

## نقش حلال در شیمی آلی\*

نوشته:

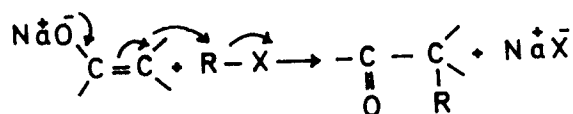
دکتر علی سیدی

دانشیار دانشکده علوم - دانشگاه تهران

افزایش سرعت واکنشهای SN<sub>2</sub> در اثر سولواتاسیون مخصوص کاتیونها

همانطور که قبلاً متذکر شدیم، فعالیت آنیونها نه تنها تابع درجه سولواتاسیون آنهاست، بلکه به درجه آسوماسیون آنها با کاتیونها نیز بستگی دارد (صفحه ۱۱۶ شماره ۲۶ نشریه دانشکده فنی). از طرفی نیروی جاذبه الکترو استاتیک بین یونها سولواته، کم تر از نیروی موجود بین یونها سولواته نشده است (۱). با توجه به این مطلب معلوم می شود که سولواتاسیون مخصوص کاتیونها، بر خلاف سولواتاسیون مخصوص آنیونها، بایستی تأثیری موافق بر روی سرعت واکنشهایی که به وسیله آنیونها شروع می شود، برجای گذارد.

تأثیری که سولواتاسیون مخصوص کاتیونها می تواند بر روی سرعت بعضی از واکنشهای نوکلئوفیلی برجای گذارد، از یک طرف موضوع کارهای جالب توجه Zaugg و از طرف دیگر Zook قرار گرفته است. Zaugg بخصوص نشان داده است که سرعت واکنش بین یک استر مالونیک سده و یک هالوژنور آلکیل، وقتی واکنش در یک حلال غیر قطبی مانند بنزن صورت می گیرد، در نتیجه افزایش مقادیر کوچکی از ترکیبات قطبی (به مقدار ۰ تا ۱ درصد) تشدید می شود و این اثر کاتالیزوری بنا بر نوع ترکیب قطبی اضافه شده تغییر می کند (۲).

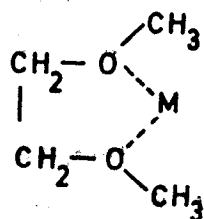


این دانشمند رابطه موجود بین ساختمان و اثر کاتالیزوری یک سری ترکیب را مورد بررسی قرار داده و ملاحظه کرده است که استرها، اترهای ساده، اترهای حلقوی، نیتریلها و ترکیبات نیتره، واکنش بین یک انولات و یک هالوژنور آلکیل را خیلی کم تشدید می کنند:

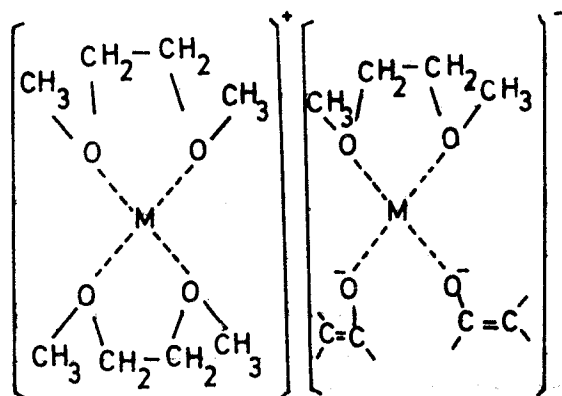
\* قسمت های اول دوم این مقاله به ترتیب در شماره های ۲۳ و ۲۶ صفحه های ۹۰ و ۱۱۱ نشریه دانشکده

فنی چاپ شده است.

در صورتی که آمیدهای دو استخلافی، اکسید آمین ها، دی متیل سولفو کسید و هگزامتایل، این واکنش را به مقدار قابل ملاحظه تشدید می نمایند. مثلاً سرعت آنکیلاسیون بوتیل مالونات سده در نتیجه افزودن ۰ درصدی متیل فورمامید یا هگزامتایل، به محلول بنزنی، در حدود ۲ مرتبه افزایش می یابد (۳، ۴). بعلاوه Zaugg نشان داده است که تأثیر کاتالیزوری کم یا زیاد یک ترکیب قطبی بر روی این واکنشها فقط تابع کوچکی و یا بزرگی ثابت های دی الکتریک آنها نیست. در حقیقت، مقایسه اثرات کاتالیزوری تتراهیدرو فوران (T.H.F.) و اتر متیل گلی کل (منو گلیم) که ثابت های دی الکتریک تقریباً یکسانی دارند (به جدول ۱ صفحه ۹ شماره ۳۳ نشریه دانشکده فنی مراجعه شود) نشان می دهد که اثر کاتالیزوری منو گلیم ۶ مرتبه مهم تر از اثر T.H.F. است. در نتیجه این دانشمند معتقد است که اضافه شدن سرعت واکنش در اثر افزودن مقادیر کم از یک حلال قطبی را باید به سولواتاسیون مخصوص کاتیونها نسبت داد. سولواتاسیون مخصوص کاتیونها در مورد منو گلیم با تشکیل یک شلات از نوع کلیشه صورت می گیرد.



نتیجه سولواتاسیون مخصوص کاتیون احتمالاً آزاد شدن آنیون انولات است که در محلول بنزنی در توده ای از جفت یون ها، با اوزن ملکولی زیاد، گرفتار می باشد. Zook نیز از مطالعه تأثیر حلالها بر روی فعالیت نوکلئوفیلی انولاتهای سدیم مربوط به ستن ها همین نتیجه را می گیرد (۵). این دانشمند نشان داده است که اتیلاسیون بوتیروفنون سده (۰/۱۳M) به وسیله بروموراتیل (۱/۶M) در منو گلیم، در درجه حرارت معمولی، در عرض چند دقیقه صورت می گیرد و حال آن که این واکنش در اثر ۲۳۰ ساعت طول می کشد. به عقیده این دانشمند، انولات فلزی در منو گلیم به صورت یون های سولواته پیچیده ای با ساختمان زیر در می آیند:



طرز تعبیر پیشنهادی بر نتایج زیر تکیه دارد:

(۱) محلول نمکهای سدیم یا پتاسیم  $C_6H_5-CO-C_4H_9$  در منوگلیم ، علی رغم ثابت دی الکتریک بسیار ضعیف حلال ، جریان برق را هدایت می کند و این نشان می دهد که نیروی جاذبه موجود بین دو یون بامخالص ضعیف است (۶). این نتیجه تجربی با ساختمان نسبت داده شده به یونهای سولواته کمپلکس در بالا سازگار است.

(۲) نوع فلز به طور قابل ملاحظه ای بر روی سرعت آلکیلاسیون انولات تأثیر می گذارد و این نشان می دهد که آنیون به طور کامل از کاتیون جدا نشده است. مهذا ، این تأثیر در منوگلیم خیلی کم تر از اتر است. در حقیقت ، ثابت های سرعت آلکیلاسیون مشتقات پتاسیمی و سدیمی در حلال اول به ترتیب برابر  $10^{-4} \times 10^4$  و  $10^{-7} \times 10^7$  می باشند ، یعنی نسبت این سرعتها در حدود ۲ است ، در صورتی که این نسبت در اتر ۱۰۰ است. بی شک کاهش قابل ملاحظه تأثیر نوع فلز در منوگلیم ، نتیجه جدائی بیشتر کاتیون  $M^+$  از آنیون انولات است که از شلاسیون کاتیون به وسیله حلال ناشی می شود.

آنچه که درباره سولواتاسیون مخصوص و نتایجی که از آن ناشی می شود بیان داشتیم معلوم می کند که فقط بعضی از حلالهای غیر پروتونی قطبی\* نه تمام آنها ، برای اجرای واکنشهایی که به وسیله آنیونها شروع می شوند ، محیطهای بسیار مناسبی به وجود می آورند. این واکنشها در این محیطها به طور خارق العاده ای سریع اجرا می شوند. تمام این حلالها بازی ، یعنی الکترون دهنده می باشند و بدین جهت نمی توانند با آنیونها از طریق تشکیل پیوندهای کوئوردیناتیو آسیوسینه شوند. در نتیجه ، اثر متقابل آنیونها با ملکولهای حلال فقط از نوع الکترو استاتیک است. برعکس ، این حلالها با کاتیونها کمپلکسهای حقیقی تشکیل می دهند. کاتیونهایی که بدین ترتیب سولواته می شوند ، فقط به طور بسیار ضعیف تحت تأثیر نیروی جاذبه آنیونها قرار می گیرند. این اثر سولواتاسیون به اثر ثابت دی الکتریک حلال که بزرگ است افزوده می شود. بنابراین ، از یک طرف سولواتاسیون ضعیف آنیون و از طرف دیگر نیروی جاذبه ضعیفی که از طرف کاتیونها بر آن وارد می آید (کاتیونها خود شدیداً سولواته هستند) باعث می شود که آنیون به اصطلاح «آزاد» باشد و در نتیجه ، در برابر مراکز الکتروفیل ترکیب اولیه ، بسیار فعال عمل کند.

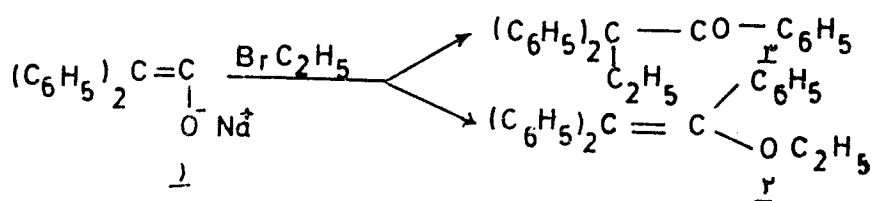
## ۲ - تأثیر حلال بر فعالیت آنیونهای مزومر

مبحث سولواتاسیون مخصوص اجازه می دهد که نقش دیگری از حلال ، یعنی نقشی را که به فعالیت نسبی مراکز نوکلئوفیلی مختلف در یک آنیون مزومر ، مانند یک آنیون انولات یا شلا یک آنیون آریل اوکسی مربوط می شود ، مورد توجه قرار دهیم.

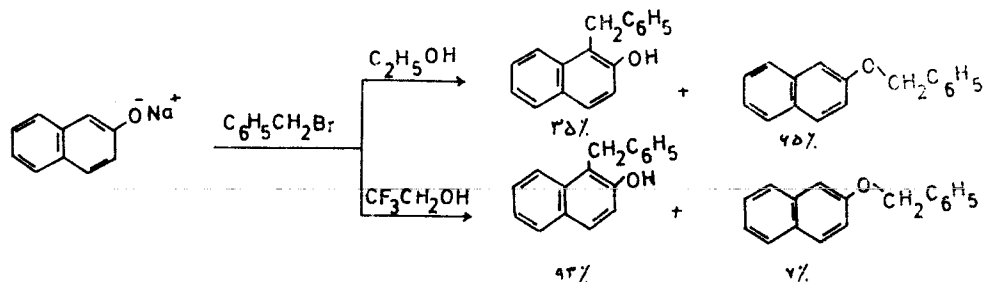
تأثیر سولواتاسیون مخصوص از طریق پیوند تیدرژنی بر روی نسبت درصد یک  $C-O$  آلکیلاسیون یا  $O$  - آلکیلاسیون ، در موقعی که یک معرف آلکیله کننده بر روی یک انولات اثر می کند ، برای اولین مرتبه به وسیله Zook نشان داده شده است (۷). این دانشمند نشان داده است که اتیلاسیون دی فنیل استوفنون سده ۱ ، در دی گلیم ، اترانول ۲ تقریباً خالص را نتیجه می دهد که در بوتیل الکل نوع سوم ،

\*حلالهایی که در جدول ۱ (صفحه ۹۰ شماره ۲۳ نشریه دانشکده فنی) با یک + مشخص شده اند.

این واکنش بیش از ۲۵ درصد ستن اتیله ۳ را تولید می کند.



مطالعه عمیق این اثر حلال به وسیله Kornblum بر روی فنل و نفتل سده انجام شده است.

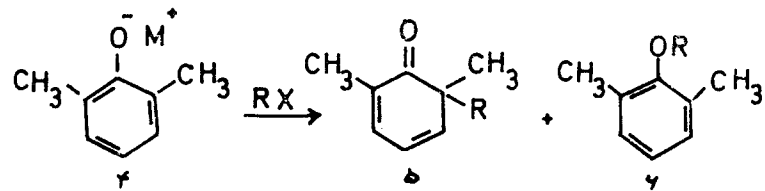


این مطالعه نشان داده است که نسبت درصد  $\text{C}-\text{C}$  آلکیلاسیون، چه در مورد فنل و چه در مورد نفتل، با افزایش اسیدیته حلال زیاد می شود (۸). مقایسه نتایج به دست آمده در اتانل و در تری فلئوئور و اتانل این اثر را به خوبی نشان می دهد. این مقایسه از این جهت جالب توجه است که ثابت دی الکتریک این دو الکل عملاً یکی است ولی اسیدیته آنها بسیار متفاوت است.

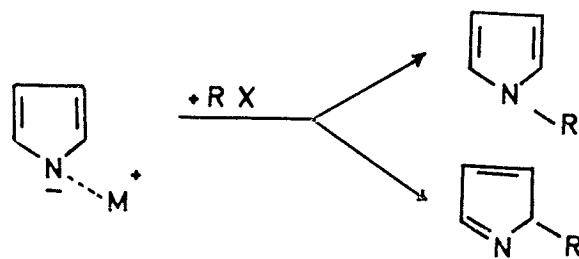
حاصل این مطالعه Kornblum را به نتیجه گیری زیر هدایت کرد: اگر چه در یک آنیون مزوسر بار منفی بر روی چندین اتم تقسیم شده است، مولوتاسیون مخصوص این آنیون از طریق تشکیل پیوند تیدرژنی، از سر اتم های کربن که حامل مقداری بار منفی هستند، صورت نمی گیرد، بلکه اتمی که نسبت به الکترون آزاد غنی تر است، یعنی اکسیژن مسئول برقراری پیوند تیدرژنی است. با وجود این، رفتار یک آنیون مزوسر در مقابل معرف های آلکیه کننده، علاوه بر آن که تابع درجه سولواتاسیون آن است، به درجه آسوسیاسیون آن با کاتیون نیز بستگی دارد. در حقیقت نشان داده شده است که وقتی ثابت دی الکتریک حلال بزرگ است، فعالیت هترو اتم تقویت می شود و حال آن که حلالهائی که ثابت دی الکتریک کوچک دارند، آلکیلاسیون را به سمت کربن یا کربن های مزدوج با هترو اتم هدایت می کنند. به عبارت دیگر، رفتار یک آنیون مزوسر، وقتی در یک جفت یون گرفتار است و یا موقعی که از طریق پیوند تیدرژنی سولواته شده است، یکسان است. تأثیر آسوسیاسیون یونی بر روی فعالیت یونهای مزوسر به وسیله چندین دانشمند\* و به خصوص به وسیله D. Y. Curtin (۱۱) آشکار گردیده است. این دانشمند نشان داده است که آلکیلاسیون نمکهای ۲،

\* از بین اولین دانشمندانی که از طریق مقایسه فعالیت آنیونهای مزوسر آزاد یا گرفتار در یک جفت یون را مطالعه کرده اند Bränstrom را ذکر می کنیم که کارهایش بر روی  $\text{O}-\text{C}$  و  $\text{O}-\text{C}$  آلکیلاسیون  $\beta$  - ستواسترها امروزه کلاسیک شده اند (۹). همین مسئله موضوع یک سری انتشارات تازه I. Forsblad قرار گرفته است (۱۰).

۴ - دی‌متیل فنل  $\epsilon$  ، معمولاً به مخلوطی از یک دی‌انون  $\delta$  و یک اتر  $\gamma$  منجر می‌شود که نسبت درصد آنها به درجه آسوسیاسیون آنیون اولیه بستگی دارد. هر قدر جفت یون موجود بیشتر دیسوسیه شود ، نسبت درصد اتر تشکیل شده زیادتر خواهد بود. دیسوسیاسیون جفت یون خود از یک طرف تابع ثابت دی‌الکتریک محیط و از طرف دیگر تابع بزرگی کاتیون  $M^+$  است (به صفحه ۶۱ شماره ۲ نشریه دانشکده فنی مراجعه شود).

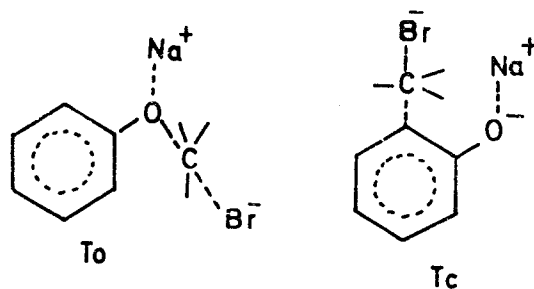


مثال دیگری که این جنبه از نقش حلال را تأیید می‌کند ، آلکیلاسیون نمکهای قلیائی پیرول است (۱۲). در این مورد نیز  $N^-$  آلکیلاسیون به وسیله حلالهای دیسوسیه کننده تقویت می‌شود ، در صورتی که  $C^-$  آلکیلاسیون در حلالهایی که دیسوسیه کننده نیستند ، رجحان دارد.



به عقیده Kornblum ، که همین نوع اثر حلال را در آلکیلاسیون نمکهای  $\beta^-$  نفتل مشاهده کرده است ، اگر به این مطلب توجه کنیم که در یک حلال غیر دیسوسیه کننده ، معرف نوکلئوفیل آنیون آزاد نیست ، بلکه یک جفت یون است ، این پدیده تعبیر می‌شود (۸).

در حقیقت ، در این جا شرط لازم و ضروری برای اجرای یک واکنش جانشینی  $\text{SN}_2$  (برروی یک خط قرار گرفتن سه اتم) در حالت  $O^-$  آلکیلاسیون ، به علت نیروی جاذبه الکترواستاتیکی ، موجود بین کاتیون  $\text{Na}^+$  و آنیون  $\text{Br}^-$  (حالت عبور  $\text{To}$ ) ، تا حدودی ممانعت می‌شود. برعکس ، شرط هم خطی سه اتم به وسیله نیروی جاذبه موجود بین این دو یون در حالت عبور  $C^-$  آلکیلاسیون (حالت عبور  $\text{Tc}$ ) تقویت می‌شود \* .



\* به عقیده Kornblum ، علت این که آلکیلاسیون فنات سدیم جامد همیشه به فنلی که در محل ارتو آلکیل شده منجر می‌شود و اتر فنل به دست نمی‌آید ، از همین پدیده ناشی می‌گردد ، زیرا در بلور فنات سدیم ، اکسیژن آنیون فنوکسی به وسیله کاتیونهای  $\text{Na}^+$  احاطه شده است (۱۲).

همین نوع تعبیر که رضایت بخش به نظر می‌رسد، به وسیله دانشمندانی نیز که تأثیر حلال را بر آلکیلاسیون نمکهای پیرویل مطالعه کرده‌اند و ما در بالا راجع به آن گفتگو کردیم، پذیرفته شده است (۱۲).

### ۳- تأثیر حلال برمکانیسم و استرئوشیمی واکنشها

اگر چه مثالهای متعددی در نشریات شیمیائی موجود است که نشان می‌دهد مکانیسم و استرئوشیمی این واکنشها می‌تواند از جمله تابع نوع حلال باشد، این جنبه از نقش حلال تاکنون فقط در مورد چند واکنش عمیقاً مورد بررسی قرار گرفته است.

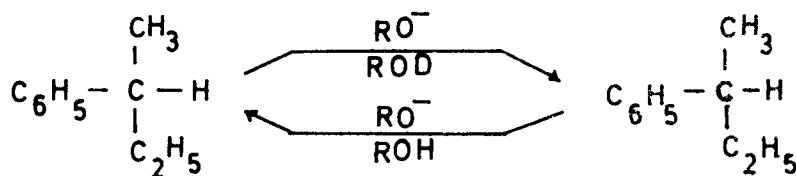
از بین واکنشهایی که از این نظر بهتر مطالعه شده‌اند، در درجه اول واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی را در سری زنجیری ذکر می‌کنیم.

در نتیجه کارهای برجسته Hughes و Ingold، که امروزه کلاسیک شده‌اند، معلوم شد که استرئوشیمی این واکنشها تابع مکانیسم آنهاست و مکانیسم این واکنشها به نوبه خود اغلب تحت تأثیر حلال قرار می‌گیرد (۱۴). متأسفانه در طرز تعبیری که به وسیله این دو دانشمند در مورد تأثیر حلالها بر سرعت واکنشهای یک و دو ملکولی ابراز شد، به نقش اساسی حلال در این واکنشها، یعنی به سولواتاسیون مخصوص، توجه نشده است. بدین جهت، این طرز تعبیر، که امروزه در اغلب کتابهای شیمی آلی به چشم می‌خورد، نمی‌تواند جوابگوی این مطلب باشد که حلالهای غیر پروتونی قطبی، با جلوگیری کردن از اجرای واکنشهای SN<sub>1</sub> و زیاد کردن فعالیت نوکلئوفیلی آنیونها، اجرای واکنشهای SN<sub>2</sub> را آسان می‌کنند و در نتیجه، حتی در مواردی که یونیزاسیون ترکیب اولیه بسیار آسان است، یک واکنش «فضائی مخصوص stéréospécifique» صورت می‌گیرد (به مثالهای ذکر شده در صفحه ۹۶ شماره ۲۳ نشریه دانشکده فنی مراجعه شود).

مثال بسیار جالب دیگری که می‌تواند نشان دهنده این جنبه از نقش حلال باشد، واکنشهای جانشینی الکتروفیلی یک ملکولی است که قبلاً راجع به آنها گفتگو کردیم (صفحه ۱۱۷ شماره ۲۶ نشریه دانشکده فنی). Cram نشان داده است که استرئوشیمی این واکنشها با نوع حلال تغییر می‌کند (۱۵).

برای نشان دادن این پدیده، واکنشی ساده، یعنی تعویض ایزوتوپی را در محیط بازی بر روی ۲-

فنیل بوتان فعال نوری مورد بررسی قرار می‌دهیم:

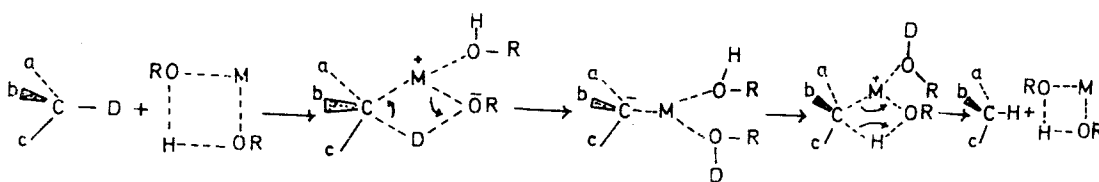


در حلالهای هیدروکسیله با ثابت دی‌الکتریک کوچک، یعنی دی‌سوسیه کننده ضعیف، مانند بوتیل الکل نوع سوم، واکنش جانشینی به طریقی اجرا می‌شود که آرایش فضائی اتم کربن شرکت کننده در واکنش محفوظ بماند. در حلالهای هیدروکسیله دی‌سوسیه کننده، یعنی حلالهایی که ثابت دی‌الکتریک بزرگی دارند، مانند متانل، دی اتیلن گلی کول، و گلی کول، آرایش فضائی اتم کربن شرکت کننده در واکنش

معکوس می‌شود. در حلال‌های غیر پروتونی با ثابت دی‌الکتریک بزرگ، مانند DMSO یا DMF، واکنش با راسمی شدن کامل همراه است.

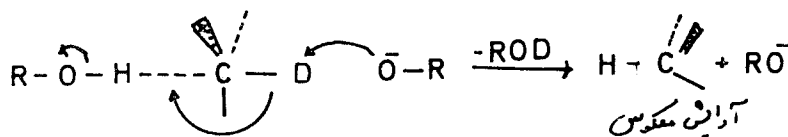
طرز تغییر آرایش را که در مورد نقش حلال به وسیله Gram ابراز شده است، می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد.

در یک حلال دیسوسیه کننده ضعیف، معرف بازی به شکل یک جفت یون مداخله می‌کند. کار با نیونی هم که تشکیل می‌شود در یک جفت یون گرفتار است و هرگز آزاد نیست، زیرا کاتیون الکلات بر روی کربنی که مرکز واکنش است منتقل می‌شود. این انتقال اجباراً از جهتی صورت می‌گیرد که به وسیله باز مورد حمله واقع می‌شود. سپس به طریقی کاملاً معکوس، فلز به وسیله ئیدرژن الکل جانشین می‌شود و در نتیجه آرایش فضائی اتم کربن محفوظ می‌ماند (الف).



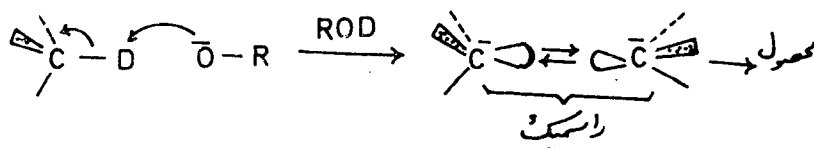
(الف)

در یک حلال دیسوسیه کننده و دارای خصالت اسیدی، کاتیون  $M^+$  در واکنش شرکت نمی‌کند، ولی حلال اسیدی که همان معرف الکتروفیل باشد، در واکنش شرکت می‌کند. در این جا نیز کاربانیون بنزیلی، به علت سولواته شدن از طریق پیوند ئیدرژنی، هرگز آزاد نیست. جدا شدن ئیدرژن به وسیله آنیون آلوکوسی و تشکیل یک پیوند جدید به طور هم آهنگ صورت می‌گیرد. این واکنش اجباراً با معکوس شدن آرایش فضائی اتم کربنی که در واکنش شرکت می‌کند، همراه است (ب).



(ب)

در یک حلال دیسوسیه کننده غیر پروتونی، مانند DMSO، کاربانیون بنزیلی که در نتیجه جدا شدن یک پروتون از ترکیب اولیه تشکیل می‌شود، سولواته نیست و با کاتیون نیز آموسیه نشده، بلکه آزاد است. بدین جهت، قبل از آن که به معرف الکتروفیل برخورد کند، برای تغییر آرایش فرصت کافی دارد و در نتیجه، محصول واکنش یک راسمیک خواهد بود (ج).



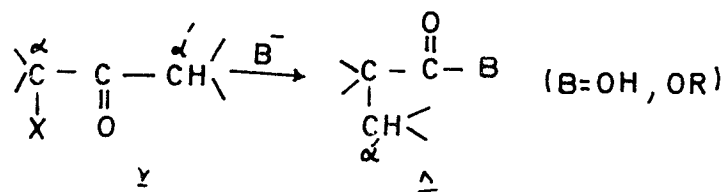
(ج)

واکنش تغییر آرایش Favorsky، یعنی تبدیل ستن‌های  $\alpha$  - هالوژنه  $\nu$  به اسیدها یا استرها  $\delta$  نیز در

بین واکنشهایی که استرئوشیمی آنها شدیداً به نوع حلال وابسته است ، قرار می گیرد (۱۶) .  
 در حلالهای غیر پروتونی (دیسوسیه کننده) واکنش به طریقی اجرا می شود که آرایش فضائی اتم کربن α ، که در ابتدا حامل هالوژن است ، بیشتر معکوس شده باشد . در حلالهایی که دارای خصلت اسیدی هستند (متانل ، آب ، فنل) واکنش فضائی مخصوص نیست و به مخلوطی از دو اپی مر Epimère ، که نسبت درصد آنها به ساختمان ترکیب اولیه بستگی دارد ، منجر می شود . این نسبت درصد به غلظت معرف بازی در محیطی که واکنش در آن صورت می گیرد ، نیز بستگی دارد (۱۷) .

تأثیر حلال بر روی نحوه پیشرفت فضائی این واکنش دلیلی به دست می دهد که برای تبدیل آنیون (A) (که در جریان مرحله اول تشکیل می شود) به سیکلوپروپان ، وجود دو نوع مکانیسم را که با یکدیگر در حال رقابت هستند ، بپذیریم . سیکلوپروپان پس از شکسته شدن به محصول نهائی واکنش تبدیل می شود . مکانیسم (الف) که به وسیله Loftfield (۱۸) پیشنهاد شده «فضائی مخصوص» است . (تشکیل فقط یک نوع سیکلوپروپان (c)) ولی مکانیسم (b) که به وسیله Dewar (۱۹) پیشنهاد شده ، «فضائی مخصوص» نیست (تشکیل سیکلوپروپانهای c و c') .

مطالعه طریقه ای که بدان وسیله حلال بر روی نحوه پیشرفت فضائی واکنش تأثیر می گذارد (۲) . نشان می دهد که درجه سولواتاسیون آنیون مزومر (A) است که سرعتهای نسبی دو مکانیسم (الف) و (ب) را تحت تأثیر قرار می دهد . در یک حلال غیر پروتونی ، آنیون (A) سولواته نیست و یا خیلی کم سولواته شده است . بدین جهت ، بار منفی آن «آزاد» است و می تواند در جریان واکنش مانند یک کاربانیون (A') عمل کند . برعکس ، در یک حلال پروتونی ، سولواتاسیون از طریق پیوند ئیدرژنی بار منفی را بر روی اکسیژن تثبیت می سازد و باعث می شود که آنیون (A) ساختمان انولی به خود بگیرد (A''). این ساختمان با مکانیسم (الف) سازگار نیست و بدین جهت ، واکنش از طریق مکانیسم (ب) ، که مستلزم از بین رفتن مرکز غیر متقارن است ، صورت می گیرد ، زیرا ناچار است که از یون دو قطبی (B) بگذرد .

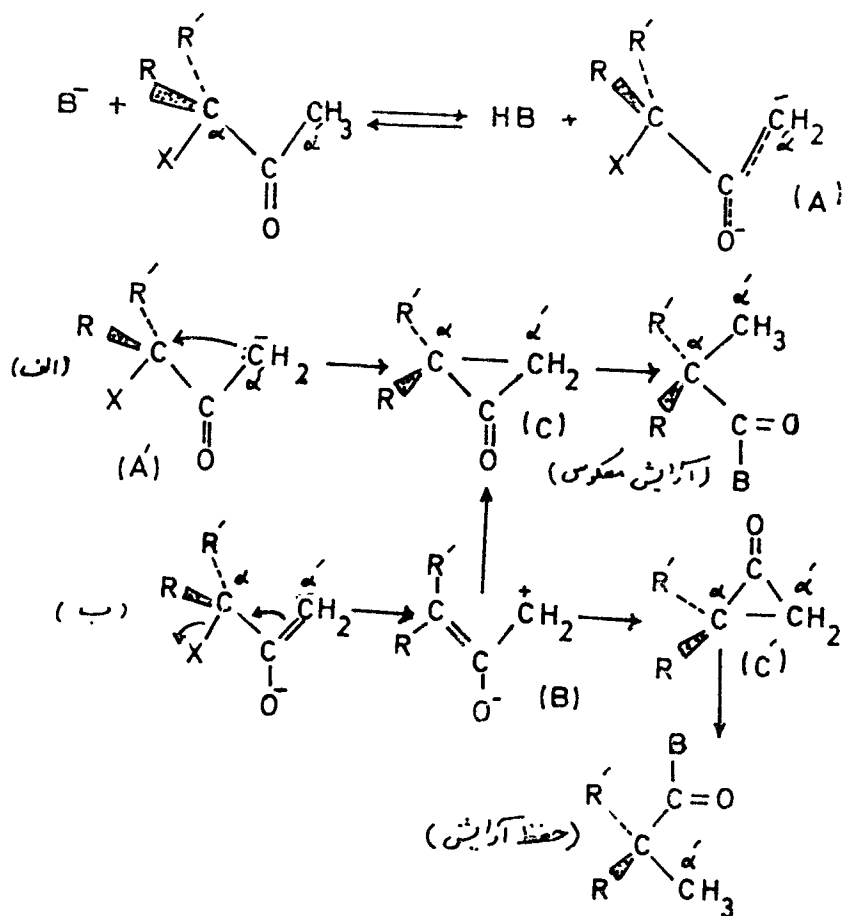


بنابراین ، در این حالت نیز مانند حالت واکنشهای جانشیننی نوکلئوفیلی و الکتروفیلی ، تأثیر حلال بر روی استرئوشیمی واکنش از این مطلب ناشی می شود که حلال مکانیسم واکنش را تعیین می کند . ولی نحوه پیشرفت فضائی یک واکنش می تواند به طور مستقیم نیز تحت تأثیر نوع حلال قرار گیرد . مثلاً حلال می تواند به طور ساده بر روی کنفورماسیون یک ملکول ، در لحظه ای که واکنش صورت می گیرد ، تأثیر بگذارد .

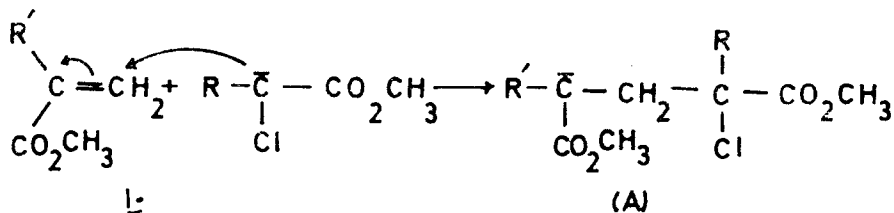
به نظر می رسد که این جنبه از نقش حلال در واکنشی که از اثر استرهای α - هالوژنه q بر استرهای α - اتیلنی ۱ ، ترکیبات سیکلوپروپانی تشکیل می شود ، خودنمایی می کند (۲۱) .

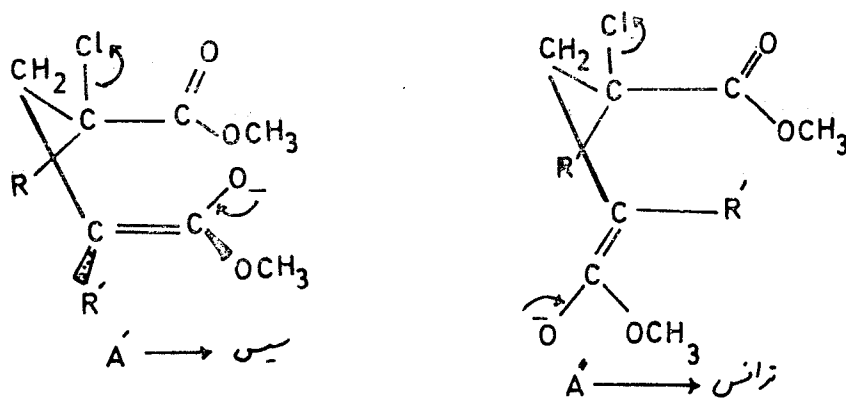


در حلالهائی که ثابت دی الکتریک کوچک دارند ، مانند بنزن ، تولوئن و اتر ، این واکنش بیشتر ایزومر ۱ را که پایداری کمتری دارد در آن دو عامل استری نسبت به یکدیگر در موقعیت سیس قرار گرفته اند ، نتیجه میدهد (۲۲) . در حلالهائی که ثابت دی الکتریک بزرگی دارند ، مانند DMF یا HMPT ، همانطور که McCoy نشان داده است ، واکنش بیشتر ایزومر ۱۲ را که دارای آرایش ترانس است ، نتیجه می دهد (۲۳) .



با توجه به مکانیسمی که معمولاً برای این واکنش در نظر می گیرند ، یکی از طرز تعبیر هائی که به وسیله McCoy (۲۳) پیشنهاد شده و منطقی تر به نظر می رسد ، طرز تعبیری است که اثر حلال را بر کنفورماسیون یون انولات - کاربنیات حد واسط (A) مورد توجه قرار می دهد .





درحقیقت ملاحظه می شود که آرایش فضائی محصول نهائی باید تابع کنفورماسیون این یون در لحظه حلقوی شدن باشد. کنفورماسیون (A') به ترکیب سیس منجر می شود، در صورتی که کنفورماسیون (A'') ترکیب ترانس را نتیجه می دهد. با توجه به این که در حلالی با ثابت دی الکتریک کوچک (مثلاً بنزن)، نمک سدیم انولات دیسوسیه نیست، می توان قبول کرد که کاتیون  $Na^+$  در اثر سولواتاسیون درونی بتواند یون انولات را در کنفورماسیون (A') نگهدارد، زیرا در عین حال به وسیله هر دو عامل سولواته می شود. برعکس، در حلالی با ثابت دی الکتریک بزرگ، نمک سدیم انولات دیسوسیه می شود و به علاوه، در حلالهائی مانند DMF و HMPT، کاتیون  $Na^+$  شدیداً سولواته است، در صورتی که آنیون انولات آزاد است. واضح است که حلقوی شدن کنفورمر (A'') به ایزومر پایدارتر بایستی سریع تر از حلقوی شدن کنفورمر (A') صورت گیرد.

بی شک، مطالبی که به وسیله نویسنده عرضه شد، نمی تواند به هیچوجه نمایشگر تمام جنبه های نقش حلال در شیمی آلی باشد، با وجود این، امیدوارم که مثالهای انتخاب شده توانسته باشد تنوع و اهمیت این زمینه از پژوهش را که میدان عملی بسیار وسیع در برابر شیمیدانها گشوده است، آشکار سازد.

منابع

- 1 - E. A. S. Cavell et J. A. Speed , j. chem. soc. , 1961 , p.226.
- 2 - J. A. Leary et M. Kahn , j. amer. chem. soc. , 1959 , 81 , 4173.
- 3 - H. Hart , F. A. Cassis et J. J. Bordeaux , j. amer. chem. soc. , 1954 , 76 , 1639; - P. D. Bartlett et H. J. Dauben , j. amer. chem. soc. , 1940 , 62 , 1339.
- 4 - S. Wideqvist , Ark. Kemi , 1956 , 9 , 475.
- 5 - Tran - Luu Kim - Phuong et H. B. Kagan , C. R. Acad. Sci. , 1963 , 256 , 4036.
- 6 - J. Murto , Suomen Kemistil , 1961 , 34 , 92 .
- 7 - H. M. McCleary et L. P. Hammett , j. amer. chem. soc. , 1941 , 63 , 2254.
- 8 - W. A. Weaver et J. D. Hutchison , j. amer. chem. soc. , 1964 , 68 , 261.
- 9 - E , R. Swart et L. J. Roux , j. chem. soc. , 1956 , p.2110.
- 10 - C. A. Craus , j. chem. educ. , 1958 , 35 , 324.
- 11 - S. Winstein , L. G. Savedoff et S. Smith , Tetrahedron Letters , 1960 , no 9 , p.24.

- 12 – D.J. Cram , chem. engng , 1963 , 41 , 92 , XIXe congres intern. de chimie pure et appliquee , 1963 , p.156 , Butherworths , London.
- 13 – M.L. Schlafer et W. Schafernicht , Angew. Chem. , 1960 , 72 , 618.
- 14 – D.J. Cram , M.R.V. Sakuyn et G.R. Knox , j. amer. chem. soc. , 1962 , 84 , 1734.
- 15 – D.J. Cram et R.T. Uyeda , j. amer. chem. soc. , 1962 , 84 , 1734.
- 16 – T. Cuvigny , J. Normant et H. Normant , C.R. Acad. Sic. , 1964 , 258 , 3502.
- 17 – A.J. Parker , j. chem. soc. , 1961 , p.1328
- 18 – E.S. Gould , mechanism and structure in organic chemistry , 1959 , p.452 , EDIT. Henry Holt and Co. New York; – B. Tchoubar , les mecanismes reactionelles en chimie organique , 1964 , p.207 , Dunod , Paris.
- 19 – J.J. Bloomfield , j. org. chem. , 1962 , 27 , 2742 ; – J.H. Blumenthal , chem. abstr. 1962 , 57 , 8442.
- 20 – H.E. Zaugg , j. amer. chem. soc. , 1960 , 82 , 2903.
- 21 – H.E. Zaugg , B.W. Horrom et S. Borgwardt , j. amer. chem. soc. , 1960 , 82 , 2895.
- 22 – H.E. Zaugg , j. amer. chem. soc. , 1961 , 83 , 837.
- 23 – H.D. Zook et W.L. Cumby , j. amer. chem. soc. , 1960 , 82 , 1258 , et 1387.
- 24 – N. Cornblum , P.J. Brigant et W. Le Noble , j. amer. chem. soc. , 1963 , 85 , 1141 , – N. Cornblum , R. Seltzer et P. Haberfeld , j. amer. chem. soc. , p. 1174.
- 25 – A. Brandstrom , Ark. Kemi , 1933 , 6 , 155.
- 26 – Ingemar Forsblad , Ark. Kemi. , 1959 , 15 , 403.
- 27 – D.Y. Curtin , R.J. Crawford et M. Wilhelm , j. amer. chem. soc. , 1958 , 80 , 1391 ; – D.Y. Curtin et Dybyig , j. amer. chem. soc. , 1962 , 84 , 225 ; – D.Y. Curtin , et R. Fraser , j. amer. chem. soc. , 1958 , 80 , 6016.
- 28 – C.F. Hobbs , C.K. McMillen , E.P. Papadopoulos et C.A. Vander Werf , j. amer. chem. soc. , 1962 , 84 , 43.
- 29 – N. Kornblum , et A.P. Lurie , j. amer. chem. soc. , 1959 , 81 , 2705.
- 30 – C.K. Ingold , Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 1953, p.345, Cornell University Press , Ithaca.
- 31 – N.L. Wendler , R.P. Graber , et G.G. Hazen , Tetrahedron , 1958 , 3 , 145.
- 32 – R.B. Loftfield , j. amer. chem. soc. , 1951 , 73 , 4707.
- 33 – J.G. Burr et M.J.S. Dewar , j. chem. soc. , 1954 , p.1201.
- 34 – A. Gaudemer , J. Parello , A. Skrobek , et B. Tchoubar , Bull. Soc. Chim. , 1963 , p.2405.
- 35 – D.M. Deutsch et E.R. Buchman , Experientia , 1950 , 6 , 462.
- 36 – L.L. McCoy , j. org. chem. , 1960 , 25 , 2078.
- 37 – L.L. McCoy , j. amer. chem. soc. , 1962 .