

## واکنش‌ها Reactions

### Electrophilic substitution

### ۱- واکنش‌های حادسختی الکترون (درستی)

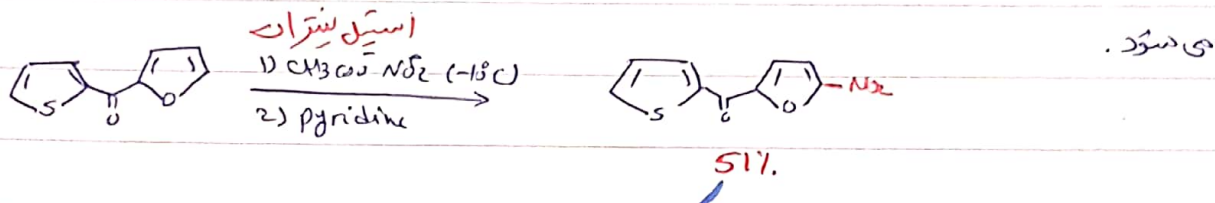
فوران، پیروول و تیوفن نسبت به الکترون دوست‌ها بسیار فعال هستند. فعالیت زیاد آنها ناشی از تمرکز

چارمقی بیشتر روی کربن‌های حلقه آنها نسبت به کربن‌های حلقه بنزنی است.

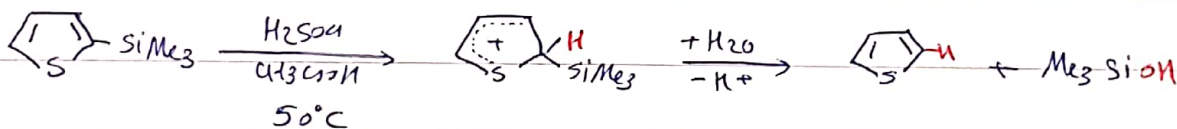


\* به طوری که فورانها نسبت به پیروولها فعالیت کمتری در این واکنش‌ها دارند (حدود  $10^5$  برابر) ولی هنوز از

بنزن خیلی فعال‌ترند. تیوفن حتی از فوران فعالیت کمتری دارد و این تفاوت در واکنش‌های رقابتی زیر مشاهده



\* تیوفن در برابر اسیدها، پایدارتر از فوران و پیروول است. یعنی در شرایط اسیدی سخت که لازم انجام اکثر واکنش‌های الکترون دوستی است، تیوفن پایه‌ار است ولی دو هیدروسیکل دیگر پلیدریزه می‌شوند



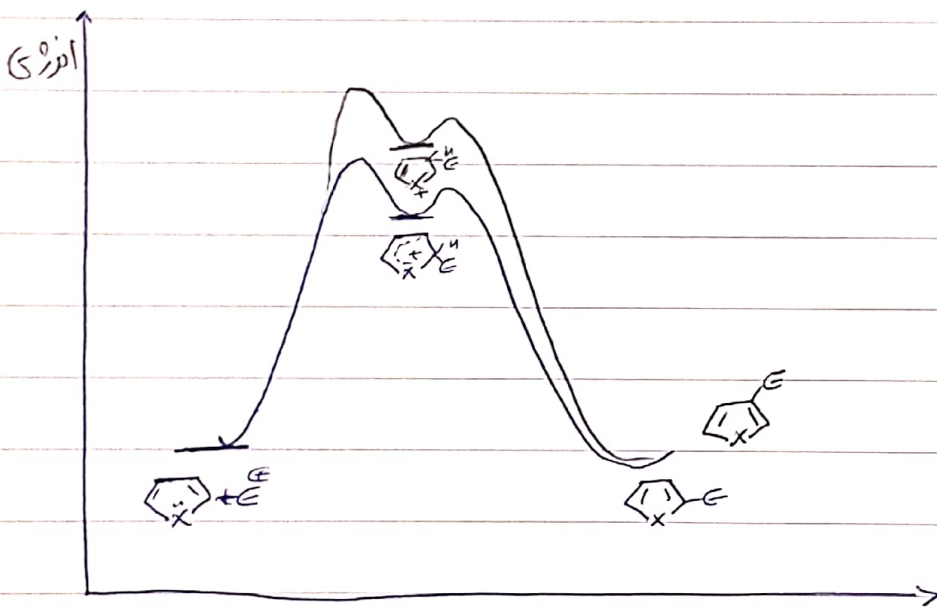
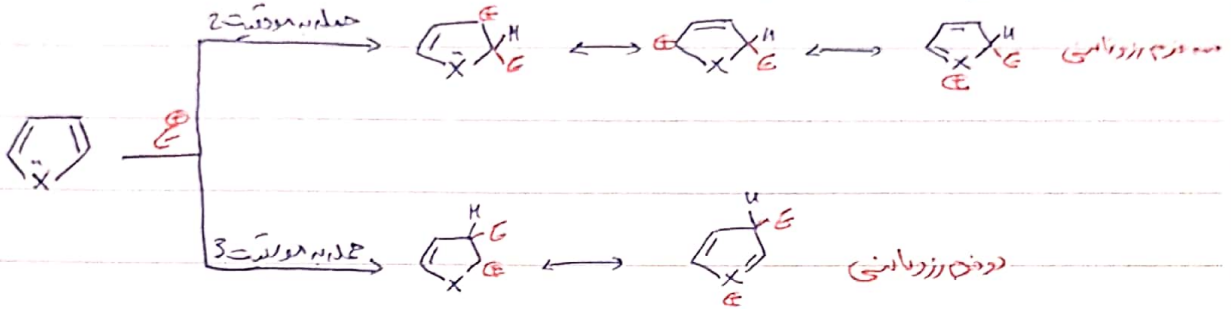
\* فعالیت تیوفن در برابر الکترون دوست‌ها کمتر از فوران و پیروول است ولی هنوز خیلی فعال‌تر از بنزن ( $10^5 - 10^3$  مرتبه) است.

\* فعالیت فکاب ۳،۲ تیوفن نسبت به بنزن بیشتر است ولی نسبت سریعی واکنش این دو مکان

در واکنش فوقی (protodesilylation) نسبت  $\frac{k_2}{k_3} = 43.5$  می‌باشد.

در مقایسه با بنزن  $\frac{k_2}{k_{benz}} = 5000$  و  $\frac{k_3}{k_{benz}} = 115$  می‌باشد.

واکنش الکترون دوستی برای این سه هتروسیکل ترجیحاً در **موقعیت ۲** صورت می گیرد. زیرا علاوه بر این موقعیت منجمد، فن های رزونانسی دیگری تا ۵ تا ۶ موقعیت ۳ می شود، لذا ایدئش بار بیشتر،  $\pi$ -complex (ماتری) پایدارتر و حالت گذار سبب آن نیز پایدارتر و لذا  $\Delta G^\ddagger$  کمتر و سرعت واکنش در این موقعیت بیشتر خواهد بود.



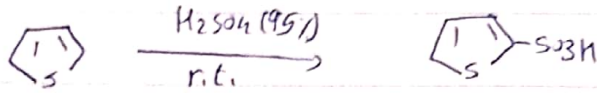
بنابراین اختلاف الکترون دوستی در موقعیت ۳ و ۲ در ترکیب هتروسیکل منتج از این غیرادبیان

در ادمه واکنشهای جانشینی الکترون دوستی را در این ترکیب بررسی می کنیم :

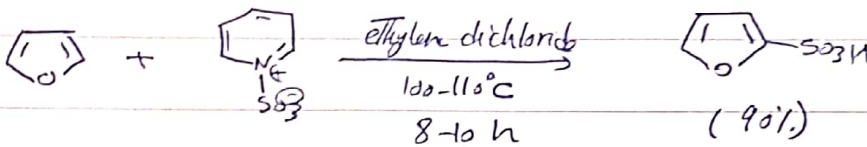
### Sulfonation

### الف) سولفور دار شدن

سولفور دار شدن تیوفن در محلول (95%)  $H_2SO_4$  در درجه حرارت اتاق انجام می شود و تیوفن ۲- سولفونیک اسید را با بازده ۷۰-۷۹٪ در دست می دهد. (توجه: در این روش شرایط می تواند سولفور دار کردن دیگر مشتقات همان ماده را نیز انجام دهد.)



این شرایط حدوداً اسیدی رانجی توان برای پیرویل و فوران به کار برده از آنرو از کمپلکس **جذب می کند** سولفورتری اکسید که قادر به آزادسازی ملایم و تدریجی  $SO_3$  در محیط تقریباً خنثی است، برای این مقولر استفاده می شود. (کتاب دیوین ص ۴۷)



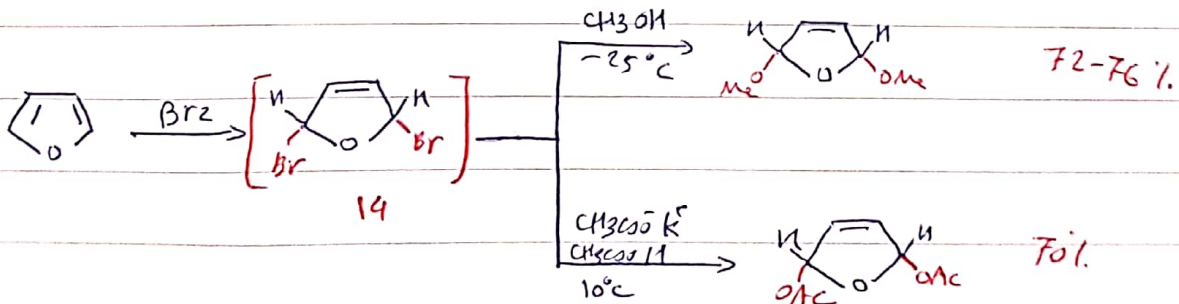
### Halogenation

### ب) هالوژن دار شدن

#### فوران

حالتی نامیون مستقیم فوران بی فعالیت حساس است و به تدریج می تواند فزاینده آن را جدا کرده زیرا هیدرژن هالید آزاد شده باید به وسیله بیژناسیون فوران می شود.

اقدامی بریم به فوران در شرایط ملایم منجر به جداسازی ۱۴ می شود که در شرایط والستی سولوانتی می شود. هرگاه عمل بروم شدن در  $10^\circ C$  در مجاورت متانول انجام شود، استال با بازده متوسط به دست می آید. هرگاه این واکنش در محیط اسیداسیک انجام شود، مستقیماً استال به دست می آید.



مندریس

میرول - هالوژن‌های هالوژنه کثیره به سرعت واکنشی داده و تولید *perhalogenated* می‌کند.

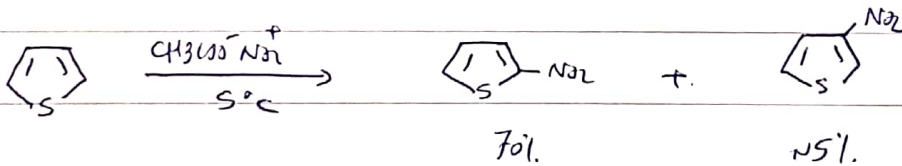
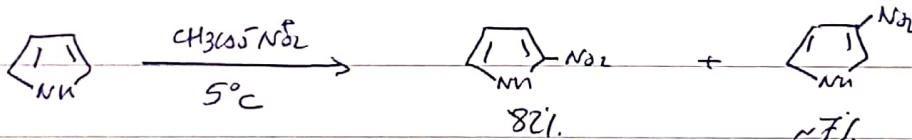
دیوفن - با کلوریم به شدت واکنشی داده و غالباً مشتقات چندهالوژنه (*polyhalogenated*) به دست می‌آید ولی یددار کردن آن بسیار آهسته رخ می‌دهد به طوری که ۲- یدو تیوفن به خوبی در مجارت  $HgO$  در بنزن یا محلول ۷۰٪  $HNO_3$  حاصل می‌شود.

**ج - نیترودار شدن Nitration**

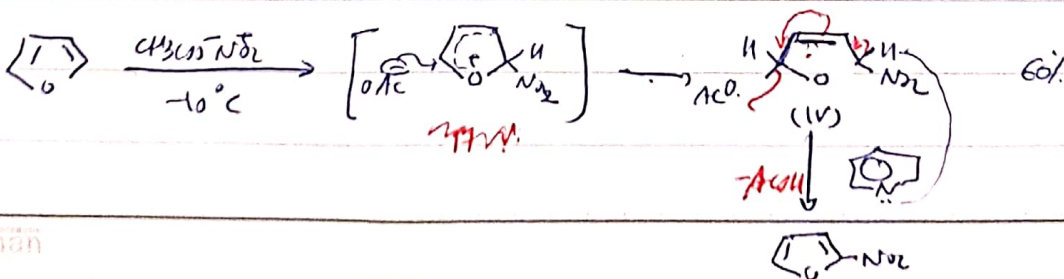
نیترو کرده این ترکیبات در همان شرایطی که برای نیتراسیون بنزن به کار می‌رود ( $HNO_3/H_2SO_4$ ) که نیاز به شرایط آلیری سخت دارد منجر به فرار رده‌های غیرگونه‌هایی می‌شود. لذا ضعیف‌تر است این واکنشی در شرایط ملایم‌تر و در دمای کم صورت می‌گیرد.



این ترکیبات در مجارت **استیل نیترات** ( $CH_3CO_2NO_2$ ) مخلوط استرید استیک و اسید استریک در دما کثیف نیترو می‌شوند:

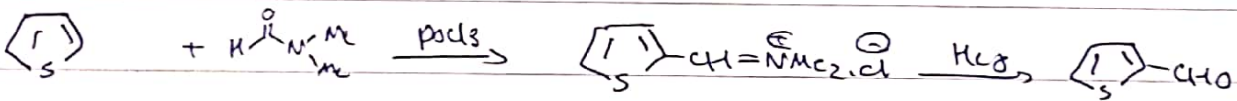
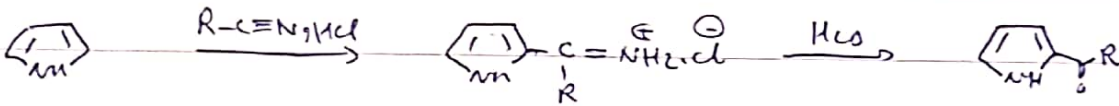
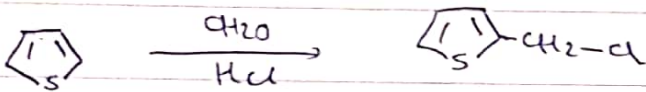
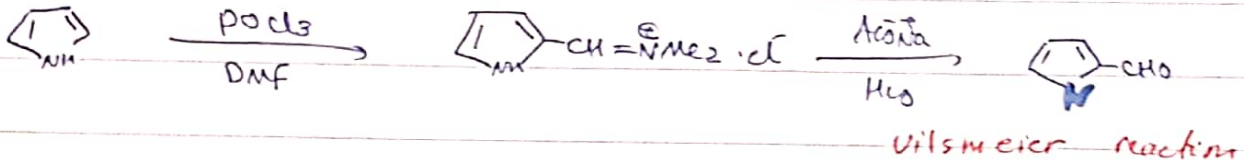
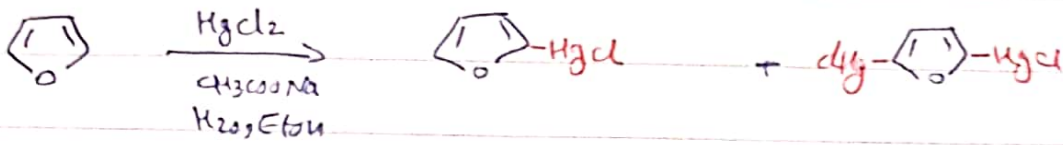


**استشاد برای فوران** - فوران در شرایط فوق واکنشی افزایشی دارد و جبهه ۱،۷ برای دور که در مجارت پیرویدین یک مرکب استیک اسید حذف می‌شود و ۲- نیترو فوران تولید می‌شود.

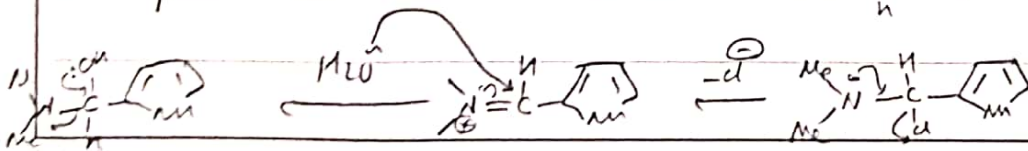
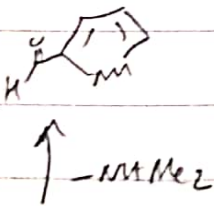
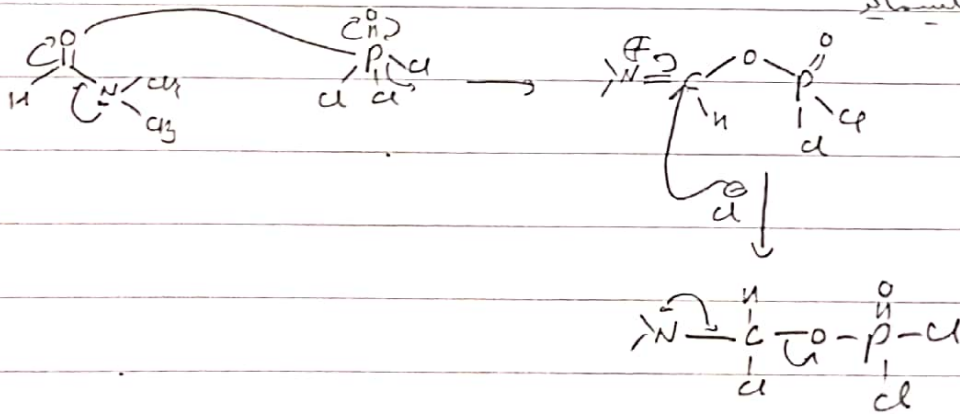




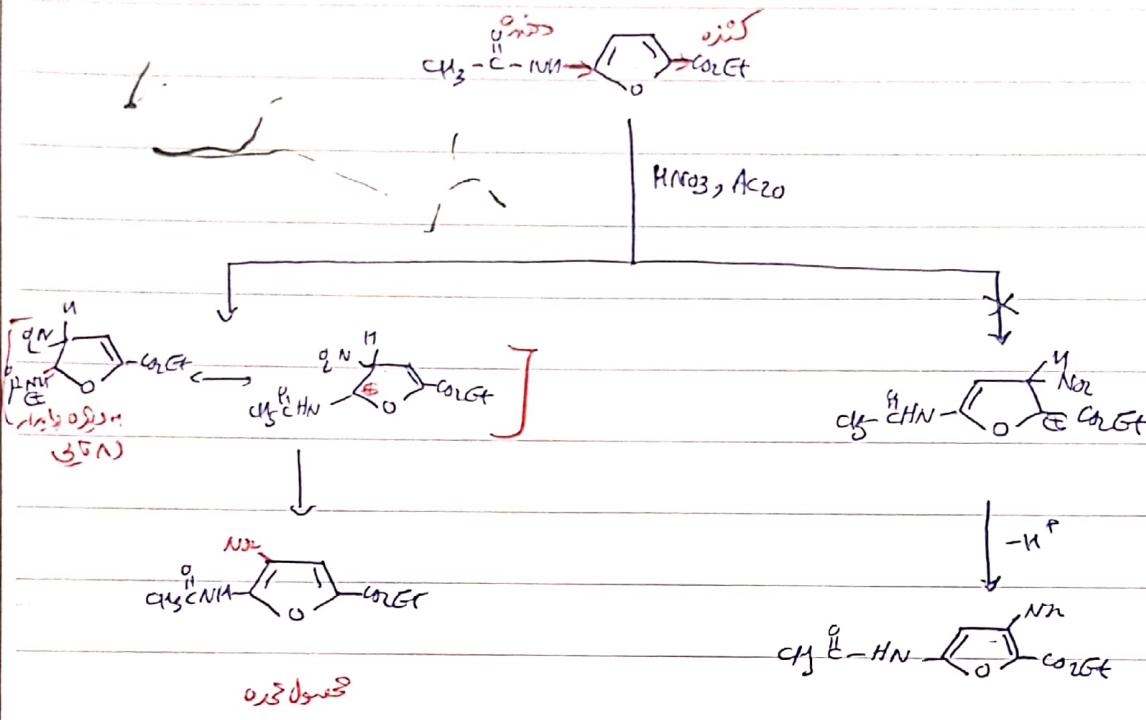
در مثال‌های زیر چند واکنش الکترونی دوستی دیگر برای این ترکیبات آورده شده است: (۱۳-تک)



مکانیزم واکنش: مکانیزم واکنش



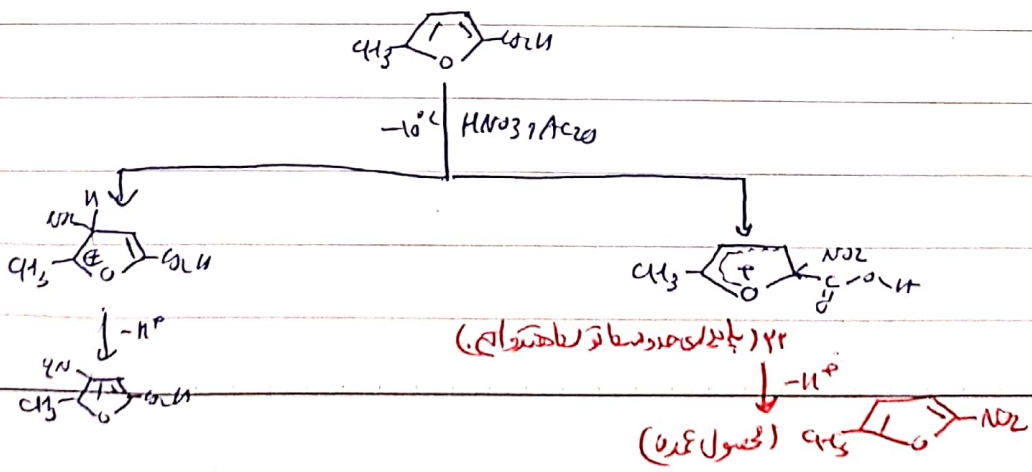
حسنا که موصفت ۲ و ۵ این ترکیبات استقاله با سلا و معرف الکترون دوست میباشد  
 به موصفت های دیگر جمله کته و قی دو یا چند استخلاف روی حلقه باشند، الکترون دوست به موصفت  
 جمله قی کند که **خطر الکترونی** **باید اوارتر** باشد زیرا به  $E_a$  کثری نیاز خواهد بود. مثال:

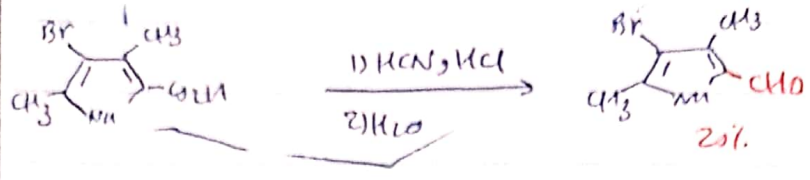


**موارد استثنایی:**

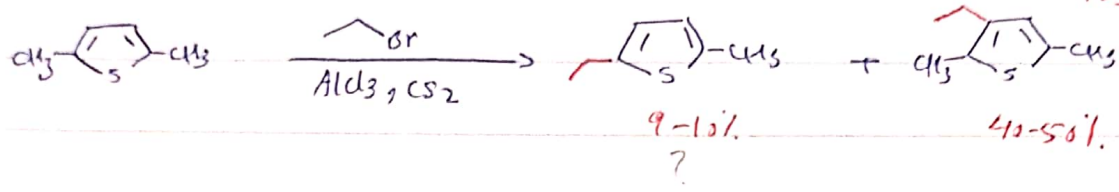
در این ترکیبات جایگزینی همواره با حذف یک گروه استخلافی در موصفت ۲ یا ۵، بیشتر از بنون  
 مشاهده می شود و دلیل آن نیز فعالیت زیاد موصفت ۲ یا ۵ است.

برای مثال در ترکیب زیر علت فعالیت این موصفت - باید ای حد واسط ۲۲ است که توسعه هترو اتج حاصل  
 می شود - این باید ای  $E_a$  بالا پس در  $E_a$  به این موصفت را تسریع می کند. بطوریکه تسریع این ترانسید گاهی با تسریع  
 فرامید جانشینی در موصفت ۲ می تواند کاملاً رقابت کند.

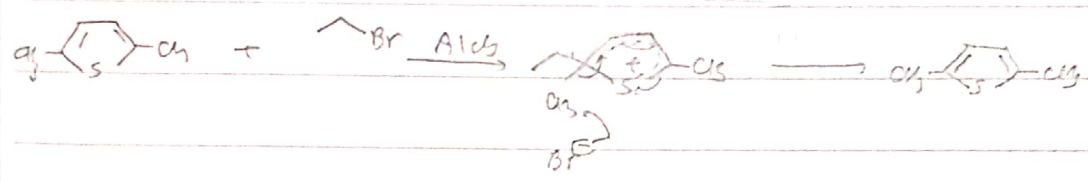




مثالی دیگر:



مثالی دیگر:





ذرات صم در جهت‌گیری دروس عمل جانشینی در این ترکیبات هتروسیکل :

معمولاً موقعیت حمله یک الکترون دوست در وسیله حملت الکترون دوستی استخلاف‌های موجود در حلقه و هترواتم آن تعیین می‌شود. در ادامه حالت‌های مختلف را بررسی می‌کنیم :

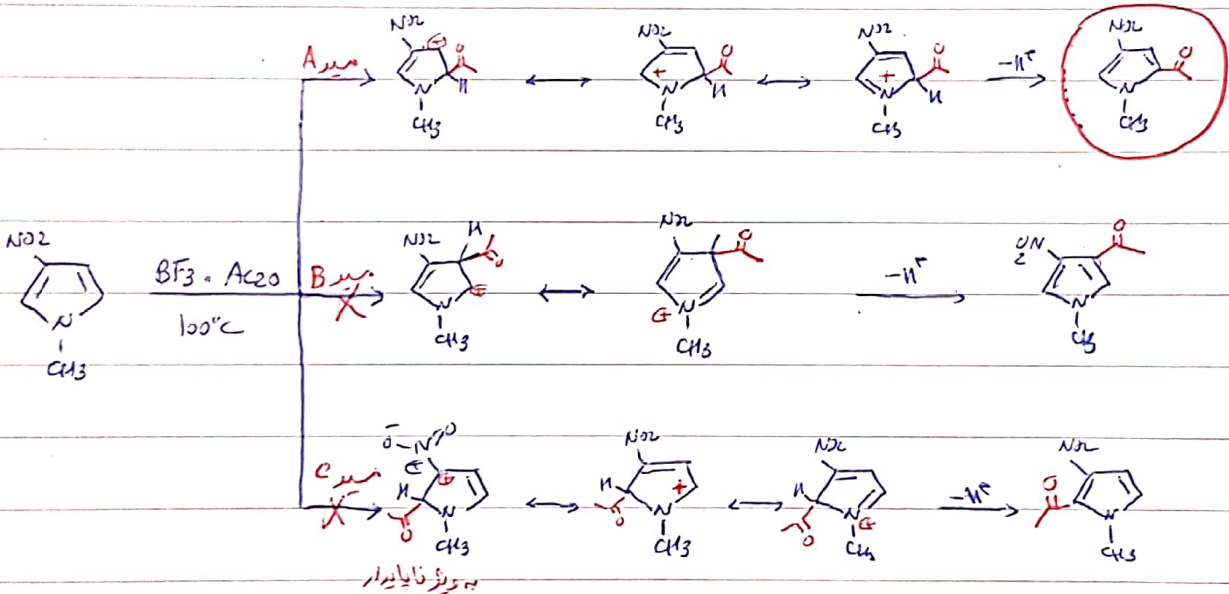
الف) وجود یک استخلاف الکترون کشنده در موقعیت 3 - حمله به موقعیت 5 ارجحیت دارد

و در گونه حمله کته به پیک (الکترون کشنده) در موقعیت 3 با اندک تفاوت به موقعیت 5 توسط هترواتم

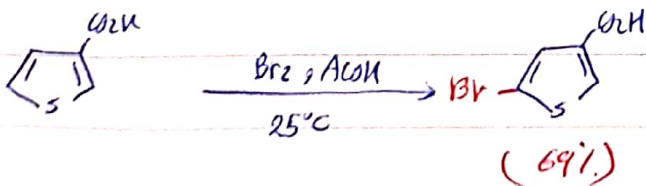
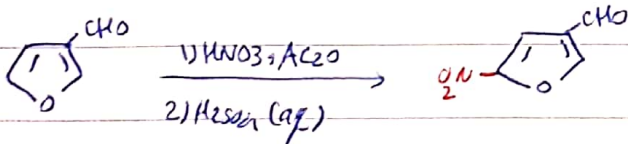
هم‌سویی ضعیف‌تری در هر دو، لذا الکترون دوست در موقعیت 5 جانشینی می‌شود.

برای مثال استیل دانستن 1- استیل 3- نیترو پیرول می‌تواند در سه موقعیت صورت گیرد که مسیر A ثبت

به دو مسیر دیگر مساعدتر است، چون کاتیون حاصل چابنداری زنجی سیستری دارد



مثال‌های دیگر :

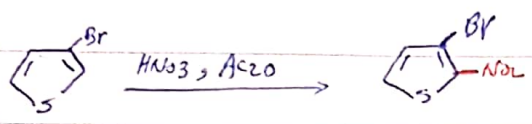


ب) دسته بندی یک گروه الکترون دهنده در موقعیت 3

b) electron-donating 3-substituent

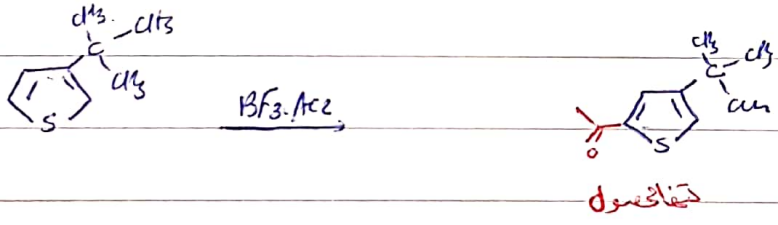
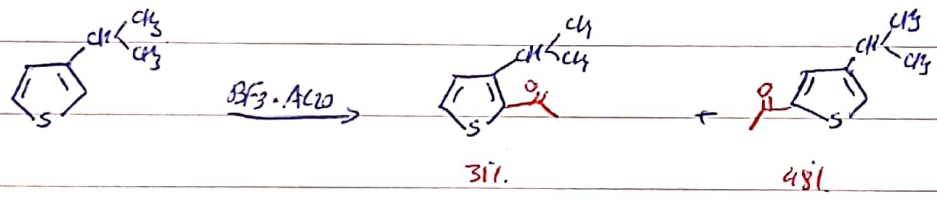
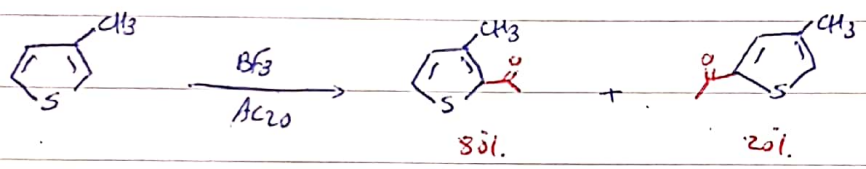
جنبش استخلاصی، الکترون دهنده نسبت به موقعیت ۲ هدایت می کند. زیرا این استخلاصی ترازو موجب یا بدی

حد واسطه کاتیونی در این موقعیت سوزن ۲ ماک



در ترکیبات دینی به ویژه ۳-۲-۱ دلیل هیدروسیکل ها، تفاوت موقعیت ۲ و ۵ زیاد است، مگر آنکه

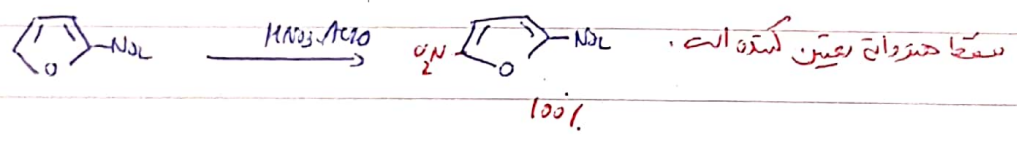
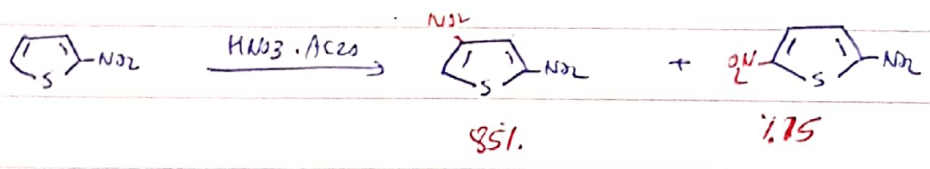
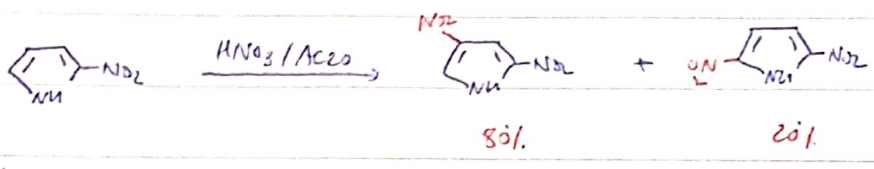
سند ممانعت فضایی تعیین کننده باشد. مثال های زیر این موضوع را نشان می دهد.



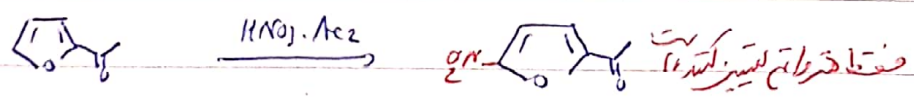
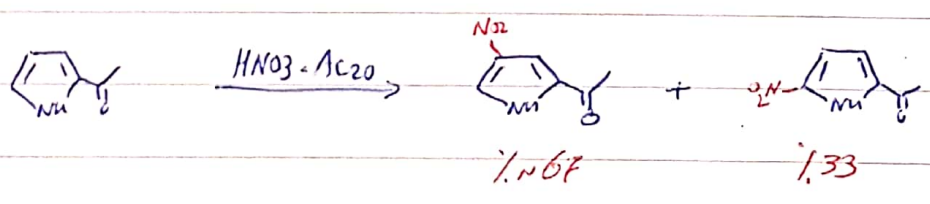
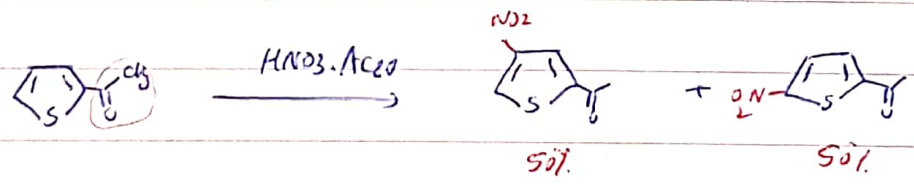
ج) استقراری گروه الکترون کشنده در موقعیت 2: ① همان - قویترین گروه

c) electron-withdrawing 2-substituent

در این حالت، هدایت به موقعیت 4 ارجحیت دارد. این جهت گیری دقیقاً برخلاف جهت های متداول جاذبه است که مایل است الکترون دوست را به موقعیت 2 هدایت کند. دست محمولات بدست آمده به قدرت و عملکرد هدف الکترون دوست و گروه های هدایت کننده (جذب و استخلاف) نسبتی دارد.



\* با تغییر ماهیت استخلاف الکترون کشنده از -NO<sub>2</sub> به -C(=O)CH<sub>3</sub> (این انتخابگری به صورت زیر تغییر می کند):

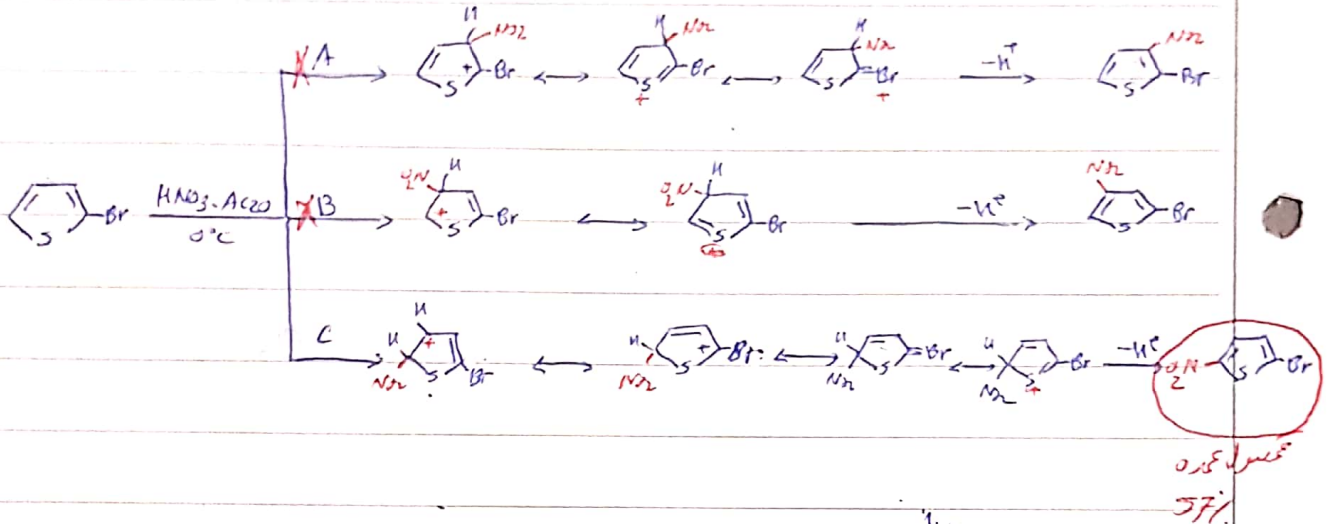


د) مستقر بودن اصطلاح آنترون در حوضه در اوست

d) electron-withdrawing 2-substituent

موسب قبل از این با انازن

وقتی یک گروه آنترون در حوضه در اوست، معمولاً آنترون در حوضه در اوست در موقعیت 4 برایت (تقریباً 50% و 50% است) می شود (همانک با متوجه حوضه) ولی اگر آنترون در حوضه در اوست، در حوضه در اوست حاصلات حاصل می شود و این نیز می تواند است.



تقریباً 50%

