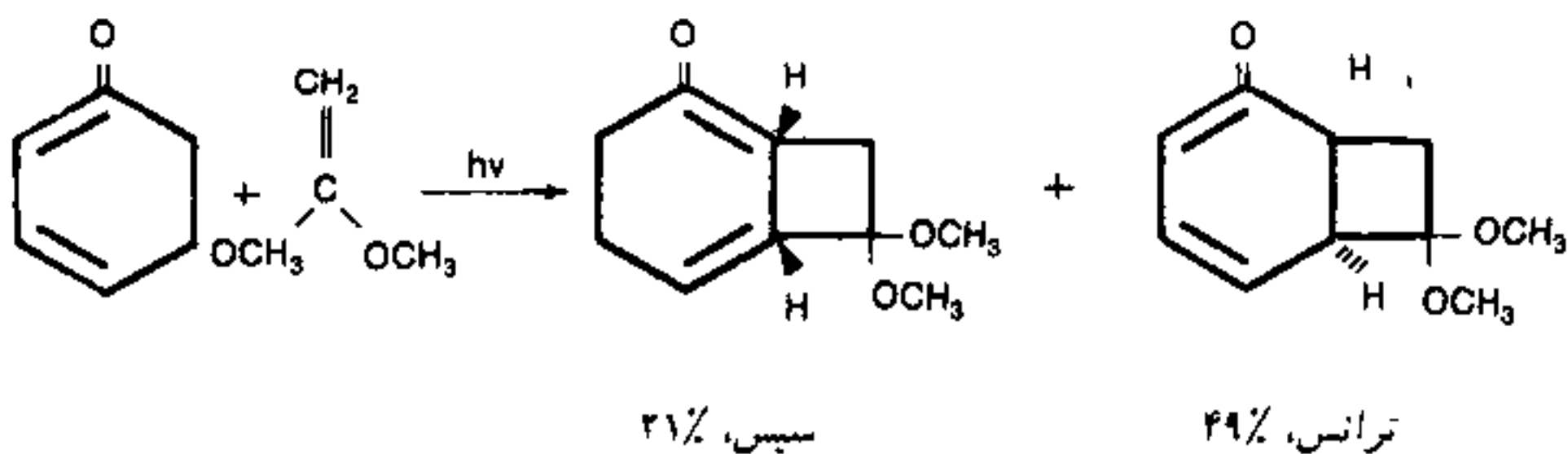


۱۳ - بازده کوانتومی را برای تشکیل فرآورده یک واکنش فتوشیمیایی تعریف کنید. آیا مقدار بازده کوانتومی می تواند از ۱ بیشتر شود؟

۱۴ - مکانیسمی برای تشکیل فرآورده های سیس و ترانس در واکنش زیر بیان کنید.

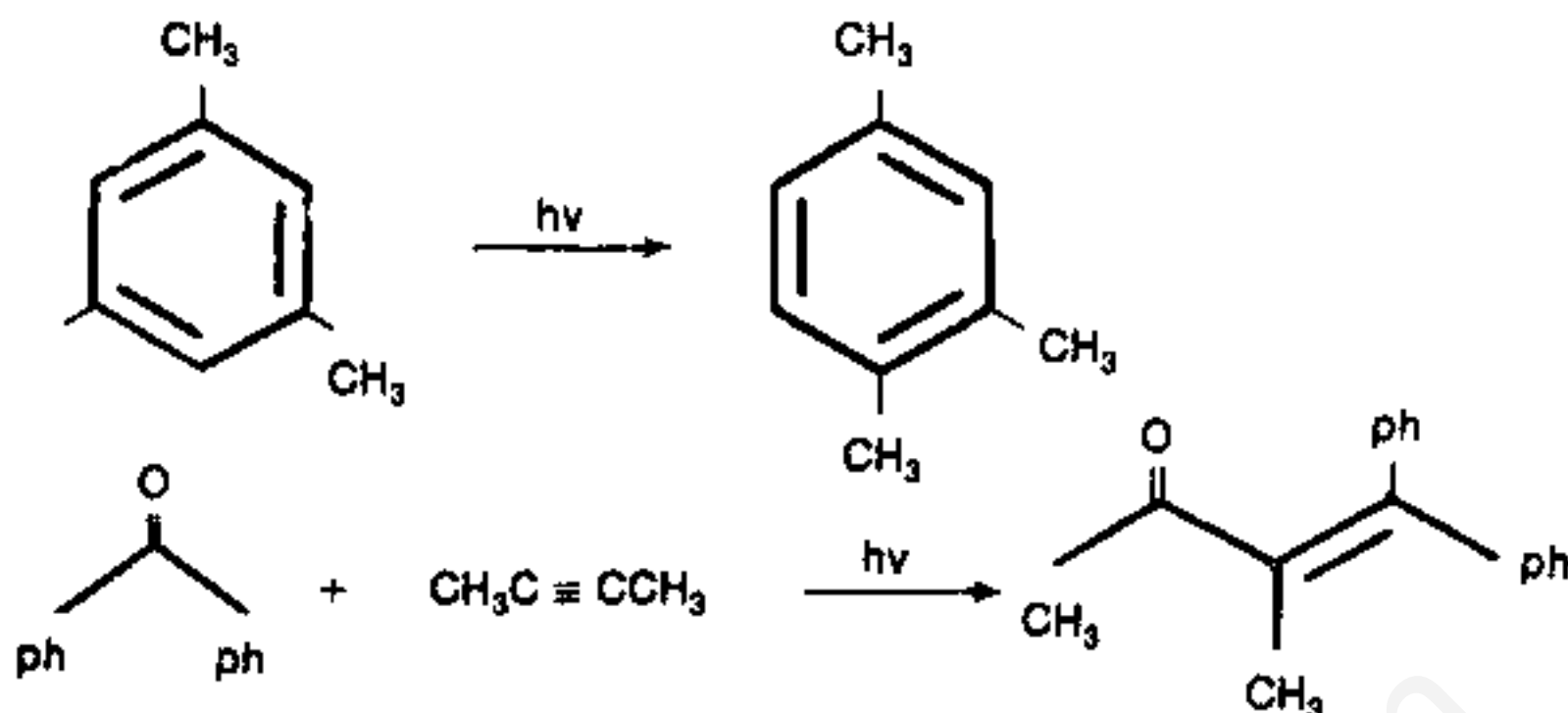
ترانس، ۴۹٪

ترانس، ۴۹٪ سیس، ۲۱٪

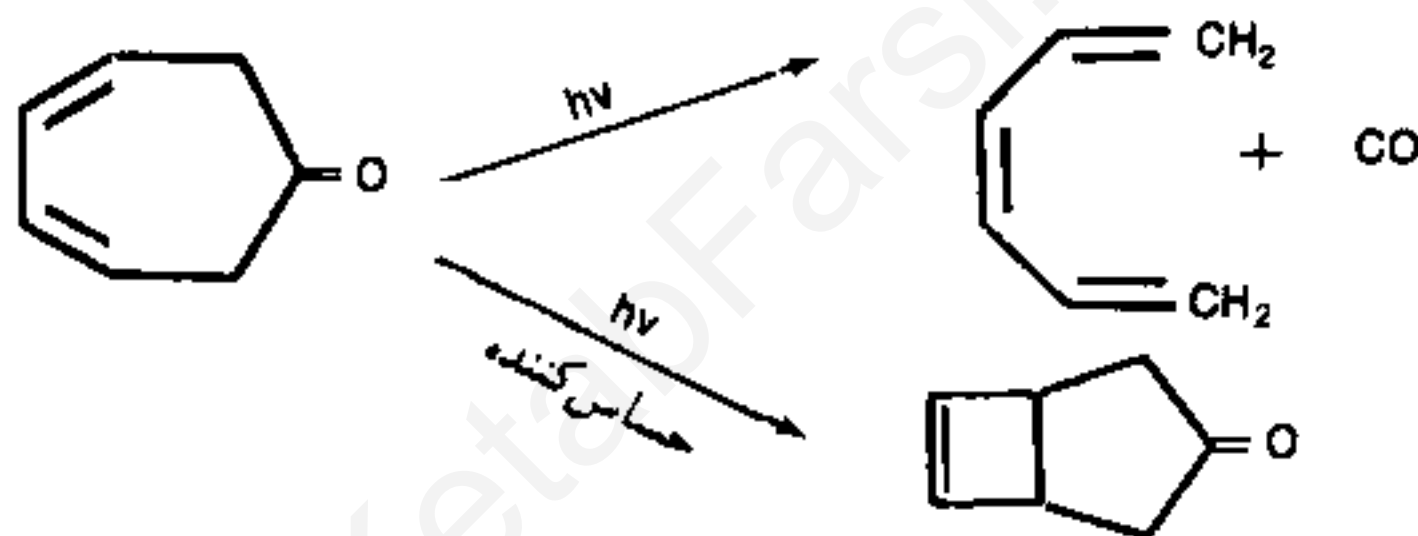


۱۵ - انجام واکنش فتوشیمیایی در دمای پایین مثلاً 200°C - چه تفاوتی با انجام واکنش در دمای اتاق می‌تواند داشته باشد؟

۱۶ - مکانیسمی برای هر یک از واکنشهای زیر بنویسید.



۱۷ - فرآورده‌های واکنش فتوشیمیایی زیر را در نظر بگیرید. پیکربندی حالت برانگیخته در هر واکنش چیست؟ توضیح دهید.



۱۸ - اگر استفاده از حساس کننده تغییری در نوع و نسبت فرآورده‌های یک واکنش فتوشیمیایی پدید نیاورد، درباره مکانیسم آن واکنش چه نتیجه‌گیری‌هایی می‌توان کرد؟

www.KetabFarsi.com

www.KetabFarsi.com



www.ketabfarsi.com

سوری ۱۱۵

www.ketabfarsi.com



www.ketabfarsi.com

۸۰۰ ریال