كلية تربية عبري
قسم الكيمياء

الكيمياء العضوية 3
كيمي311

الدكتور مـــهنـــد عامـــــر

2005/2006

الأفلاك والكيمياء العضوية : التفاعلات التوافقية

Based on McMurry's *Organic Chemistry*, 6th edition

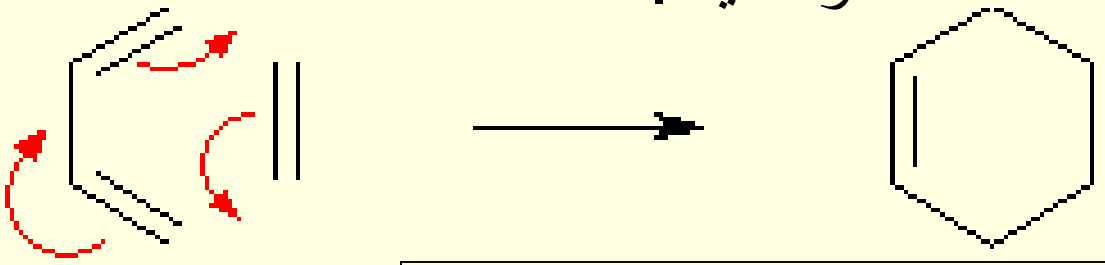
©2003 Ronald Kluger

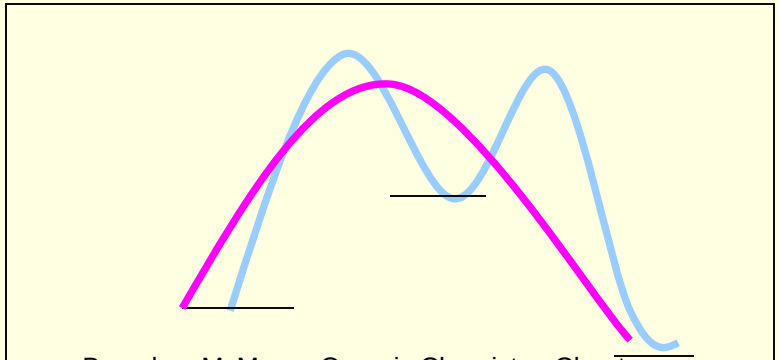
Department of Chemistry
University of Toronto

التفاعلات التوافقية – ماهي ؟

- هي تفاعلات يحدث فيها انشاء روابط وعملية كسر للروابط من خلال حالة انتقالية دائرية يشارك فيها انتشار للإلكترونات .
- اتحاد الخطوات يسمى عملية منتظمة(concerted process)

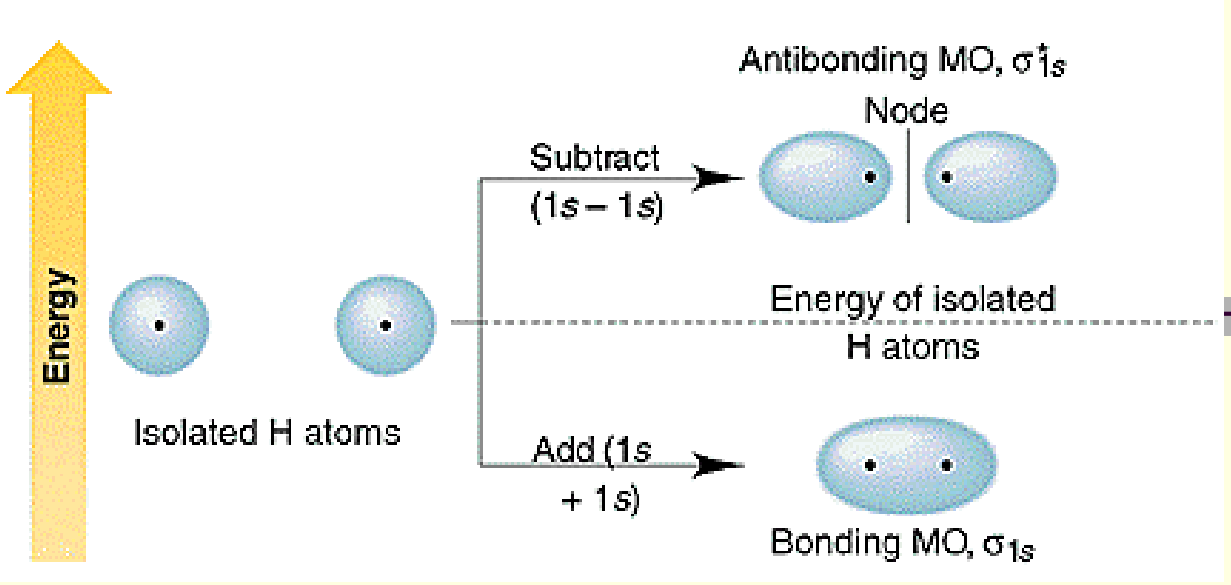
حيث لايتم ملاحظة الحالة الوسطية .

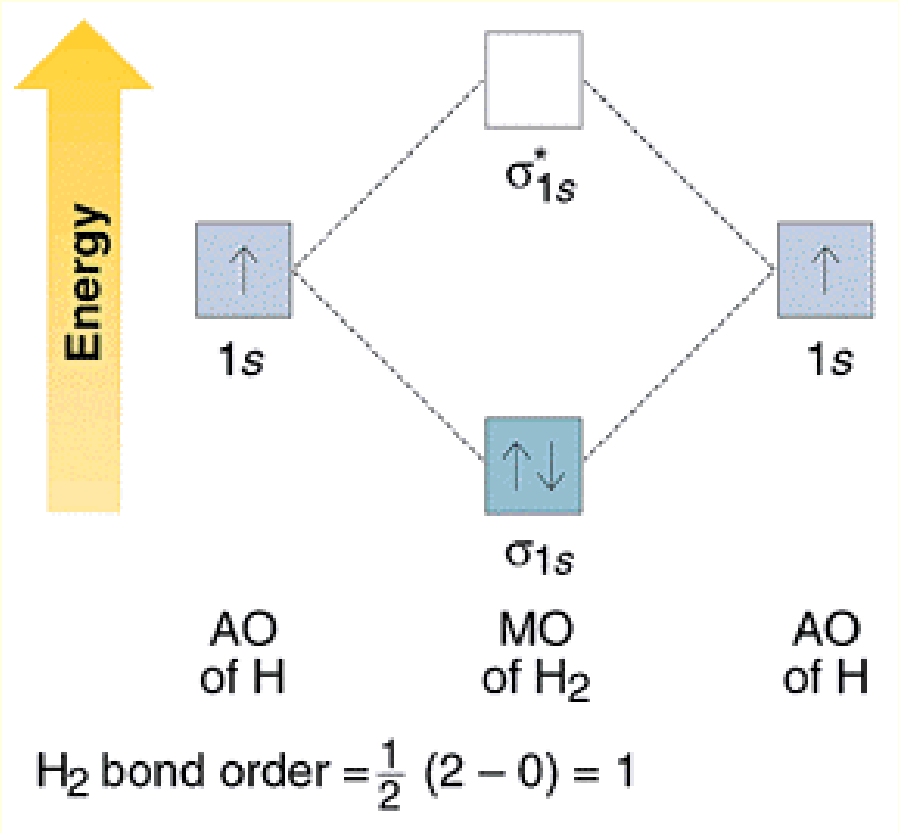




الأفلاك الجزيئية للنظم المقترنة لروابط- π

- في مركبات الدايين أو البوليين المقترن تتبادل الروابط المزدوجة والمفردة على طول السلسلة
- طاقة الروابط للأفلاك الجزيئية اقل من طاقة الأفلاك الذرية P ولها عدد أقل من العقد
- الأفلاك الجزيئية الغير رابطة طاقتها أعلى من السابق . انظر الشكل

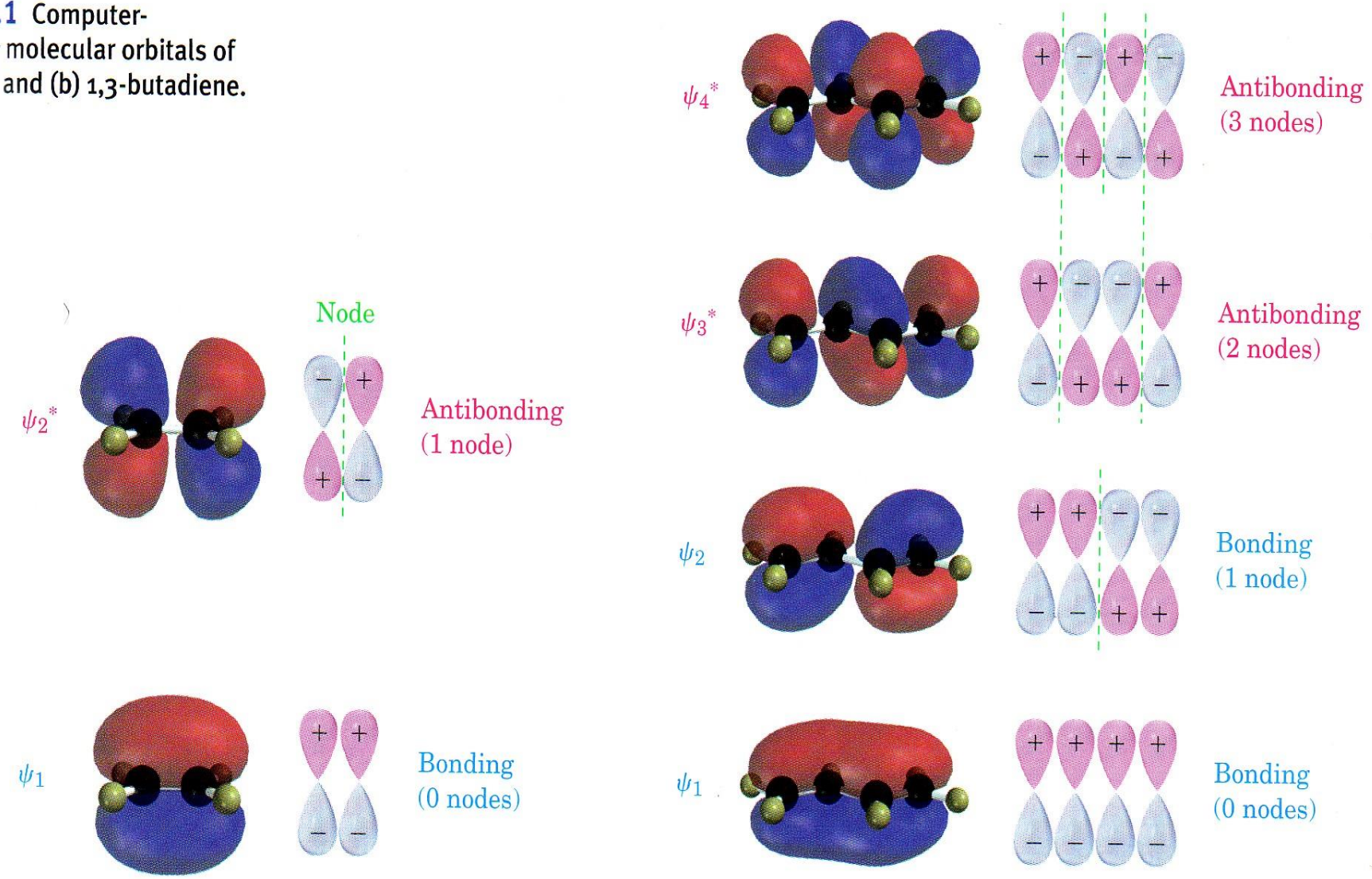




H_2 bond order $= \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$

Computer-generated π molecular orbitals of ethylene and 1,3-butadiene are shown in Figure 30.1

30.1 Computer- **π molecular orbitals of** **e and (b) 1,3-butadiene.**



(a) **Ethylene**

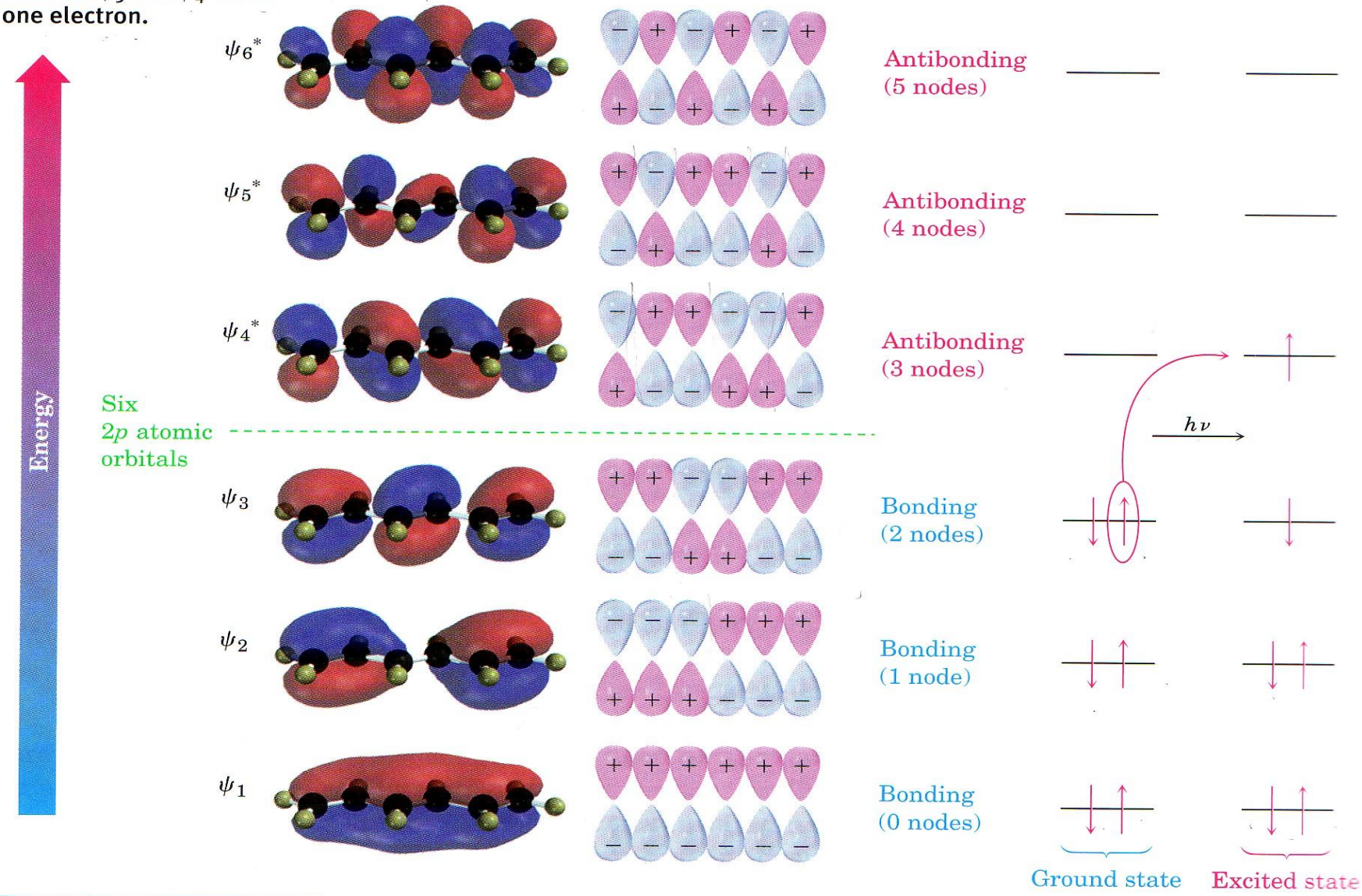
(b) **1,3-Butadiene**

مركب 1,3,5-Hexatriene-هكساتريين 5,3,1

- هناك ثلاث روابط ثنائية و ستة أفلاك جزيئية من نوع باي π
- الأفلاك المرتبطة بروابط هي أفلاك ψ_1, ψ_2, and ψ_3, والتي تكون ملآنة في الوضع المستقر(حالة الثبات)
- في حالة تعرض المركب لأشعاع فوق بنفسجي فإن الكترون سوف يتحرك للأعلى من ψ_3 الى أقل الأفلاك بالطاقة من الغير ملئى بالإلكترونات وهو(ψ_4^*)
- هذه أول حالة اثارة (الأقل في الطاقة)
- انظر الشكل التالي :

paths. Either they take place by nonconcerted, high-energy pathways, or they don't take place at all.

FIGURE 30.2 The six π molecular orbitals of 1,3,5-hexatriene. In the ground state, only the three bonding MOs are occupied. In the excited state, ψ_3 and ψ_4^* each have one electron.

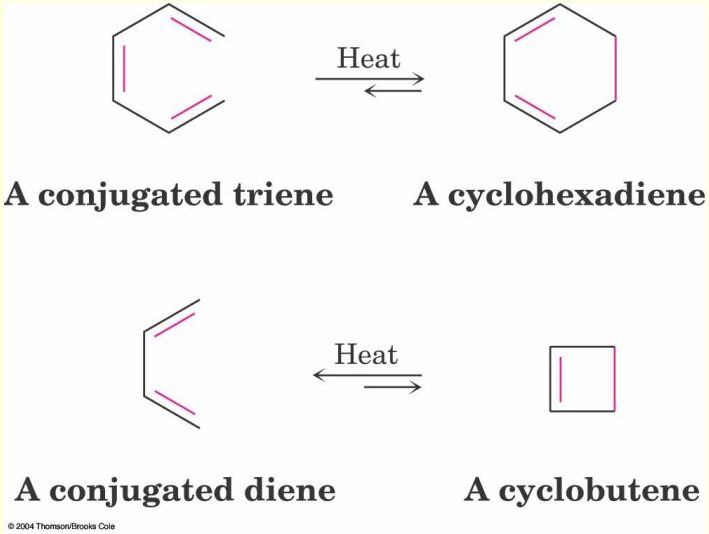


2-30 -الأفلاك الجزيئية والتفاعلات التوافقية

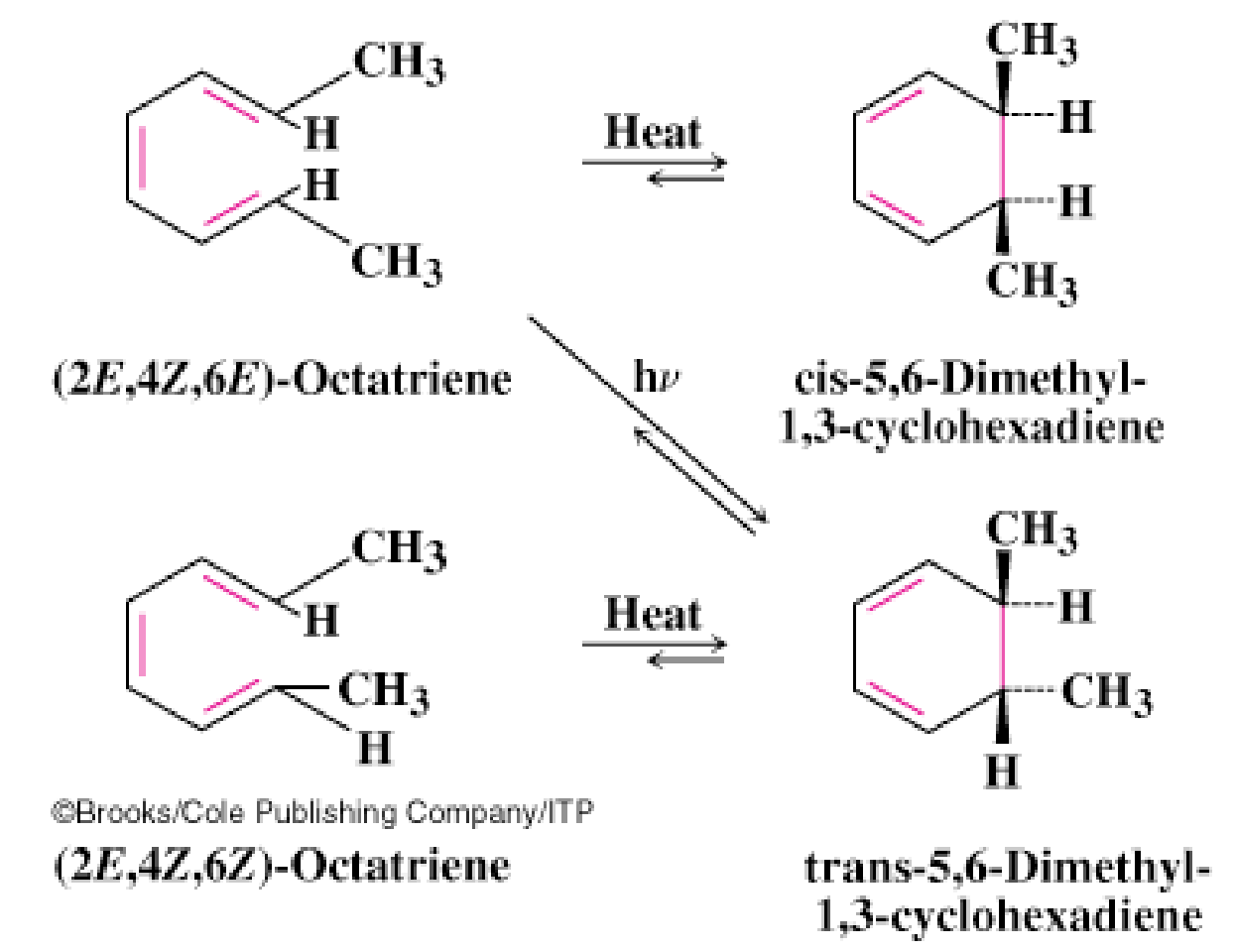
- اذا كان هناك تماثل بصورة نظامية بين أفلاك كلا مواد التفاعل والمواد الناتجة فإن التفاعل مسموح به (انتظام مقبول) symmetry allowed حسب قاعدة ودوارد-هوفمان (وهذا يخص التركيب الكهربي لمواد التفاعل والتي على اساسها يتحدد نوع التفاعل التوافقي والضروري للكيميائية الفراغية)
- اذا كان هناك عدم تماثل بصورة نظامية بين أفلاك كلا مواد التفاعل والمواد الناتجة فإن التفاعل يعتبر (انتظام غير مقبول) symmetry-disallowed ولا يوجد مسار منسجم للطاقة الدنيا
- نظرية Fukui's فوكويو : نحن يجب فقط ان نأخذ بعين الإعتبار الفلك الأعلى الملئان (HOMO) والفلك الأقل الغير الملئان (LUMO) والتي تسمى الأفلاك المتاخمة frontier orbitals

3-30- تفاعلات تكوين الحلقات داخليا

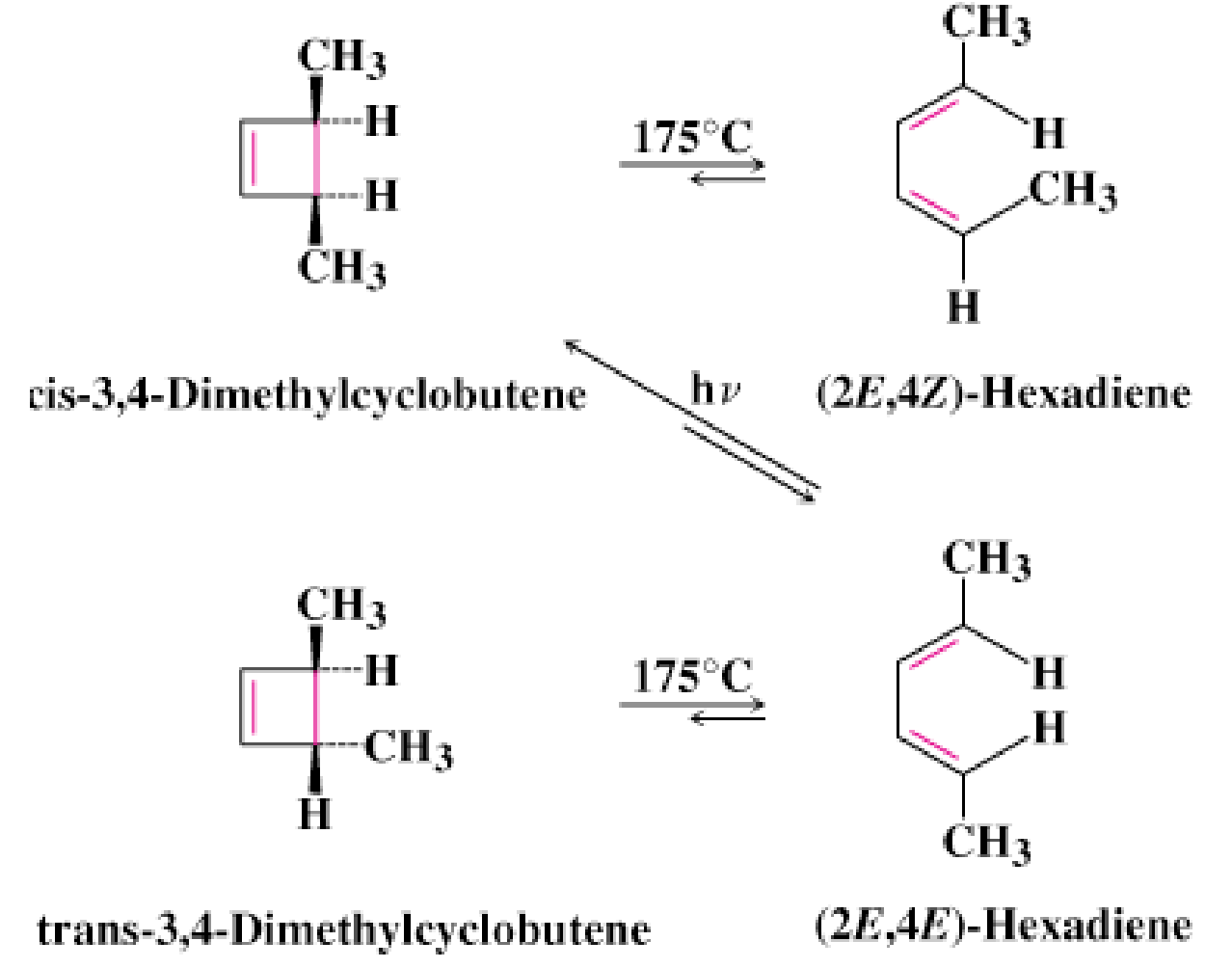
- تفاعلات توافقية والتي يتم من خلالها تكوين حلقات داخلية لمركبات عديدة الألكين (بوليين)
- يتم كسر رابطة باي π ورابطة باي الأخرى π تغير مكانها وتنشأرابطة جديدة سيجما σ ويتكون مركب حلقي
- هذه التفاعلات تعطينا مركبات موجهة فراغيا (محددة) معتمدة على الكيمياء الفراغية وأفلاك المواد المتفاعلة



مثال : التحولات الداخلية لتفاعلات تكوين الحلقات مع مركب اوكتاترايين

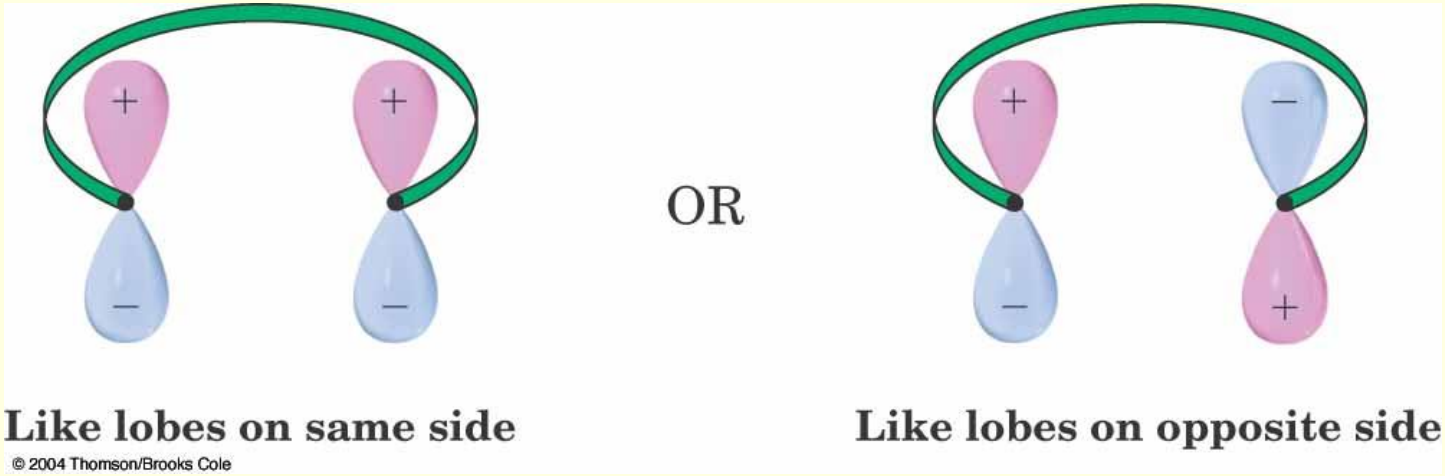


مثال : التحولات الداخلية لتفاعلات تكوين الحلقات مع مركب دايميثيل سايكلوبيوتين Dimethylcyclobutene



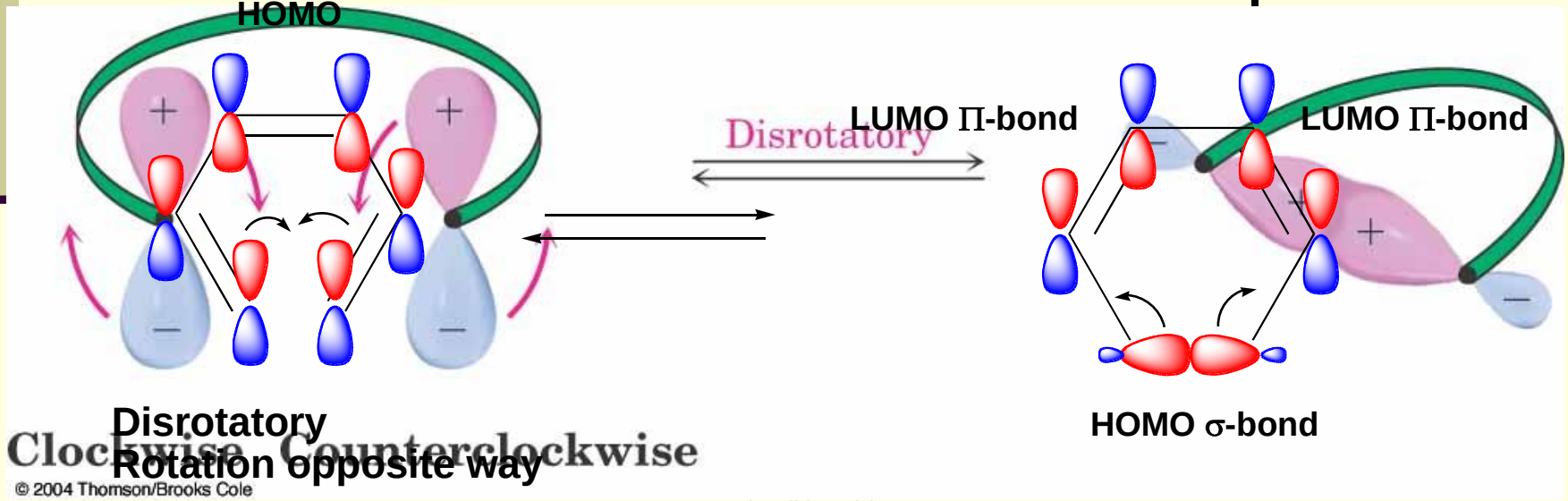
اشارات الفلقات (Lobes) الخارجية يجب ان تتطابق لكي تتفاعل

- اشارات الفلقات المتشابهة اما ان تكون في نفس الإتجاه او ان تكون في اتجاهين متعاكسين للجزيئ
- لكي تتكون الرابطة فان فلقات الرابطة باي الخارجية π يجب ان تدور لكي يحصل لدينا الوضع الأمثل لتكوين الرابطة



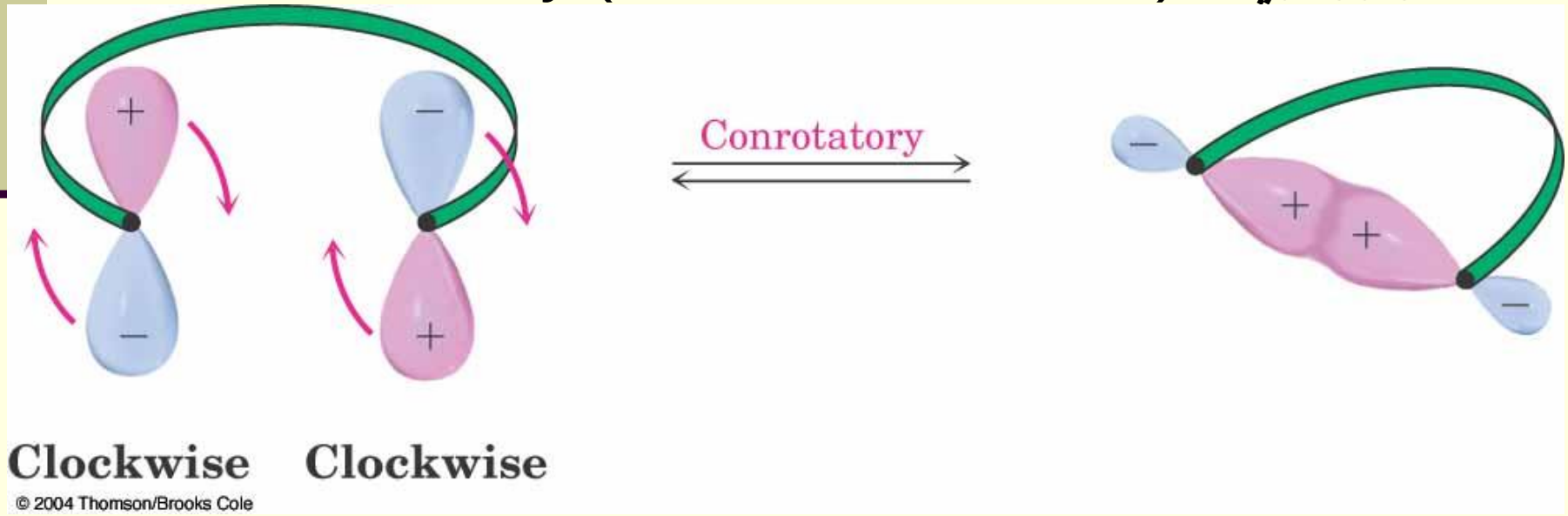
الدوران المتعاكس للأفلاك
Disrotatory Orbital Rotation

- اذا كانت الفلقتان بنفس الإشارة على نفس الإتجاه من الجزيئ فإن الأفلاك تدور بعكس بعضها البعض .واحدة مع عقارب الساعة والأخرى عكس ذلك
- ودوارد سمى هذه العملية بالدوران العكسي
- disrotatory (dis-roh-tate’-or-ee) opening



دوران الأفلاك في نفس الإتجاه
Conrotatory Orbital Rotation

- اذا كانت اشارات الأفلاك المتشابهة في شكل متعاكس لبعضها في الجزيئ فإن الفلكين يدوران في نفس الإتجاه اما مع عقارب الساعة او عكس ذلك .
- وقد سمى ودوارد هذه الحركة من الدوران :بالدوران المتشابه كونروتاري . conrotatory (con-roh-tate’-or-ee)

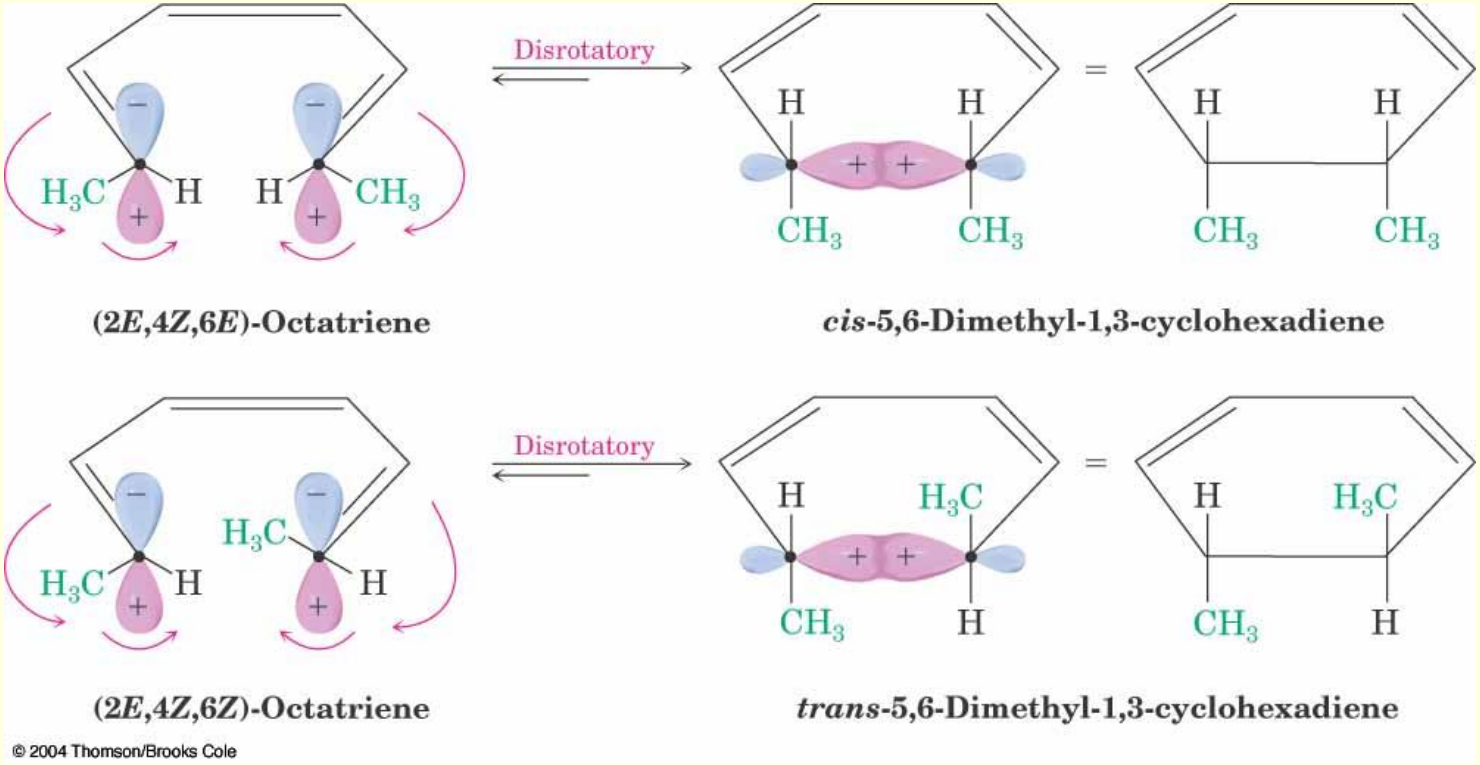


الكيمياء الفرغية للتفاعل الحراري لتكوين الحلقة داخليا

- كيف يمكن التنبأ بنوع الحركة للدوران (متعاكس أم باتجاه واحد)
- تحدد بواسطة انتظام أفلاك HOMO للمركب عديد البوليين
- التوزيع الإلكتروني للحالة المستقرة يستخدم لمعرفة أفلاك HOMO
- التفاعل الضوئي الكيميائي يسير وفقا للحالة المثارة للتوزيع الإلكتروني

اغلاق حلقة من ثلاثي ترايين مقترن منتظم

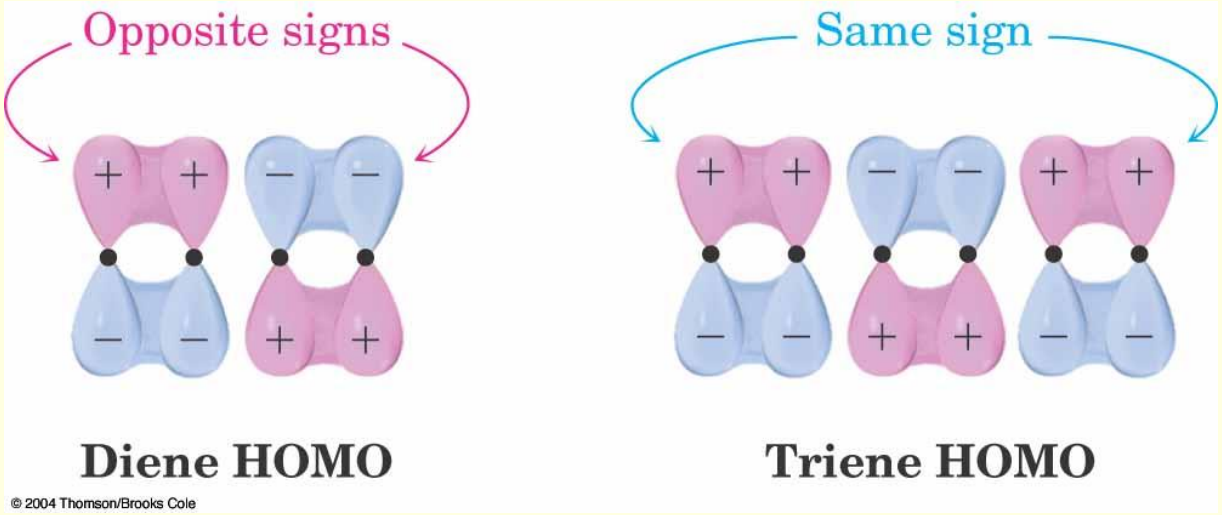
- يستلزم فلقات من نفس الإشارة في نفس الإتجاه في الجزيئ ويتم الغلق بواسطة الدوران المتعاكس



© 2004 Thomson/Brooks Cole

التباين هنا : فتح الحلقة في الدايينات

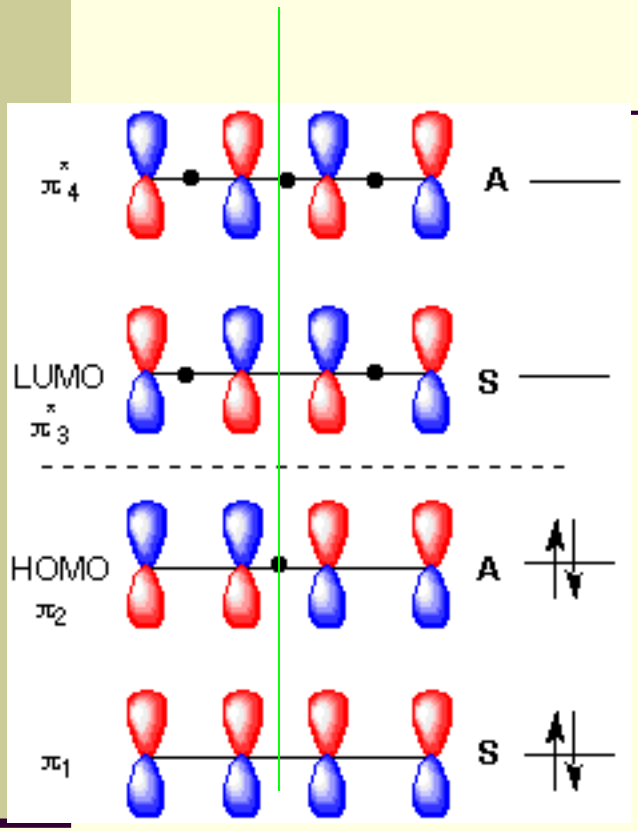
- الدايينات والترايينات المقترنة تتفاعل فراغياً بطريقة متعاكسة
- اختلاف الإنتظام في أفلاك HOMO للدايينات والترايينات
- الدايينات تفتح وتغلق بواسطة الدوران المتشابه
- الترايينات كذلك تفتح وتغلق الحلقة بواسطة الدوران المتعاكس



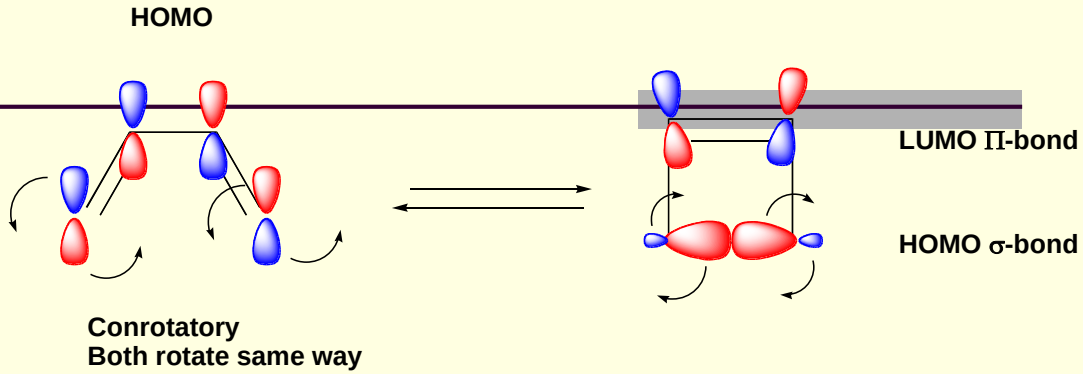
التفاعل الداخلي لتكوين الحلقات باستخدام الأشعة الفوق بنفسجية

- تسليط الأشعة الكهرومغناطيسية على مركبات البوليين يؤدي لإثارة الكترون واحد من HOMO الى LUMO
- هذا يسبب في ان ال LUMO القديم سيصبح HOMO الجديد مع تغير في الإنتظام
- هذا سيؤدي لتغير التفاعل فراغيا (الإنتظام في التفاعل لتكوين الحلقات داخليا بين كل من الحراري والإشعاعي دائما يكون بشكل عكسي للآخر) أنظر الى الأشكال التالية

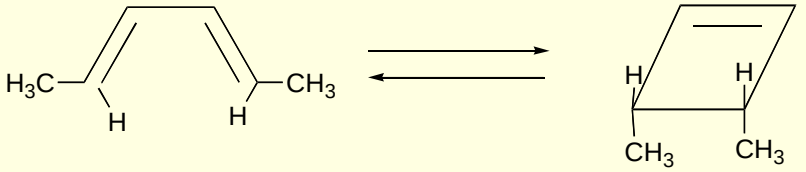
1,3-butadiene الأفلاك الجزيئية للمركب



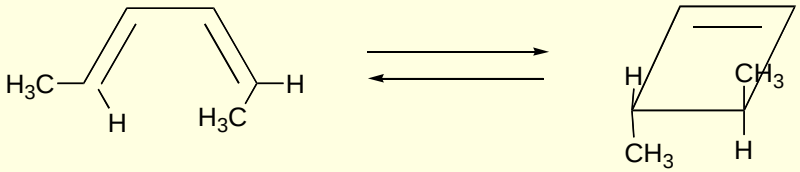
S: Symmetric
A: Antisym.



Stereospesific react.

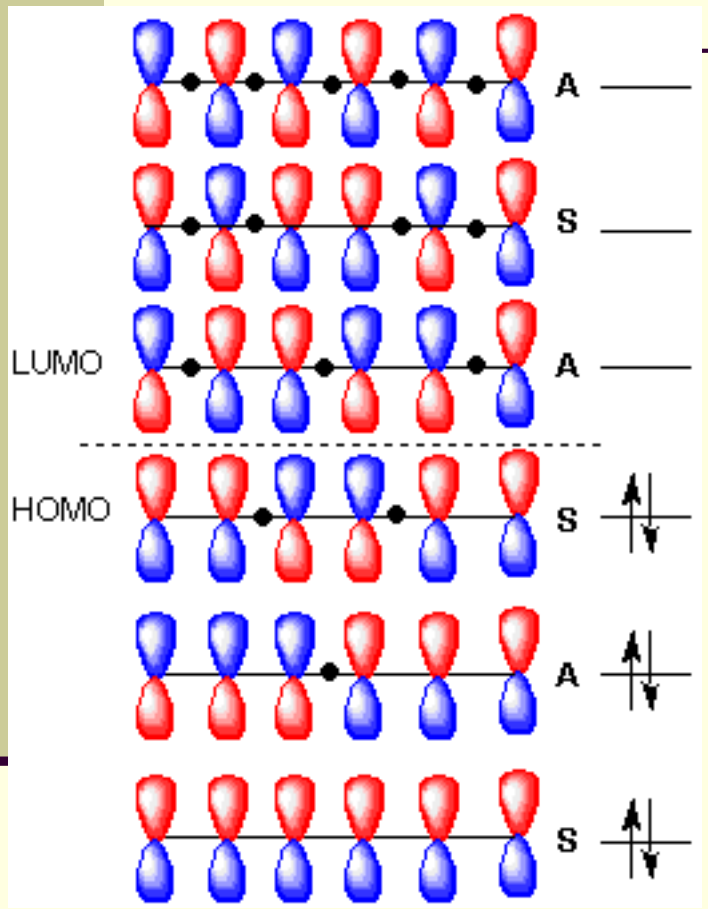


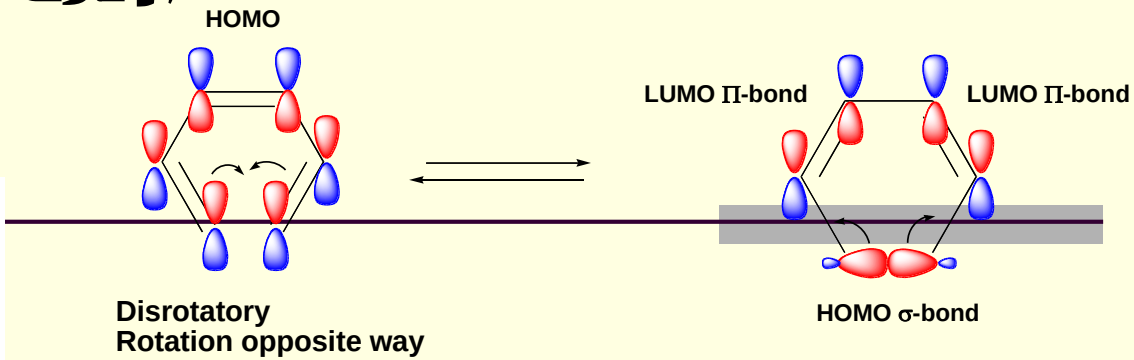
E,E *Cis*

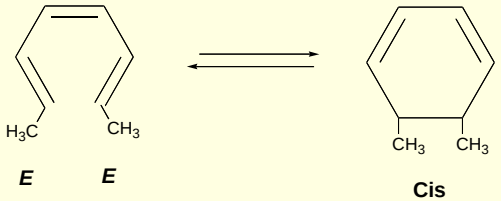


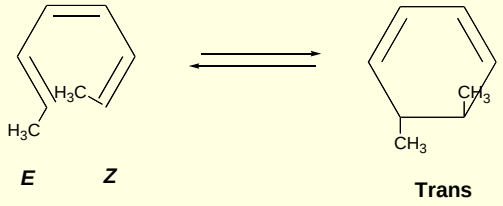
E,Z *Trans*

الأفلاك الجزيئية للمركب هكساترايين





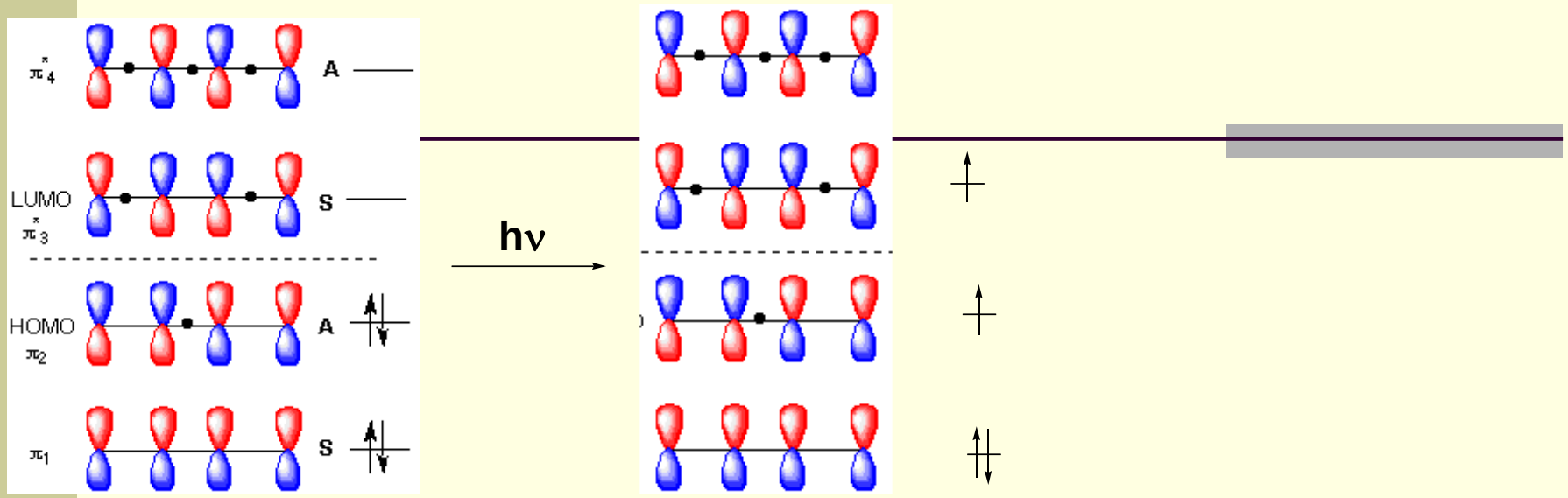


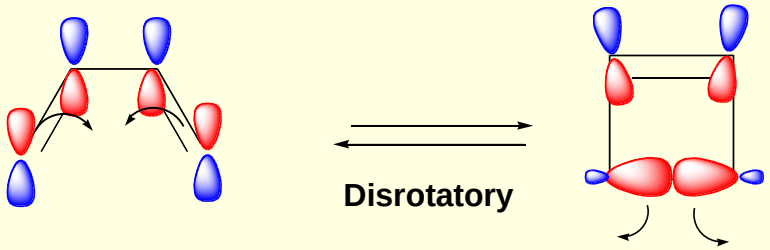


Symmetry allowed react

No. of electrons	Reactions in the ground state
4n	Conrotatory
4n + 2	Disrotatory

Photochemical electrocyclic react.





No. of electrons	Reactions in the ground state (termal)	Reactions in exited state (Photochem.)
4n	Conrotatory	Disrotatory
4n + 2	Disrotatory	Conrotatory

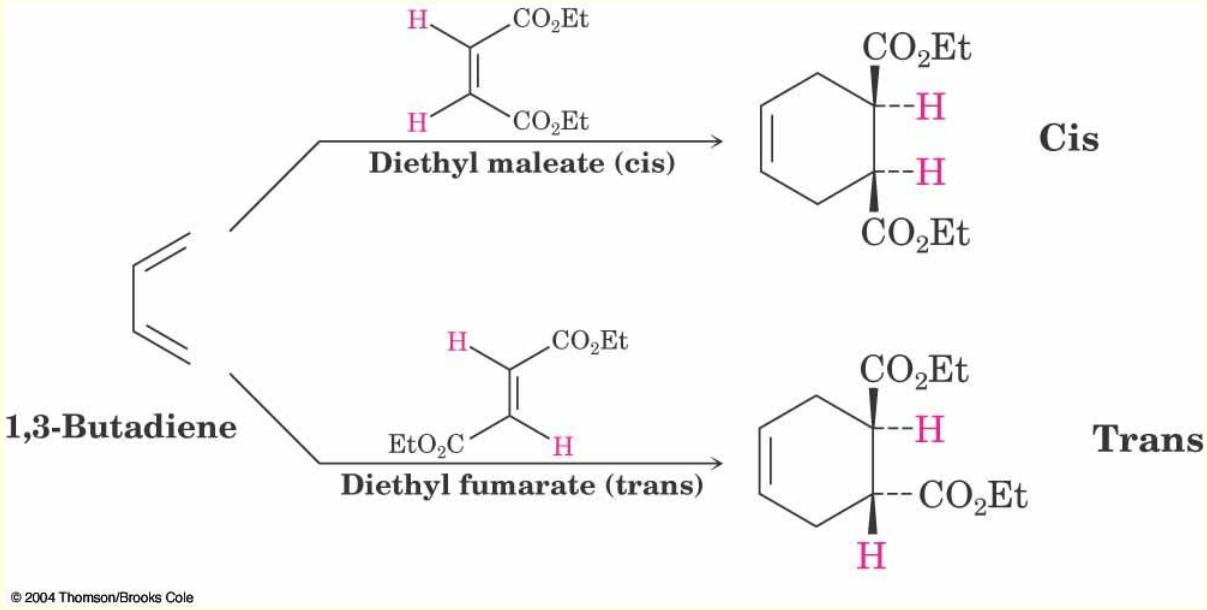
قواعد تخص تفاعل تكوين الحلقات داخلياً
Rules for Electrocyclic Reactions

Electron pairs (double bonds)	Thermal reaction	Photochemical reaction
Even number	Conrotatory	Disrotatory
Odd number	Disrotatory	Conrotatory

No. of electrons	Reactions in the ground state (termal)	Reactions in exited state (Photochem.)
4n	Conrotatory	Disrotatory
4n + 2	Disrotatory	Conrotatory

تفاعلات تكوين الحلقات بالتجميع

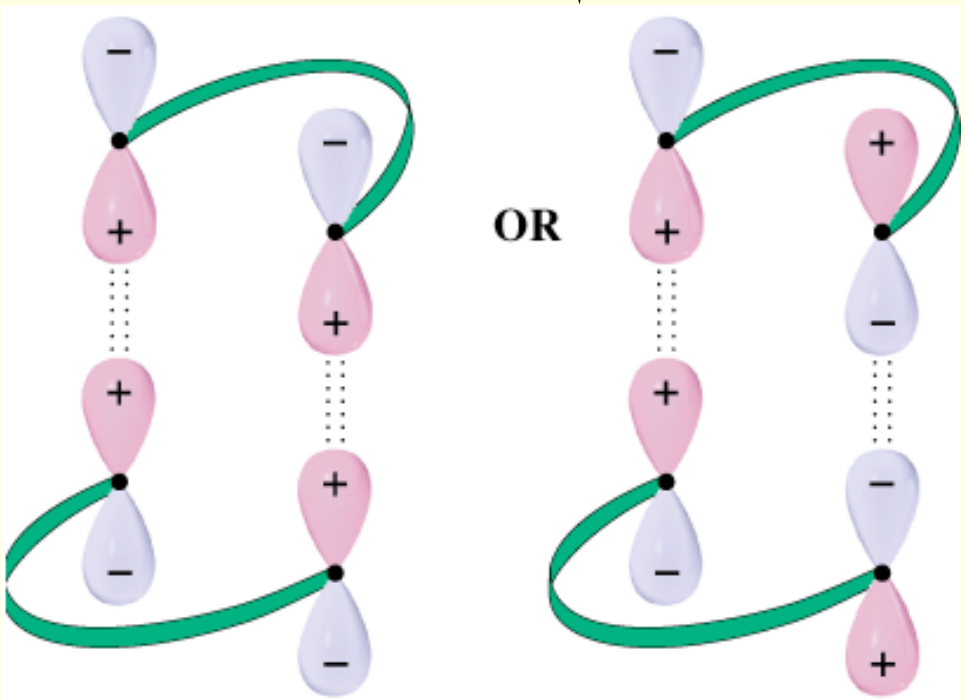
- مركبان غير مشبعان يتم التفاعل بينهما لتكوين ناتج حلقي
- تفاعل دايلز – الدر لتكوين الحلقة بالتجميع يعتبر تفاعل توافقي والذي يتم بين مركب ثنائي الرابطة المزدوجة دايين (4-الكترونات باي) وأحادي الرابطة المزدوجة دايينوفايل (2-الكترون باي) لإنتاج منتج هكسين حلقي موجه فراغيا حسب مواقع البدائل على الدايين .



© 2004 Thomson/Brooks Cole

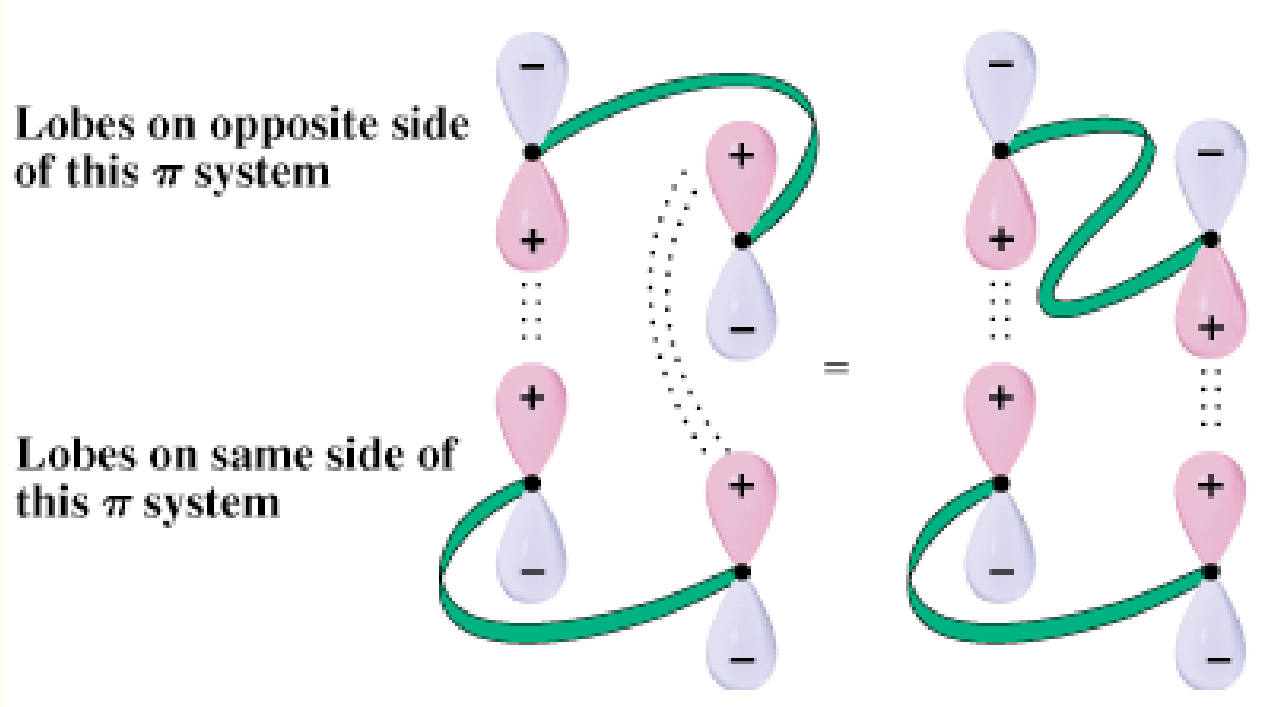
قواعد تكوين الحلقات بالتجميع :وضع المواجهة suprafacial

- الفلقتين لرابطة π الطرفيتين لمواد التفاعل يجب ان تكون منتظمة لتكوين رابطة
- تكوين الحلقة بالتجميع بوضعية المواجهة يحدث عندما تتكون الرابطة بين فلقتين بنفس الإتجاه لكل من مادتي التفاعل . اي ان تكون الفلقات (Lopbes) متواجهات بنفس الإشارة وبانتظام .



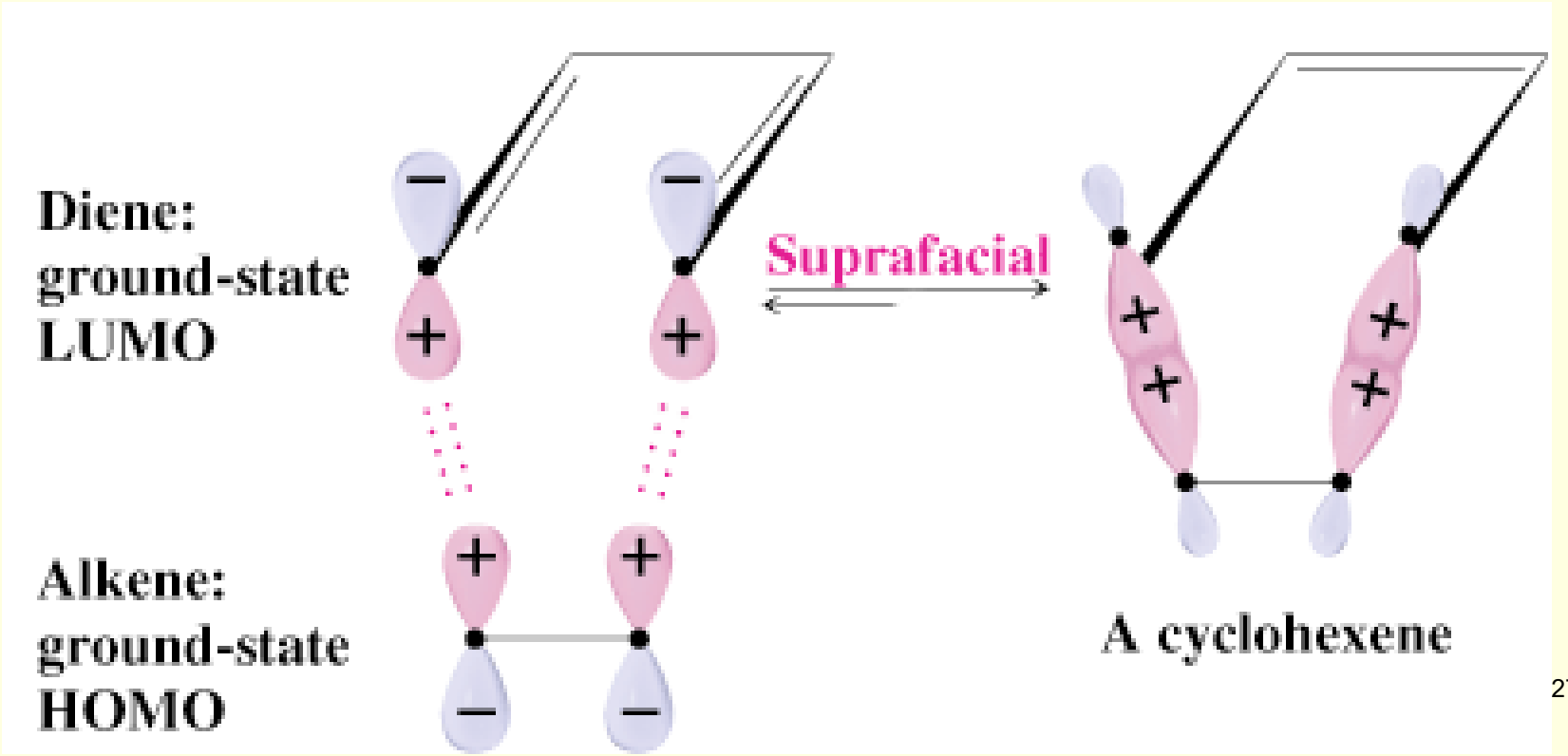
قواعد تكوين الحلقات بالتجميع :وضع المواجهة المتعاكسة antrafacial

- تكوين الحلقة بالتجميع بوضعية المواجهة المتعاكسة يحدث عندما تتكون الرابطة بين فلقتين بنفس الإتجاه في مادة وفلقتين متعاكستين للمادة الأخرى .
- وهذا يتم فقط عند تكون حلقات كبيرة



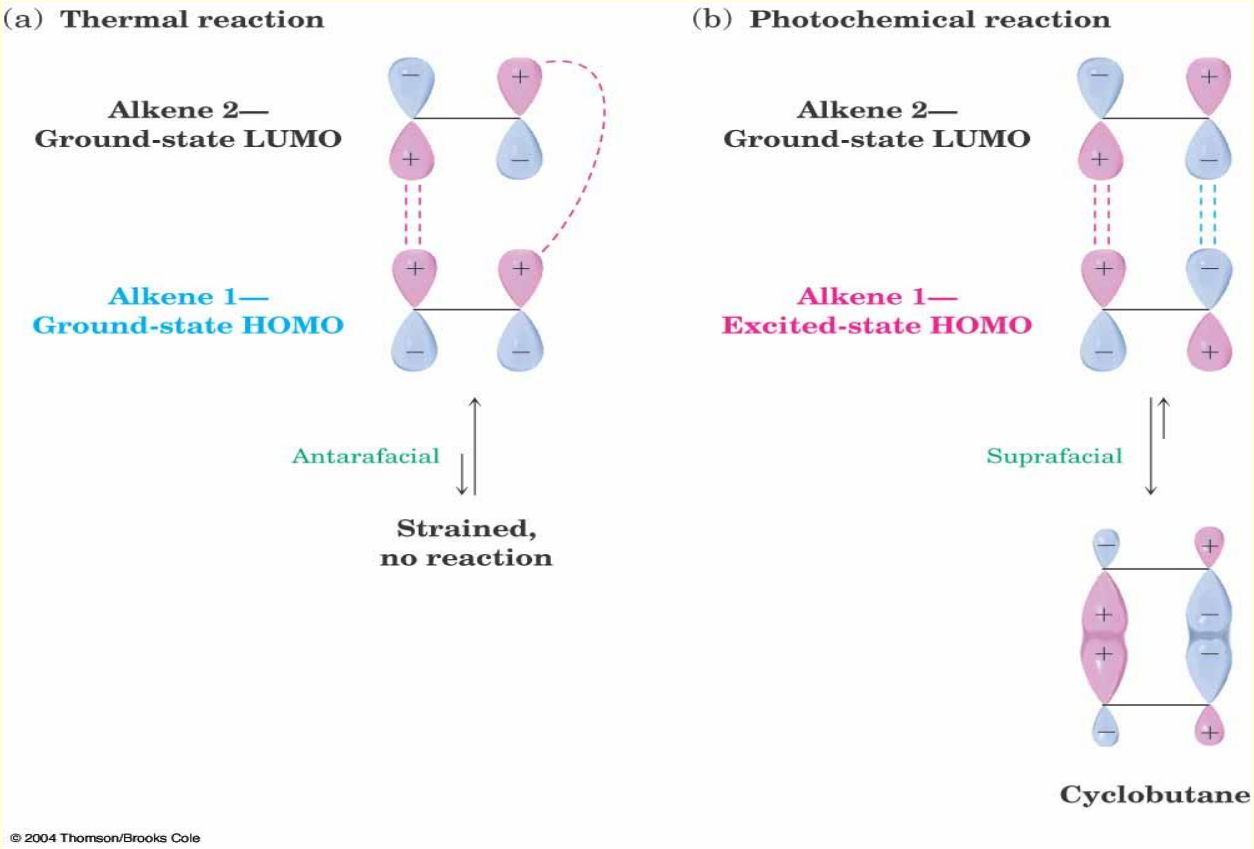
الكيمياء الفراغية لتفاعل تكوين حلقات بالتجميع

- اتحاد HOMOلأحد المتفاعلات مع LUMO للمتفاعل الآخر
- وهذا محتمل غي حالة تفاعل التجميع الحلقي لنظام [2+ 4] الحراري



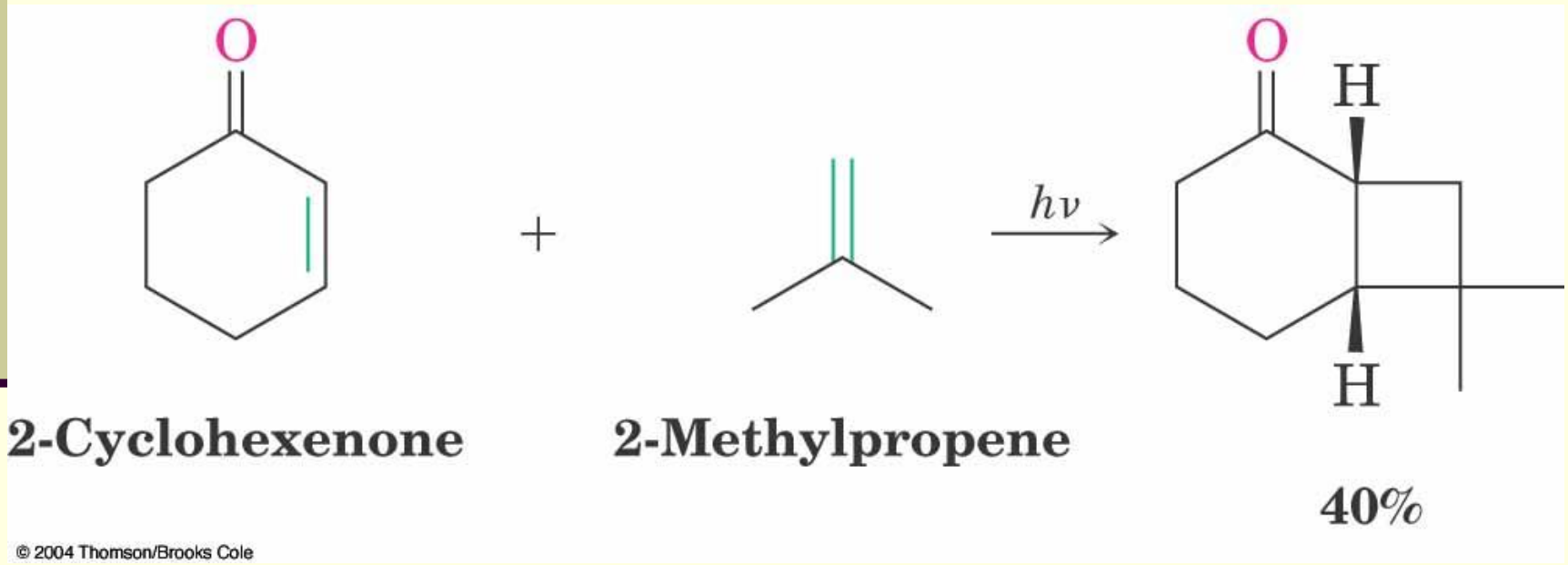
نظام التفاعل للتجميع الحلقي من نوع [2+2]

- هذه تحدث في حالة الفلك المثار HOMO لأحد الألكينات مع فلك LUMO للآخر في وضعية المواجهة المنتظمة حتى يتم التفاعل بينهما وهذا في تطبيق الأشعة فوق البنفسجية photochemical.



تكوين حلقة رباعية

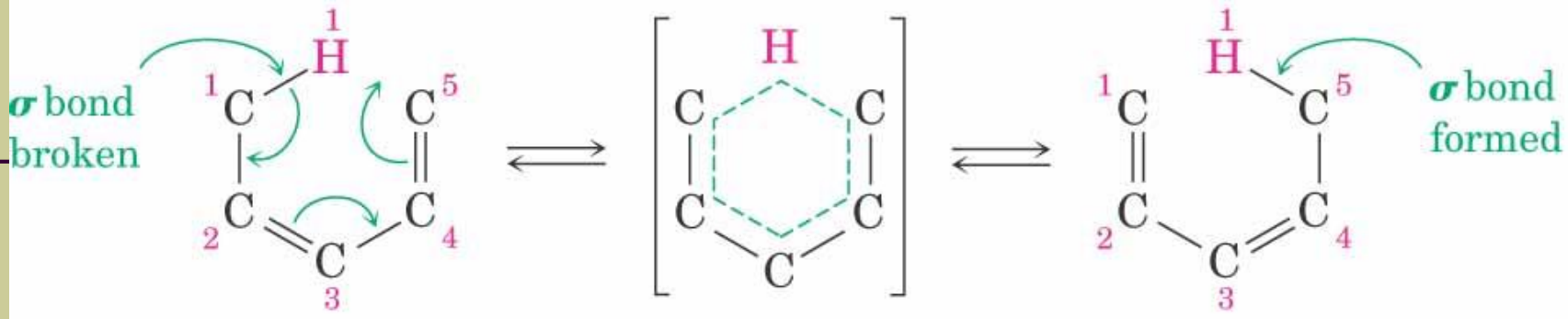
- تفاعل التجميع الحلقي نظام [2+2] باستخدام الأشعة الفوق بنفسجية photochemical يحدث بسلاسة .



تفاعلات اعادة الترتيب

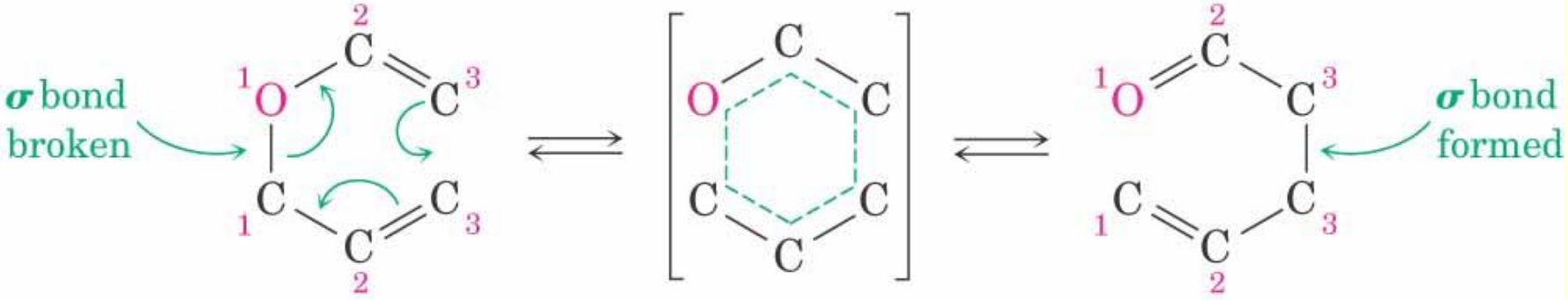
- مجموعة او ذرة على رابطة سيجما تهاجر من خلال الكترونات فلك P من موقع لآخر
- ولذلك فإن رابطة سيجما تنكسر في مادة التفاعل ورابطة جديدة من نوع سيجما كذلك تنشأ في المركب الناتج

A [1,5] rearrangement



A 1,3-diene | Cyclic transition state | A 1,3-diene

A [3,3] rearrangement



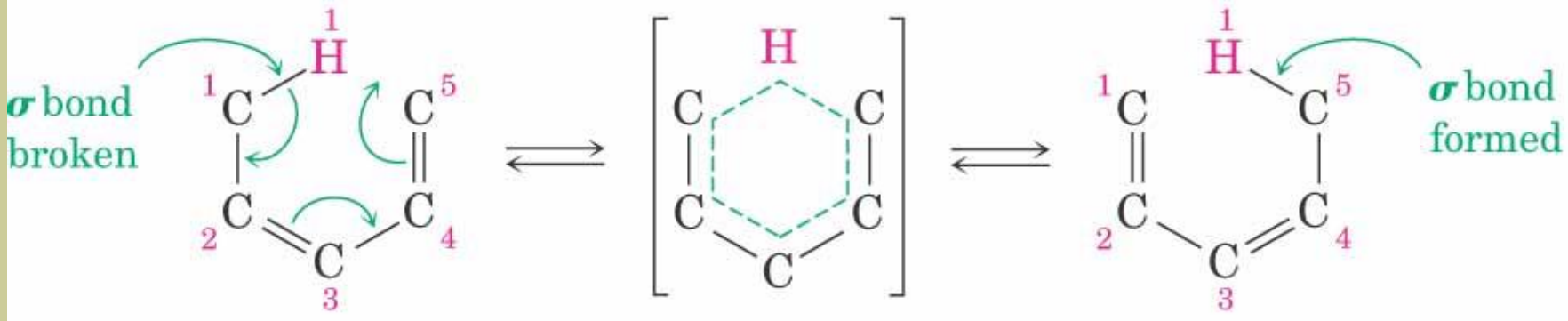
An allyl vinyl ether | Cyclic transition state | An unsaturated ketone

© 2004 Thomson/Brooks Cole

نظام الأرقام في تفاعل اعادة الترتيب

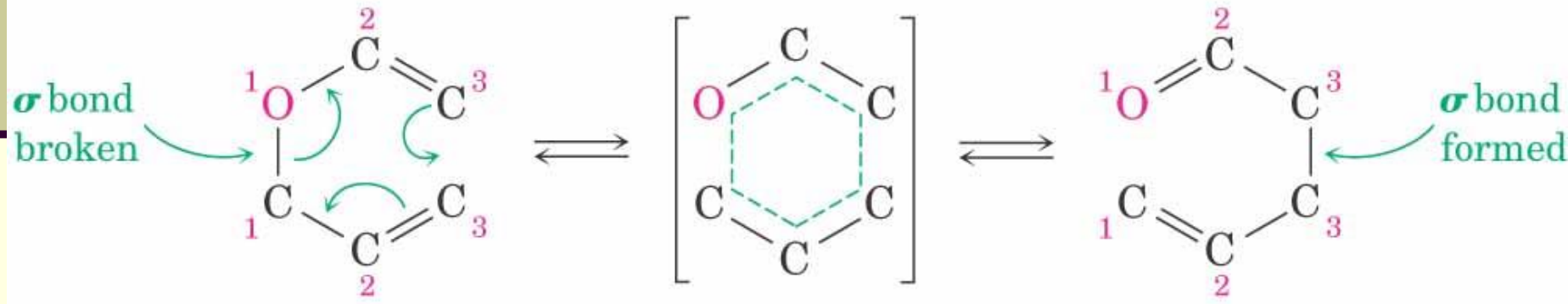
- الأرقام بين القوسين يدلان على المجموعتين المتصلتان بالرابطة سيجما والتي تمثل الموقعين والتي تنتقل اليهما المجموعتين
- في حالة اعادة الترتيب من نوع [1,5] في الدايين فإن الإنتقال يحدث للموقع 1 لذرة الهيدروجين والموقع 5 لمجموعة البنتادايين
- في حالة النظام [3,3] اعادة التريب من نوع كلايسن يحدث في الموقع 3 من مجموعة اللايل والموقع 3 لمجموعة الفينايل ايثر

A [1,5] rearrangement



A 1,3-diene | Cyclic transition state | A 1,3-diene

A [3,3] rearrangement

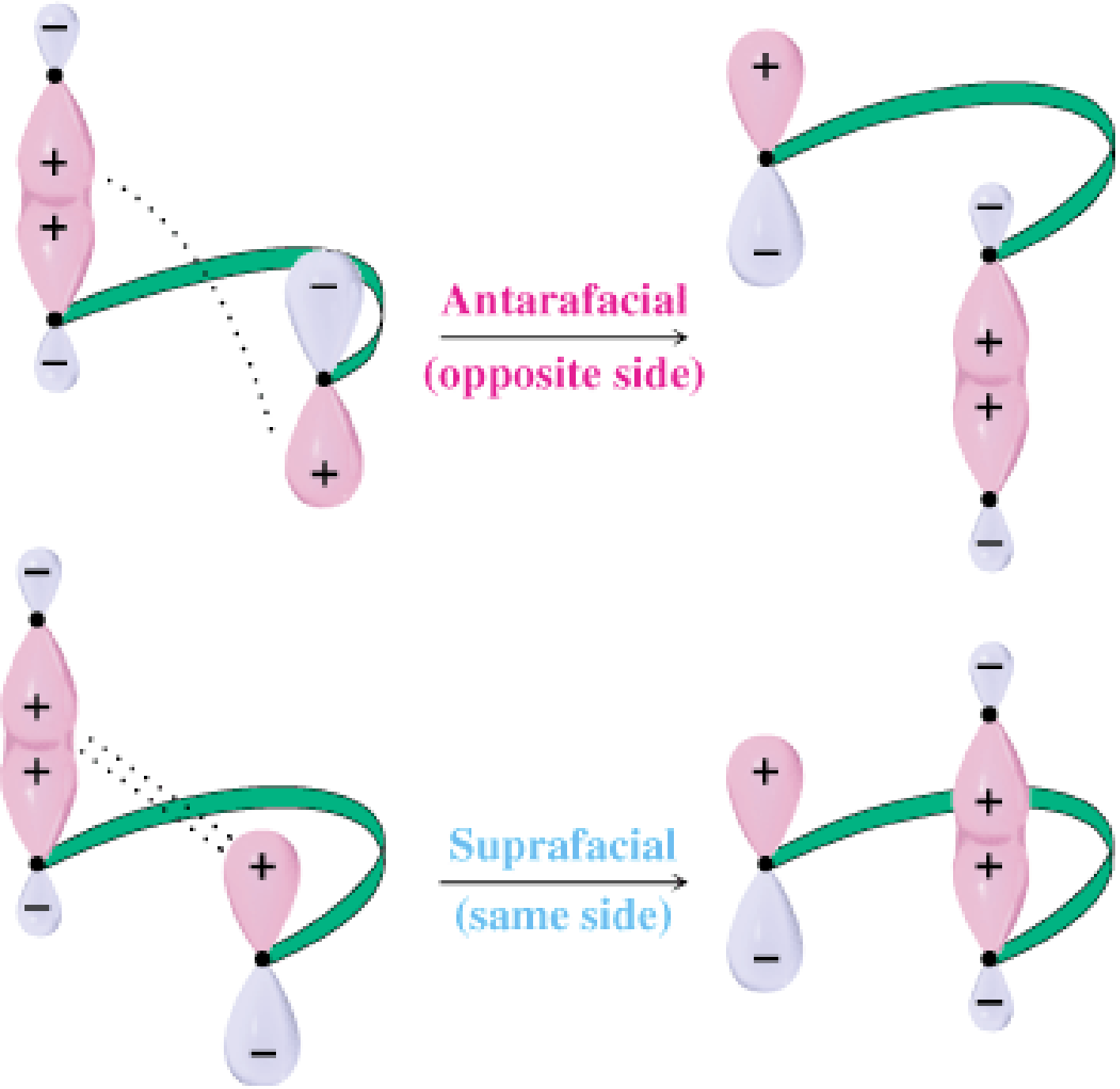


An allyl vinyl ether | Cyclic transition state | An unsaturated ketone

© 2004 Thomson/Brooks Cole

الكيمياء الفراغية لإعادة الترتيب : Suprafacial and Antarafacial

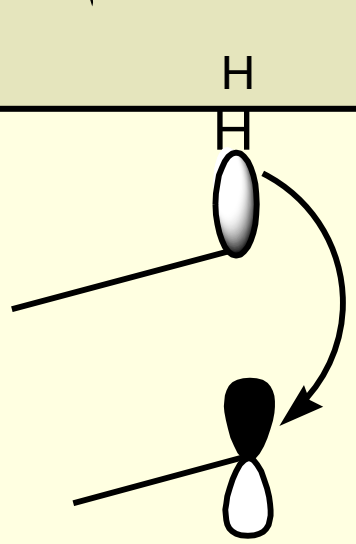
- يتم الإنتقال لإعادة الترتيب من خلال انتظام الأفلاك وهناك احتمالين للتفاعل :
- هجرة مجموعة من خلال تشابه الفلكين في π وهو اعادة الترتيب بالمواجهة .(*suprafacial*)
- الهجرة من وجه للنظام π الى الوجه المعاكس للنظام π للآخر ويسمى اعادة ترتيب بالوجه المعاكس *antarafacial*



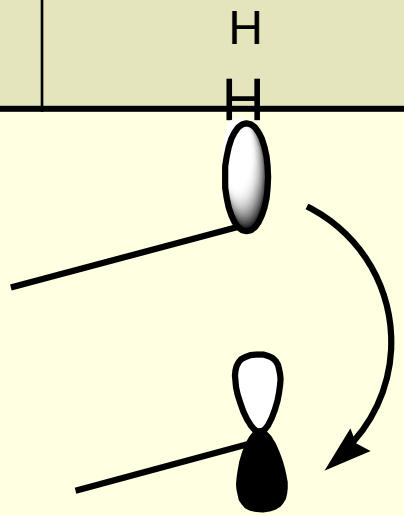
©Brooks/Cole Publishing Company/ITP

القواعد الخاصة بالكيمياء الفراغية لتفاعلات اعادة الترتيب

Electron Pairs ازواج الإلكترونات	Thermal Reaction تفاعل حراري	Photochemical Reaction الإشعاعي
Even Number رقم زوجي	Antarafacial المواجهة المتعاكسة	Suprafacial المواجهة المباشرة
Odd Number رقم فردي	Suprafacial المواجهة المباشرة	Antarafacial المواجهة المتعاكسة



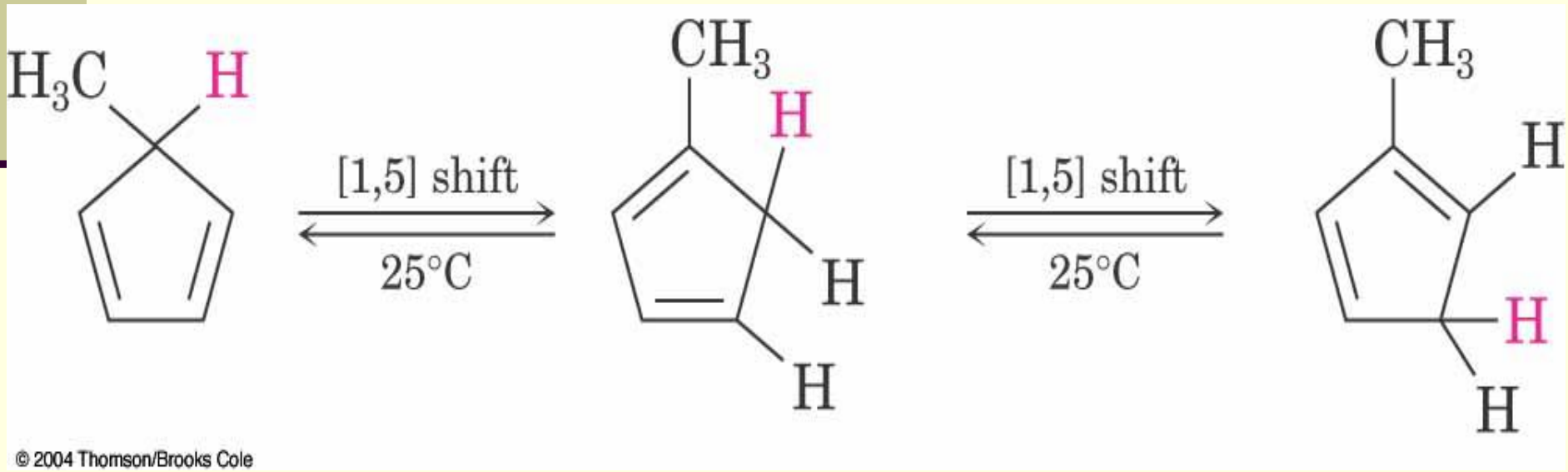
SUPRA



ANTARA

امثلة على تفاعلات اعادة الترتيب

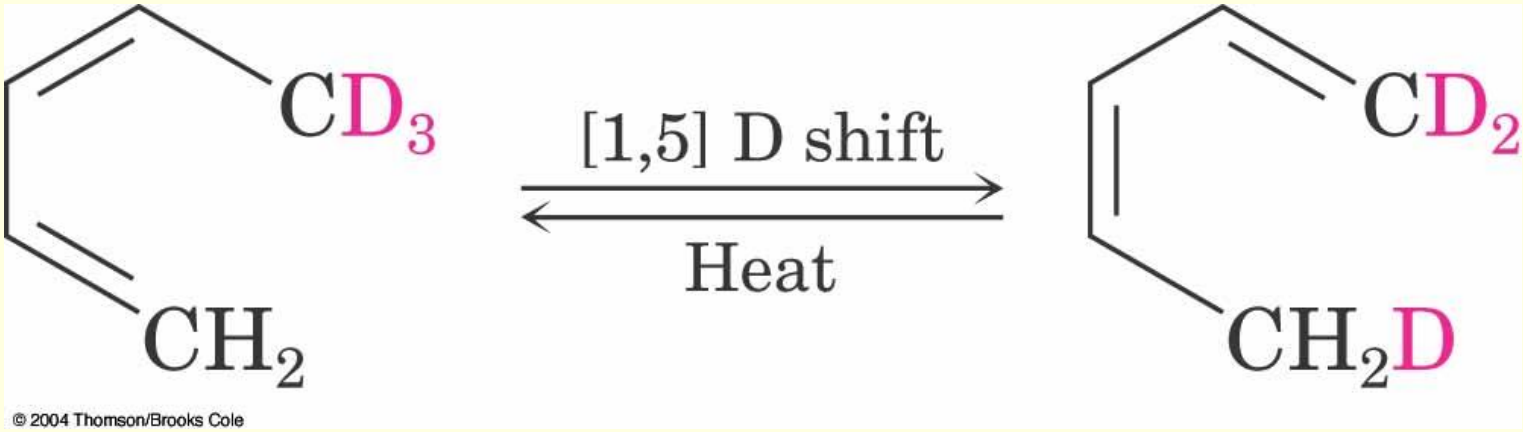
- نظام من نوع (1,5) اعادة الترتيب يشمل ثلاثة ازواج من الإلكترونات (2-باي وواحدة سيجما)
- قواعد انتظام الأفلاك تنبأنا بأن التفاعل من نوع مواجهة تام suprafacial
- المركب الجديد 5- ميثايل سايكلوبنتاداايين



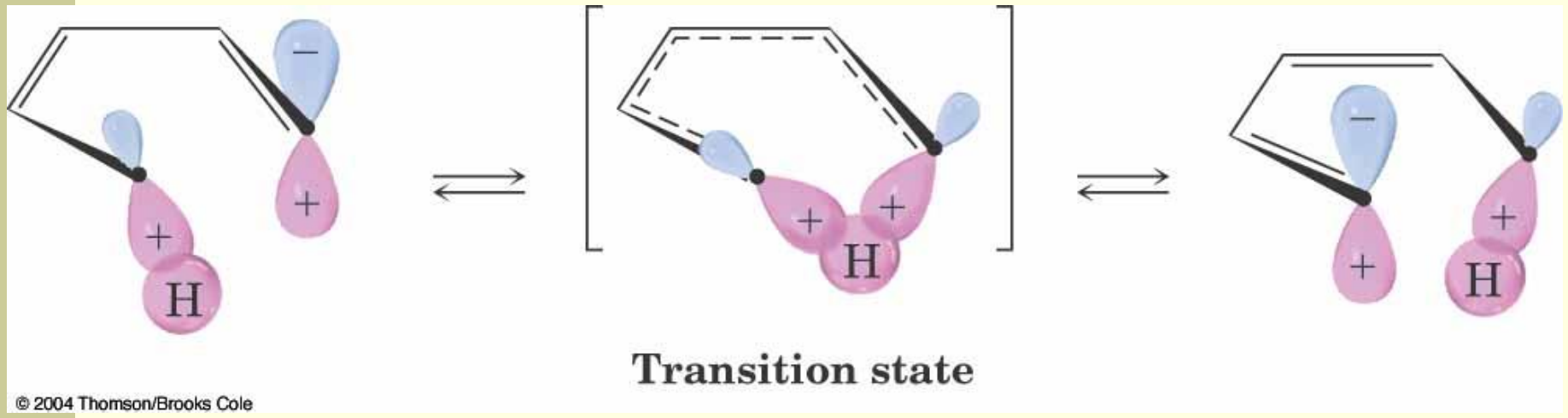
© 2004 Thomson/Brooks Cole

مثال أخر

- تسخين 5,5,5-ثلاثي ديوتيريو-(3,1ز)-بنتاداايين يسبب في تغير وضع الديوتيريوم بين الموقع 1 و 5



صور الافلاك في وضع المواجهة للتحرك في المركب H(5,1)

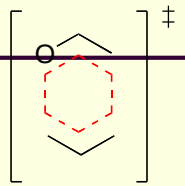


Sigmatropic Rearrangements

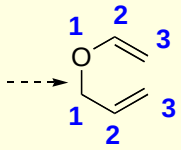
[3,3] Rearrangements; Claisen rearrang. etc.

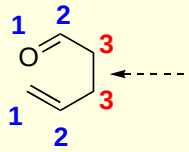
Claisen rearrangement

Allyl-vinyl ether or
Allyl aryl ether

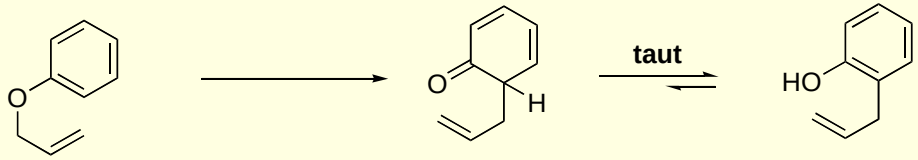


σ-bond to be broken

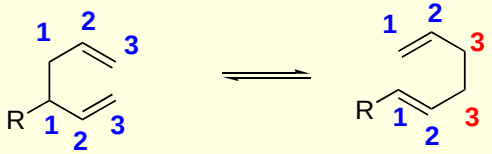


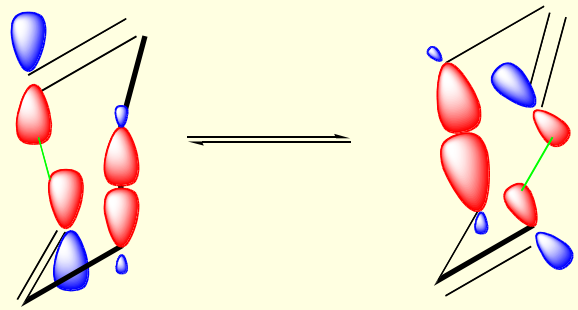


σ-bond to be formed



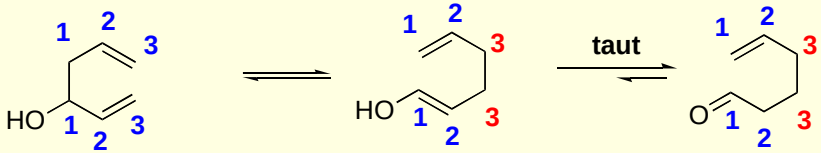
Cope rearrangement



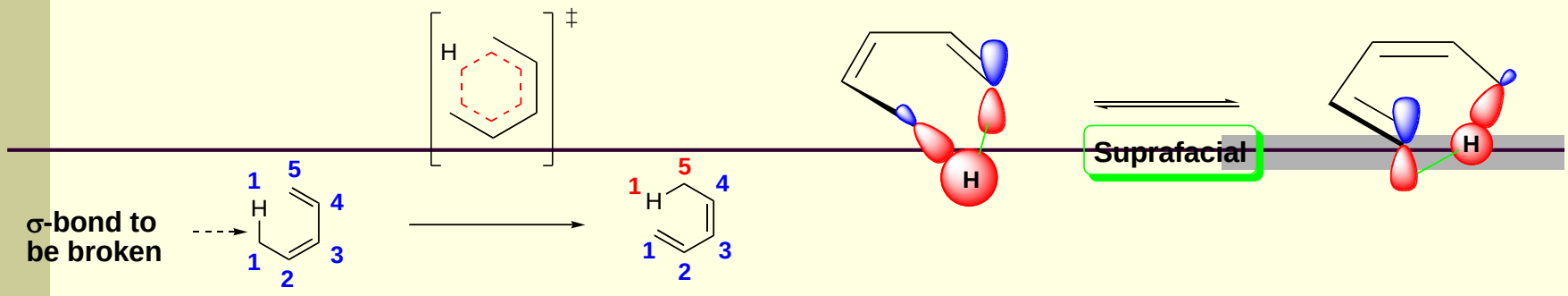


Suprafacial

Oxy-Cope rearrangement

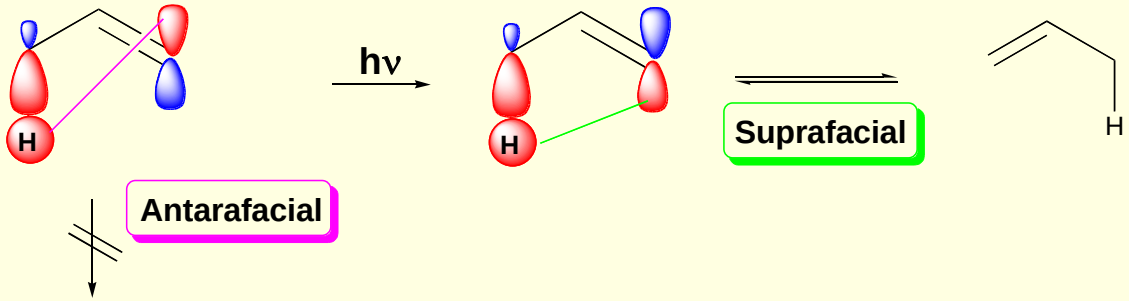


[1,5] Rearrangement (H-shift)



No. of electrons	Reactions in the ground state (termal)	Reactions in exited state (Photochem.)
4n	Antarafacial	Suprafacial
4n + 2	Suprafacial	Antarafacial

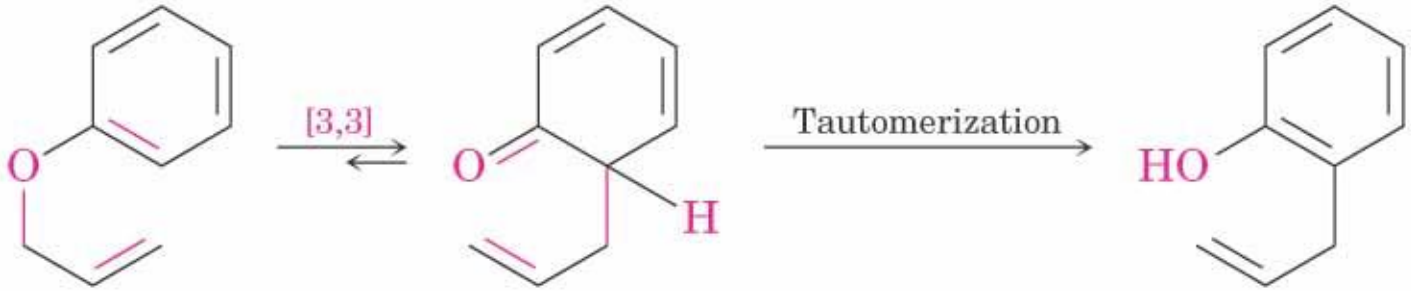
[1,3] Rearrangement (H-shift)



يعتبر تفاعل من نوع كوب وكليسن هو تفاعل اعادة ترتيب Sigmatropic

- تفاعل كوب لإعادة الترتيب لمركبات 5,1-هكساداايين
- تفاعل كليسن لإعادة الترتيب في مركبات اللايل ايثر
- هذان التفاعلان مع دايلز-الدر من اهم التفاعلات التوافقية حيث هناك الآلاف من المركبات قد حضرت
- كليسن يتم في مركبات اللايل ارايل ايثر و اللايل فينايل ايثر

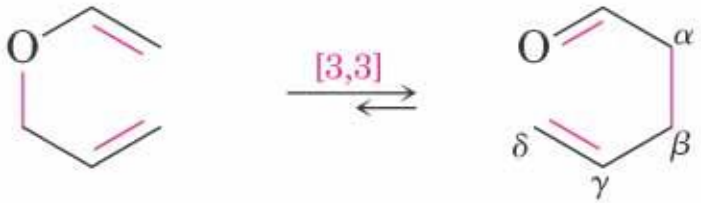
Claisen rearrangement



An allyl aryl ether

An *o*-allylphenol

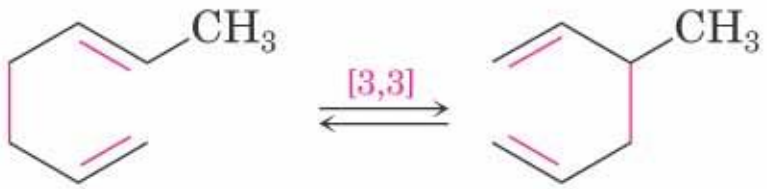
Claisen rearrangement



An allyl vinylic ether

A γ,δ-unsaturated carbonyl compound

Cope rearrangement



A 1,5-diene

A new 1,5-diene

© 2004 Thomson/Brooks Cole

ملخص للقوانين الخاصة بالتفاعلات التوافقية

Electron state	Electron pairs	Stereochemistry
Ground state (thermal)	Even number	Antara-con
	Odd number	Supra-dis
Excited state (photochemical)	Even number	Supra-dis
	Odd number	Antara-con