



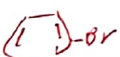

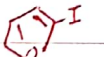
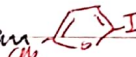

۲- واکنش جانشینی حتمه دوستی و رادیکالی Nucleophilic and Radical Substitution

الف) واکنش جانشینی حتمه دوستی:

- اگر چه شوران و دیوفن هالوژن دار برای انجام واکنش جانشینی حتمه دوستی غیرفعال (Inert) حتمه (برای مثال ۲- برو و ۲- یدو شوران حتی در ۱۵۰°C با NaOCH₃ واکنش نمی دهند) ولی فعالیت آنها هنوز از آریل هالیدها بیشتر است. بیرون اغلب در انجام این واکنش ها مستعمل دارد.

در جدول ۴-۲ مقدار انرژی آزاد فعال سازی واکنش در مرحله نسبت گرفته شده است. مثال بی در ده که هنوز سرعت مستقیم هالوژن این حتمه و سیکل ناز بزرگ نیست است.

جدول ۴-۲. پارامترهای فعال سازی برای جانشینی حتمه دوستی با پی پی در ۲۵۰°C

compounds	ΔE^* (kcal/mol)	ΔF^* (kcal/mol)	ΔS^* (e.u.)
2-chloro Furan 	22	41.2	-42
2-chloro benzene 	27	43.3	-42
2-bromo Furan 	22	39.1	-39
2-bromo benzene 	24	41.4	-42
2-iodo furan 	31	38.7	-19
2-iodo-5-methyl Furan 	26	39.5	-29
Iodo benzene 	23.6	40.7	-38.2

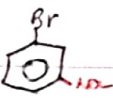
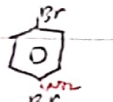
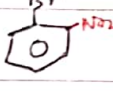
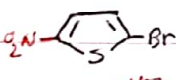
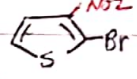
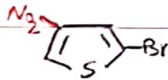
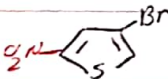
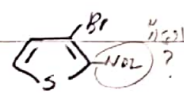
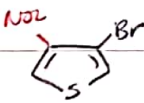
این گروه بهتر تمایل دارد

reference: J. org. chem. 1957, 22, 133

* وجود استعدادهای استروم دهنده (مستقیم) موجب کاهش سرعت واکنش می شود.

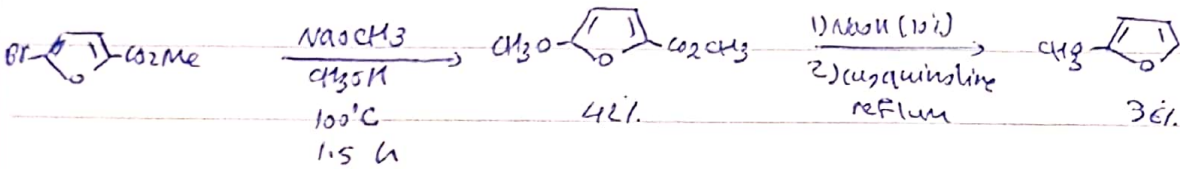
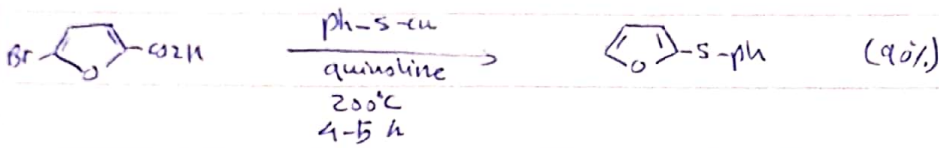
وجود استخلاف های اکتزونه کسوف و دایک اترانس سوسه واکنش هسته هستی روی این حلقه های سوز.
 این اثر در حتم و سیکل هینی نسبت از اثر آن بر حلقه بنزنی است (جدول ۳-۴).

جدول ۳-۴: مقادیر سرعت نسبی جادستی (مرتبه اول) این ترکیبات با پی بیرونی در ۲۵°C

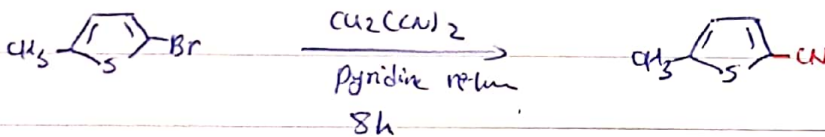
Compounds	Relative Rate
	1
	185
	1620
	2.84×10^4
	6.32×10^5
	Very fast
	1360
	2.5×10^6
	Very fast

فعلیت زیاد ترکیبات هتروسیکل نسبت به سیم بنزنی را می توان به اثراتانی هتروانج حلقه نسبت داد
 که در عبی سوز پیوند C-X دلا ریزه تر و فعال تر از این پیوند در حلقه های بنزنی باشد که لایحه این اثر را جدولی
 با اثر نوزوانی هتروانج کاهشی دارد.

✓ بهترین استفاده‌های اکثر یون کلسیم گروه کربوکسیل (-COOH) یا کربوکسیلات (-CO₂R) می‌باشد. چون هم فعالیت این حلقه‌ها را زیاد می‌کند و هم راحت تر جدایی شوند.



* حالتی که با فوایدی که گروه اکسترون کلسیم در آنجا هستند واکنش را در شرایط بسیار دشواری انجام می‌دهند.

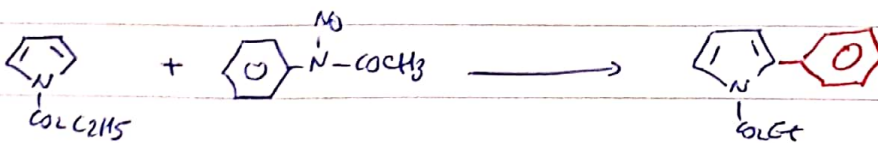
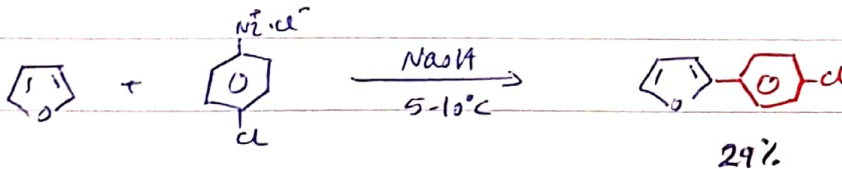
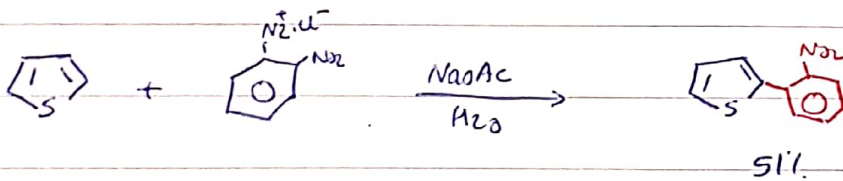


ب) واکنش جانشینی رادیکالی:

b) Radical Substitution

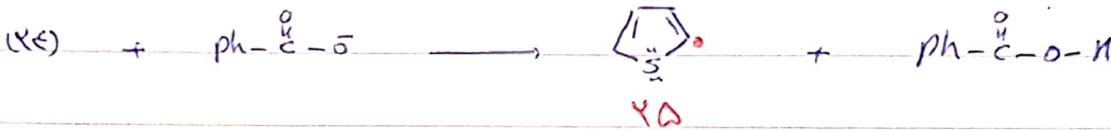
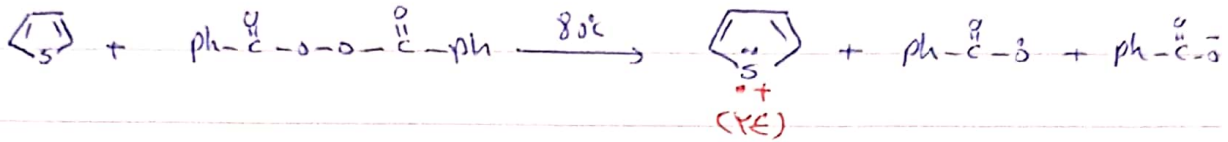
واکنش جانشینی رادیکالی در حلقه‌های دینج عمومی کمتر مورد توجه قرار گرفته است، ولی به هر حال

حلقه رادیکالی ترجیحاً به موفقیت ۲ این ترکیبات مورد توجه می‌گیرد.



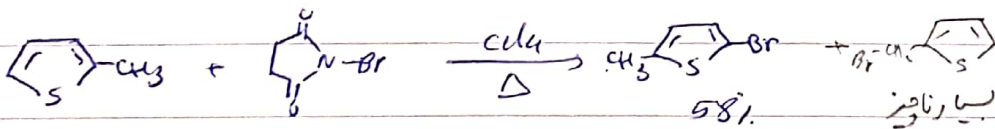
این ترکیبات نسبت به مشتقات نترنی فعالیت بیشتری دارند.

وقتی تیون را با یک منبع رادیکالی که قادر است سریعاً آنیون یا پادار ایجاد کند (مثل بنزوات یا بدین معادله) ، محلول استنشاقی از تیون به آن ، کاتیون رادیکال ۲۴ حاصل می شود که استنشاق بر رادیکال تبدیل ۲۵ تبدیل می شود و سپس محصول به دست می آید ،



مستقات تیون را می توان در چهار ت -N- برومر سوسونید ایندیر به ۲- برومو تیون تبدیل کرد (با منابع رادیکالی) ، این ترکیب نسبت به مستقات بنزنی بسیار به خود فعالیت بیشتری برای انجام واکنش رادیکالی مشاهده می کنند .

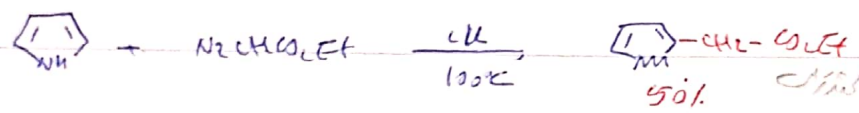
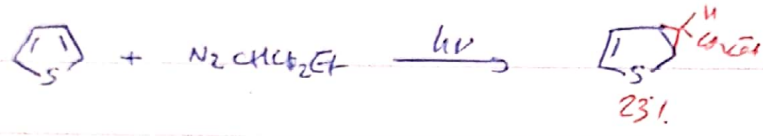
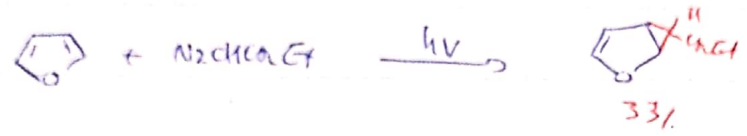
برای مثال بروم کردن ۲- متیل تیون با این معرف برخلاف تریلوئن که حال آن را باید از هیدروکربن مثل جانبی سنگ ، بر م باندی از هیدروکربن های رری حلقه تیون جا دکترین می شود و تضاد صدگی از ۲- بروموستیل تیون به دست می آید ،



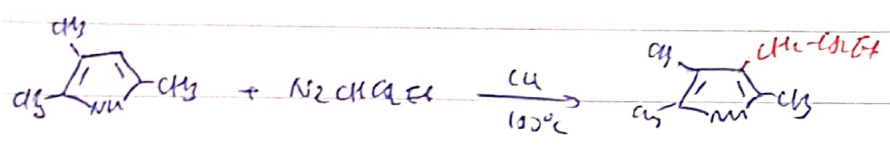
سازگاری

* فوران و تیولین با کاربن ما و آنتی ایزومری می دهند ولی پیروول معمولاً حالتی آنتی ایزومری ایجاد

می دهد!

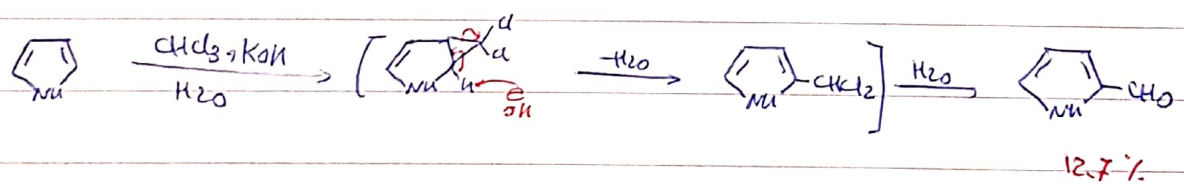
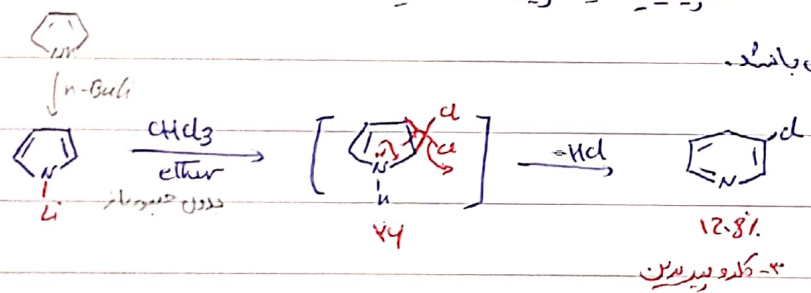


احتمالاً چون آنتی ایزومری می دهند از ایزومری و آنتی ایزومری در ده



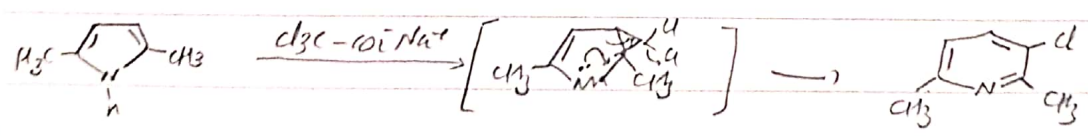
* پیروول وقتی با دی کلرو کاربن (شرایط آنتی ریزر-تیمان $CHCl_3/KOH$) وارد عمل شود، درحسب شرایط و

نوع معرف به کار رفته می تواند ۲- کلرو پیروول یا پیروول-۲-الدهید به دست دهد. بستری شود که حد واسطه در حلقه آن ۲۴ کلید این تبدیل باشد.



وقتی ۱،۲- دی میتیل پیروول با در محیط آیزومریک با استفاده از Cl_3C-CO_2Na حرارت دهیم

فراورده ۳- کلرو-۲،۴- دی میتیل پیروولین با چهره خوبی به دست می آید



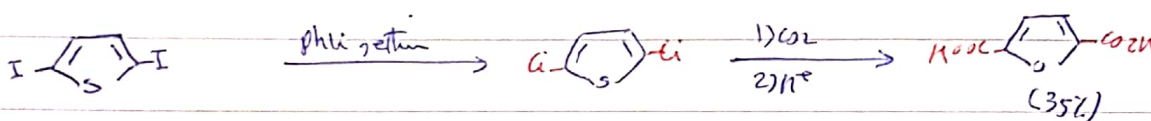
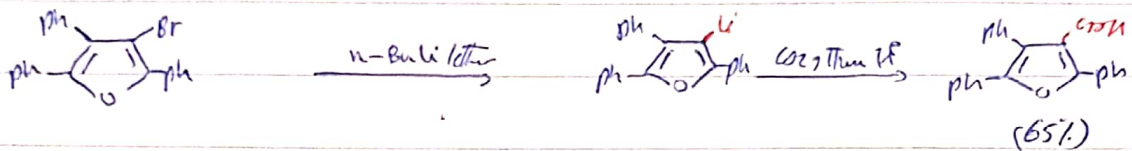
Metalation

فلزدار کردن

واکنش فلزدار کردن با جاگزین هالوژن با فلز برای هر سه هندسه ممکن است:

۱) فوران و تیوفن به کمک $n\text{-BuLi}$ یا PhLi دارندمان بالا تیوفن هالوژن - فلز انجام می دهند

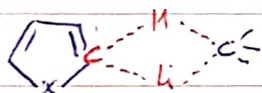
مثال:



۲) همچنین فوران و تیوفن با $n\text{-BuLi}$ فلز داری شوند (مستقیماً تبادل پروتون - فلز انجام می دهند)

که به قدری رسد این واکنش ها از طریق جدا شده چهار مرکز زیر صورت بگیرد که در آن مسئله شدن اینها

C-H در مرحله RDS صورت گیرد



* همانند واکنش فوق به وسیله اثر همبستگی اینزوی پی بررسی شد برای تیوفن هشانه دارد در موقعیت ۲

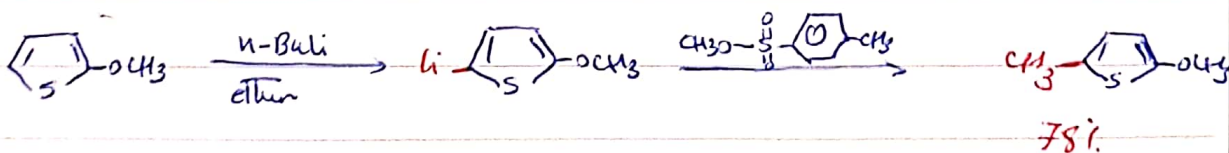
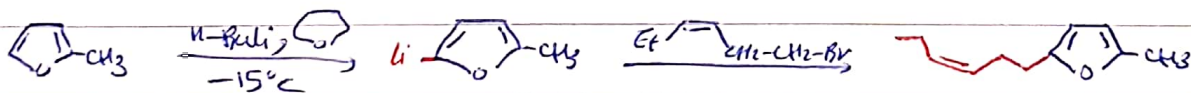
مقادیر $\frac{k_H}{k_D} = 9.4$ و $\frac{k_H}{k_T} = 14$ می باشد و این هشانه می در گسترش پیوند C-H (موقعیت ۲) در مرحله

RDS می باشند.

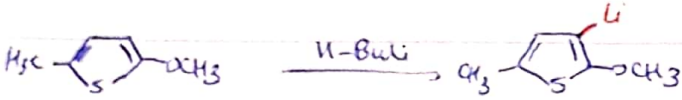
* فوران و تیوفن هایی که موقعیت ۲ آنها اشغال شده باشد، عمل فلز دار شدن منحصراً در موقعیت

۵ صورت می گیرد. علت این انتخاب در موقعیت ۲ یعنی ۲ و ۵ دایره ترکیبات نامی از انزوالقایی اندر و کلاسیکی

حتی و اج های موجود در این حلقه هاست.

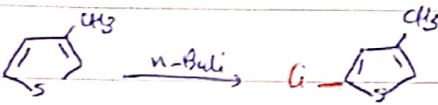


* اگر هر دو موقعیت α (یعنی ۲ و ۵) اشغال شده باشند، ممکن است واکنش اتفاق بیفتد یا اصلاً نیفتد و این بستگی به استخلاف‌های روی این حلقه‌ها دارد. مثال:



* حیوض‌هایی که در موقعیت ۲ استخلاف دارند این استخلاف‌ها در جهت فلزدار شدن اثر می‌گذارند

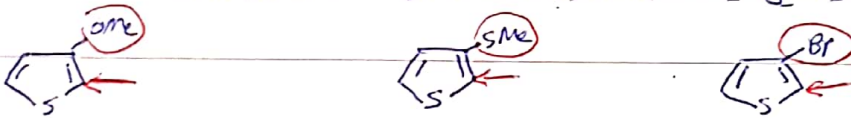
به طوری که:



۳- متیل حیوض در موقعیت ۵ فلزدار می‌شود:

ولی

۳- متوکسی یا ۳- تیوسل یا ۳- برموتیون در موقعیت ۲ فلزدار می‌شود:



این نتایج را می‌توان به اثرات الکترونی استخلاف‌های روی حلقه بر اساس دیتیه‌بره‌ها و pK_a نسبت داد

فلزدار نیتریول:

پیرول یک اتم هیدروژن متصل به نیتروژن دارد که تا حدودی به آن حسیت اسیدی

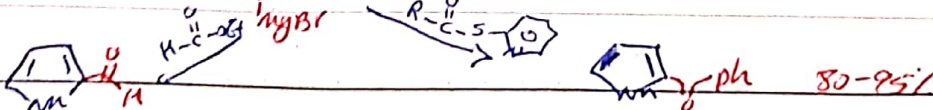
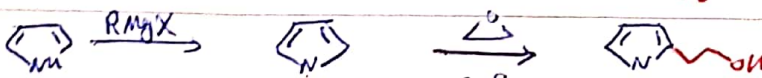
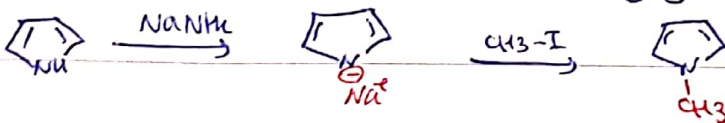
می‌دهد ($pK_a = 17.5$) و لذا در مجاورت بازهای قوی کننده می‌شود و نیک آن حسیت یونی دارد.

* بسته به کاتیون مقابل بازهای آبیونی، نیک‌های پیرول می‌توانند حسیت یونی یا کووالانسی داشته

باشند. به طوری که نیک‌های سدیم و پتاسیم پیرول حسیت یونی دارد و پتاسیم‌های مناسب

از سری N والکسی می‌دهد. ولی مشتقات مینیم پیرول خاصیت کووالانسی دارد و از سرکربن خود

با آلکترول در دست‌های مناسب واکنش می‌دهد



۲- مورگان - N-بیتل بیرونی با ترکیبات آلی لیتم دار تقیید n-Bulli وارد واکنش می شود، فلذ در موقعیت کربن شماره ۲ استخلاف می شود (مانند تیوفن و فوران)، چون اثر الکتروکندنگ تیروزن به اتم کربن ۲ قوی تر اعمال می شود تا کربن شماره ۳. این مشتقات لیتم دار بیرونی به عنوان هسته درست می توانند با الکترون درست های مختلف وارد واکنش می شوند.

۳- واکنش های اقراسی و شکستی حلقه

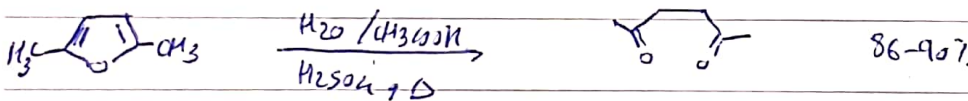
3. Ring cleavage and addition reaction

الف- واکنش شکسته شدن حلقه

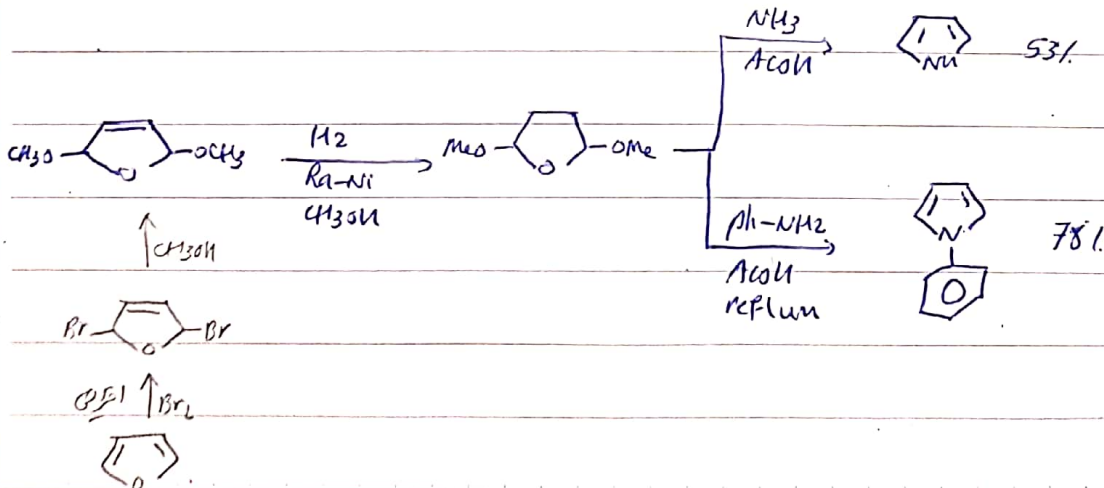
فوران، تیوفن و بیرونی ها در واکنش های باز شدن حلقه بسیار متفاوت عمل می کنند و این سبکی به میزان پایداری آبرمانیکی، شرایط اسید بازی و دیگر متعرف های متقابل آنها دارد:

فوران:

حلقه های فوران در محیط اسید معدنی رفیق، به آسانی حلقه گشایی انجام می دهند و به ترکیبات α,β-دی کربونیل تبدیل می شوند:

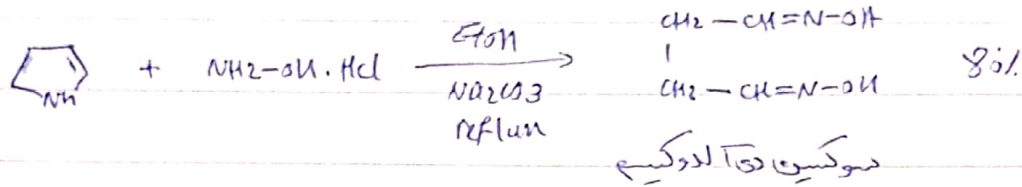


فلزورده های اقراسی فوران ها تقیید α,β-دی آلکیل و α,β-دی آلکیل دی هیدرو فوران ها حدود ۵۰٪ و ۵۰٪ دی آلکیل و ۵۰٪ دی آلکیل دی هیدرو فوران ها:

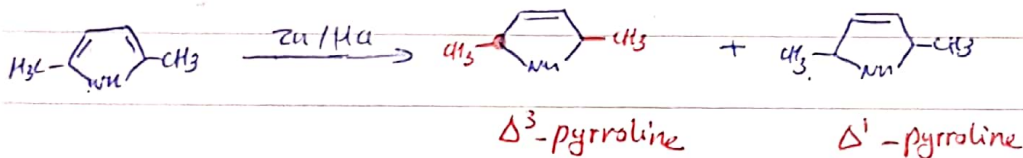


پیرول

پیرولها در حلات فورادهها به سادگی با اسید و بازها، بازنی سوزنی و حتی پیرول را با سولف
 الکی هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، رفلاکس کینج، سوکسی دی آلدوکیج حاصل می شود.

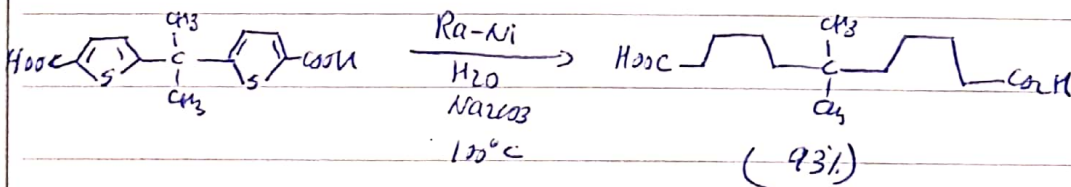
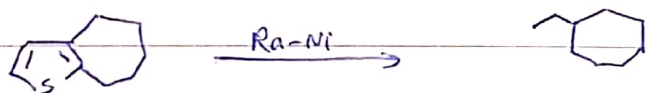
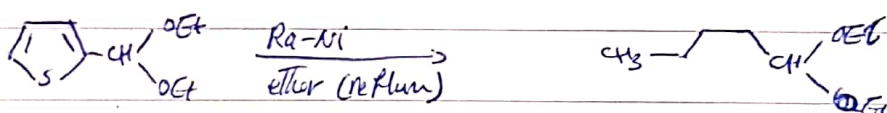


* پیرولها در مجاورت روی در شرایط اسیدی، احیای می شوند و Δ^3 پیرولین را به دست
 می دهند:



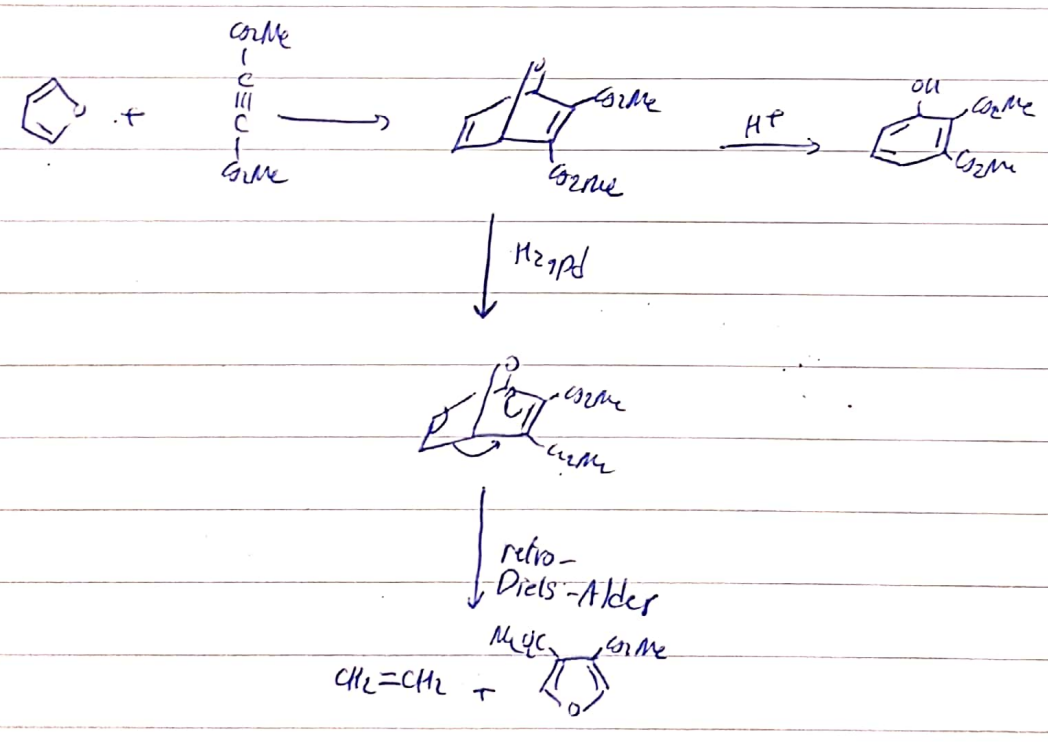
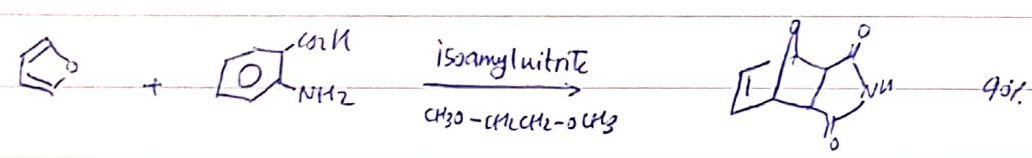
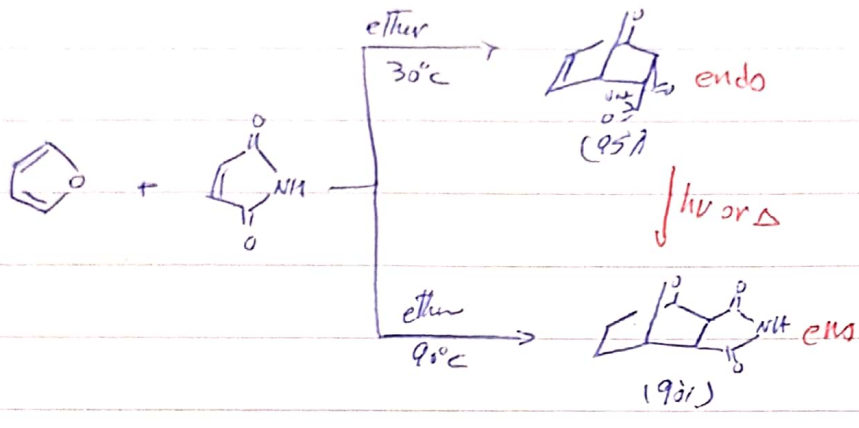
تیوفن

تیوفن اغلب در برابر باز شدن حلقه مقاومت می کند ولی در مجاورت کاتالیزگر نیکل رانه
 احیای شده و حلقه آنجا بازی نشود و گوگرد آنجا حذف می شود:

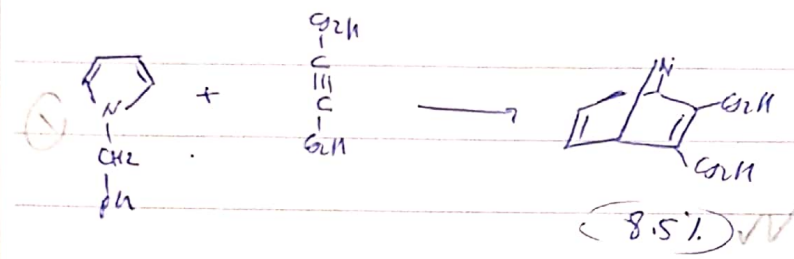
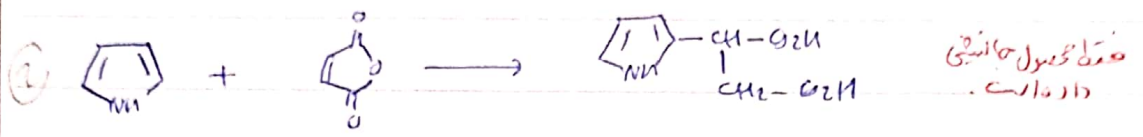


روانش های حلقه اترابی (دیلز-آلدر)

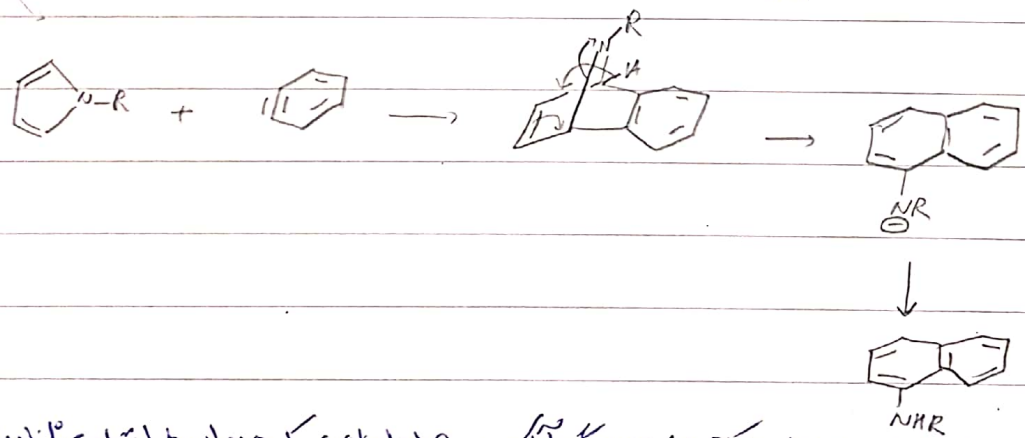
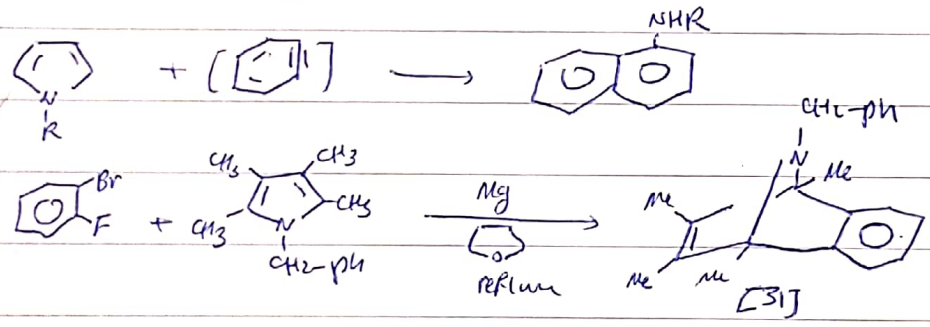
فوران و مشتقات آن اغلب در عنوان دیان درواکشی دیلز-آلدر شرکت می کنند.



پیروول برخلاف فوراوه واکنش ددیز-آلدر را به سبب نیتروگن انجام نمی دهد



* به طور کلی پیروول های استخلاف شده، در واکنش با بنزین فرآورده های ۱- یا ۲- فیتیل آمین استخلاف دار حاصل می کنند. احتمالاً ابتدا واکنش ددیز-آلدر اتفاق می افتد و آمین حاصل می شود پس این جبه به فیتیل آمین فرارگنی می کند. (این تکرار جداولی آمین یاد دار ۳۱ تا دیدم)



تجرباتی باری از دست ها واکنش نیتروگن در ستر اندرمان که حد واسطه اندرمانی بازی می دهد که در ادامه می تواند منجر به معمولاتی لقب گرفتار شود.

