

شیمی کربانیون

تهیه و تنظیم از:

دکتر ابراهیم بیگدلی

استادیار گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم

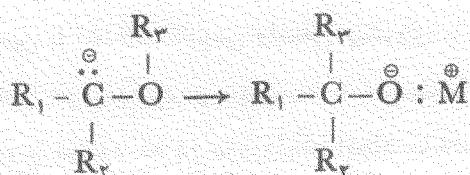
چکیده:

شیمی کربانیون مانند همه رشته‌های دیگر علوم بطور کامل گسترش یافته است [۱، ۲]. بنابراین در زمان کنونی نمی‌توان مقاله‌ای تهیه کرد که تمام شیمی کربانیون را دربرگیرد. در این مقاله کوشش خواهد شد که قسمتی از نتایج تحقیقاتی که در این زمینه شده است نشان داده شود.

اولین قسمت مقاله به‌مراه مکانیسم نوآرایی ویتیج (Wittig Rearrangement) می‌باشد. نشان می‌دهد که شیمی کربانیون مسائلی را در مورد کاتیون یا رادیکال آزاد معلوم و در اختیار شیمی‌دان قرار می‌دهد که برای توجیه واکنشها ضروری است. بخش اول مربوط به سنتز آلکیل ایزوسیانید α فلزی (با فلزات قلیایی) می‌باشد. این قسمت نشان می‌دهد که تحقیق در شیمی کربانیون برای شیمی‌دان با ارزش و قادر است روشهای سنتتیک جدیدی را ارائه دهد.

۲- مکانیسم نوآرایی ویتیج (Wittig)

نوآرایی ویتیج عبارتست از بازومری شدن ترکیبات اتری فلزدار در وضعیت α یا فلزاتی که منجر به تشکیل آلکوکسید فلزات قلیایی میشود.



شکل ۱- طرح واکنش نوآرایی ویتیج که در آن R ها بترتیب زیر می‌باشند.

$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_\gamma = \text{H}$ $\text{R}_\gamma =$ آلیل، آلکیل، آریل

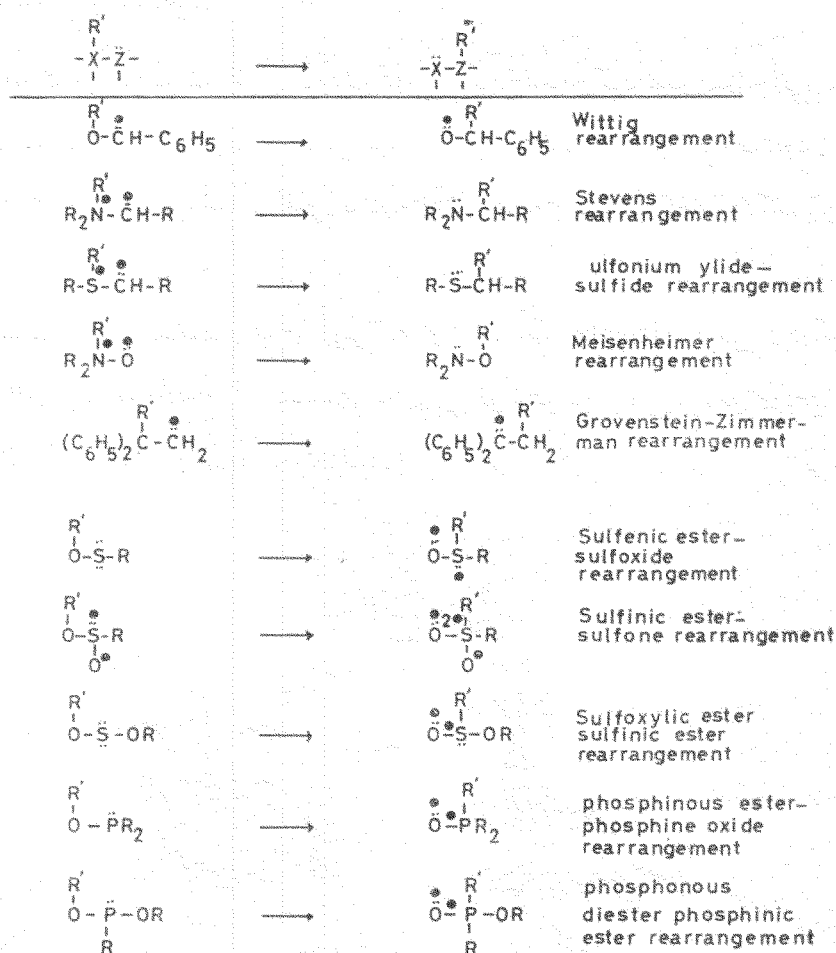
$\text{R}_1 = \text{R}_\gamma = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{M} =$ فلز قلیایی

$\text{R}_1 + \text{R}_\gamma = \text{O}$, O' bi Phenylene $\text{R}_1 = * \text{CH} = \text{CH}_\gamma$ و $\text{R}_\gamma = \text{H}$

در واکنش فوق M اتم لیتم است معمولا فلزات سدیم یا پتاسیم کمتر مورد استفاده قرار میگیرند. گروه مهاجر R_p ممکن است یک الکیل، آلیل، یا آریل باشد. گروههای R₁ و R₂ (شکل ۴) ممکنست بنزیل، بنزهیدریل، فلورنیل (Fluorenyl)، فناسیل و یا آلیل باشند. یکی از خصوصیات مشترک این گروه این است که همه آنها میتوانند در متمرکز ساختن جفت انکترن در روی کربن مؤثر باشند، در نتیجه اثرهای فلزی دارای یک پیوند ایونی کربن-فلز میشوند، بخصوص در حلالهایی که قدرت ایونیزاسیون آنها زیاد است مانند تتراهیدروفوران کاتیون و آنیواز یکدیگر جدا نیستند (یا لاقط تا حدودی محسوس نیست) بصورت زوج ایون باهم در تماس میباشند ولی در حلالهای قطبی از یکدیگر جدا هستند.

در واکنش نوآرایی اتر فلزدار بنزهیدریل به تری فنیل متوکسی تبدیل میشود. در شکل (۱) از آنیون باقیمانده یک ملکول میباشد، به عبارت دیگر از پیوند کثووالانسی ترکیب آلی فلزی بدست نیامده است.

جدول ۱- تغییر مکان ۱-۲ در یک اتم یا یک زوج الکترون

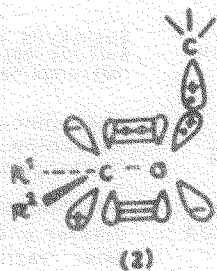


زنگ فرسی که قادر به ایزومریزاسیون می باشد قرمز است مانند بنزهیدریل ، سرعت نوآرایی کاملاً مستقل از جنس کاتیون میباشد . طیف الکترونیکی در مورد سه ترکیب فوق مؤید یکسان بودن آنهاست و محلول رقیق آنها در تتراهیدرانوران از قانون بیر - لامبرت (Beer-Lambert) پیروی میکند که دلیلی بر ایزومریزاسیون کامل آنها است . مشتقات آلی فلزی لیتیم ، با کلرور روی یا منیزیم یک ترکیب آلی فلزی بیرنگ تشکیل داده که دارای بند کربن فلز کووالانس است و در این ترکیبات نوآرایی صورت نمیگیرد . متیل لیتیم ، متیل اتر (شکل ۱ ، $R_1=R_2=H$ و $R_3=CH_3$) که احتمالاً ساختمان کثووالانسی وارد (حتی در تتراهیدروفوران) ایزومره نمیشود . فرم کلی نوآرایی و نتیجه تغییر مکان ۱-۲ در یک زوج الکترون میباشد (جدول ۱) شکل ظاهری . فرم نوآرایی تنش نایی (Sextet) هستند که نمودار آن در بالای (جدول ۱) وجود دارد که در آن X و Z ممکن است مثبت یا منفی و یا اتمی که از لحاظ بار الکتریکی خنثی است باشد . چون سیستم واکنش ایزوالکترونیک میباشد نوآرایی میتواند بوسیله مکانیسم یکسان بیان شود .

مکانیسم مهاجرت در آلکیل ها :

مهاجرت بنیانهای سیر شده ، در این نوآرایی ، ابتدا شبیه یک عمل جابجایی داخل ملکولی Interanionic میباشد که در این واکنش های جایگزینی هسته دوست دیده میشود . از یک حالت واسطه عبور میکند . این حالت واسطه شامل یک حلقه سه عضوی میباشد که در شکل (۱) نمایش داده شده است .

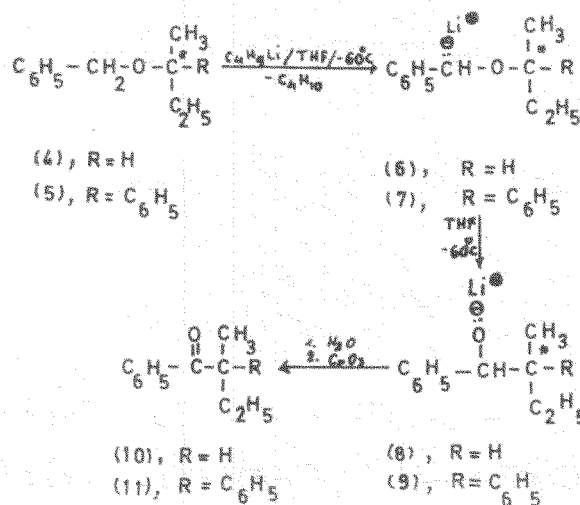
این مطلب در خود نخستین است ، زیرا که اولاً اینگلد (Ingold) فرض کرده بود که واکنش ترمولیز الکیل کلروسولفتیها از نوع واکنشهای جابجایی نوکلئوفیل (همزمان با تعویض لیگاندها) و از طرف جلو (S_Ni) میباشد ، ثانیاً نتیجه نوآرایی استیونس (Stevens) در باره مهاجرت اتم کربن ، مکانیسم



فوق روی جزو α فنیل اتر، بهره تقریبی ۹۸٪ با حفظ همپیکری مورد قبول واقع شد.

اکنون واضح است که حفظ همپیکری دلیل قطعی مکانیسم (S_Ni) نیست، ترمولیز کلروسولفیت که بوسیله Ingeld فرموله شد. یک واکنش یک مرحله‌ای می‌باشد که در حقیقت از زوج ایون ناپایداری که ایون کلر قسمت جلو کاتیون کربن در تحت شرایط مناسبی قرار گرفته باشد می‌شود. بنابراین در واکنش ترکیب مجدد (Recombination) کلرور آلکیل بدون تغییر همپیکری (Camfiguratio) شرکت می‌کند استرئوشیمی نوآرایی استیونس (Stevens) را با روش مشابه، منتها با اعتقاد بوجود دو رادیکال ناپایدار واسط می‌توان توضیح داد

اتم کربن گروه مهاجر در یک لحظه نمی‌تواند هم تحت تأثیر اکسیژن و هم تحت تأثیر کربن مجاور قرار بگیرد چون تابع π^* در گروه کربونیل نامتوازن است. از طرف دیگر واکنش یک مرحله‌ای با همپیکری معکوس (Configuration) طبق قانون (ودوارد - هفمن) (Woodward - Hoffman) ممکن است پیش آید قسمتی از آن اوربیتالهایی که دارای علامت مشابه می‌باشند بسوی هم می‌آیند و حالتی را که از نظر قضایی ناساعد است و حالت واسطه را دارد تشکیل داده و مهاجرت آنها تحت تأثیر حالت پایدار گروه P قرار می‌گیرد شکل [۳].



شکل ۳ - طرح واکنش برای تعیین استرئوشیمی نوآرایی

اگر واکنش یک مرحله‌ای باشد اتم کربن با حفظ همپیکری کلی و یا با همپیکری معکوس کلی مهاجرت می‌کند. برای صحت این مطلب درباره لیتیوم بنزیل بوتیل نوع دوم اتر (۶)، که از نظر نوری فعال است به لیتیم ۲ متیل (۸) و ۱- فنیل (۷) به (۹) را در شکل (۷) مطالعه می‌کنیم. ترکیبات اتری فلزدار (۶) و (۷) از اترهای (۴) و (۵) با بوتیل لیتوم در تتراهیدروفوران بدست می‌آیند. آلکوکسی (۸) و (۹) هیدرولیز شده و به استن (۱۰) و (۱۱) اکسیده می‌شود، زاویه چرخش نوری ترکیبات فوق اندازه گیری شده است.

همپیکری نسبی (Relative Configuration) و درجه خلوص نوری این ترکیبات را می توان

از منابع [۸۷] بدست آورد (۶) و (۷) مانند (۸) و (۹) تحت شرایط واکنش پایدارند.

ایزومریزاسیون (۸) \rightarrow (۶) و (۶) \rightarrow (۷) (در تتراهیدروفوران -۶°C) تقریباً ۸۰٪ انجام

میشود و ۲۰٪ و اینیزاسیون صورت میگیرد. همپیکری بیشتر در قسمت غیر راسیمیک بوده عبارت دیگر

۶۰٪ از گروه بوتیل نوع دوم با حفظ همپیکری و ۴۰٪ با همپیکری معکوس انفاق میافتد. بوسیله شیمی

فضائی مشخص شده است که با مکانیسم نوآرایی یک مرحله ای مقابرت داشته و با مکانیسم دو مرحله ای

تجزیه و ترکیب مجدد (Recombination) صورت میگیرد. این تئوری طبق شکل (۴) سه امکان را

مشخص میکند.

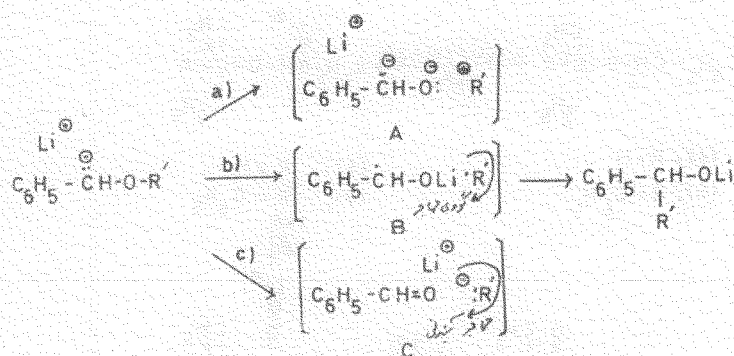
a: آلکیل باقیمانده بصورت یک کاتیون (R^+) از طریق یک زوج ایون از نوع A مهاجرت میکند.

b: مهاجرت بصورت یک رادیکال از طریق در رادیکال B میباشد.

c: مهاجرت آنیونی با حالت واسطه C میباشد.

ممکنست از فرم (a) صرفنظر نمود چون گروه های آلکیل کاتیونهای ناپایداری بوجود میآورند که

بدون نوآرایی مهاجرت میکند.



لتیونیزیل سیکلوبوتیل اتر (۱۲) به لتیوم سیکلوبونیل متوکسی (۱۳) ایزومره میشود. در صورتی

که ایزومرهای (۱۴) و (۱۵) نمیتوانند ظاهر شوند، از طرف دیگر لتیوتریل سیکلوپروپیل فنیل اتر (۱۶)

به فرم آلکوکسی (۱۴) و مقدار جزئی فرم (۱۵) تولید میکنند ولی بفرم (۱۳) تبدیل نمیشود.

بطور کلی می توان نتیجه مقدار جزئی تبدیل ۱۶ به (۱۵) را نشان داد زیرا آنیون سیکلوپروپیل متیل

و رادیکال سیکلوپروپیل متیل می توانند هر دو تا تشکیل آنیونها و رادیکالهای هموآلیلیک نوآرایی حاصل

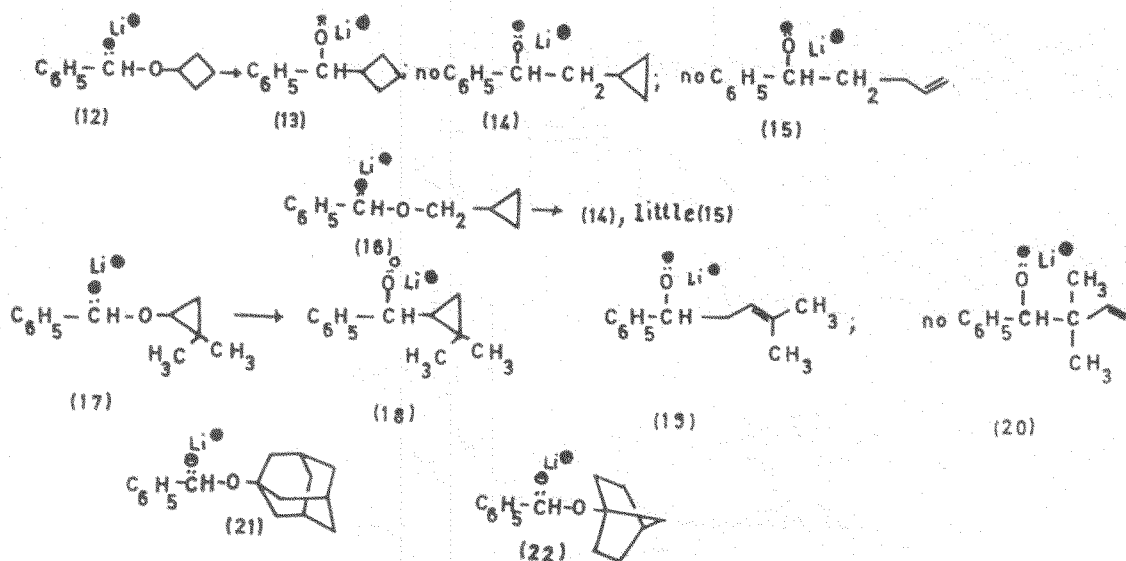
نمایند. لتیوتریل ۲-۲ دی فنیل سیکلوپروپیل اتر (۱۷) لیقوم ۲-۲ دی فنیل سیکلوپروپیل اتر (۱۶) لیقوم

۲-۲ دی فنیل سیکلوپروپیل فنیل متوکسی (۱۸) میدهد (گرچه فقط ۳۰٪ در نقطه جوش بهره میدهد).

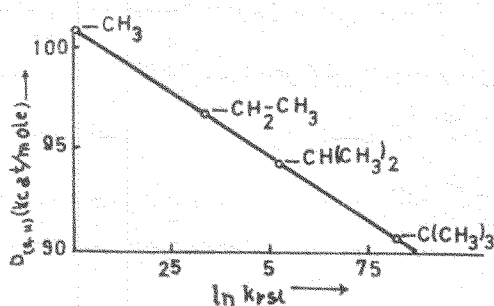
اما هیچیک از مشتقات (۱۹) و ۲۰ نمیدهد.

لیتونیوزیل ۱- آوافنیل اتر (۲۱) نوآرایی حاصل نمود، درحالیکه لیتوتیریل ۱- نورپورنیل اتر (۲۲) نوآرایی حاصل نمیکنند زیرا رادیکال آرافنیل پایدارتر از رادیکال نورپورنیل است. براساس یک سری مشاهدات یکی از دو مکانیسم رادیکالی یا کربانیونی را انتخاب کرد که در زیر دلایل آن ذکر میگردد. همچنین این نظریه بوسیله تمایل مهاجرت گروههای آلکیل برای نوآرایی لیتونیوزیل اتر که بترتیب در متیل اتر- ایزوپروپیل - تترابوتیل افزایش مییابد تأیید میشود [۱].

$$K_{rel} = 1.40 : 1.62 : 2.08$$



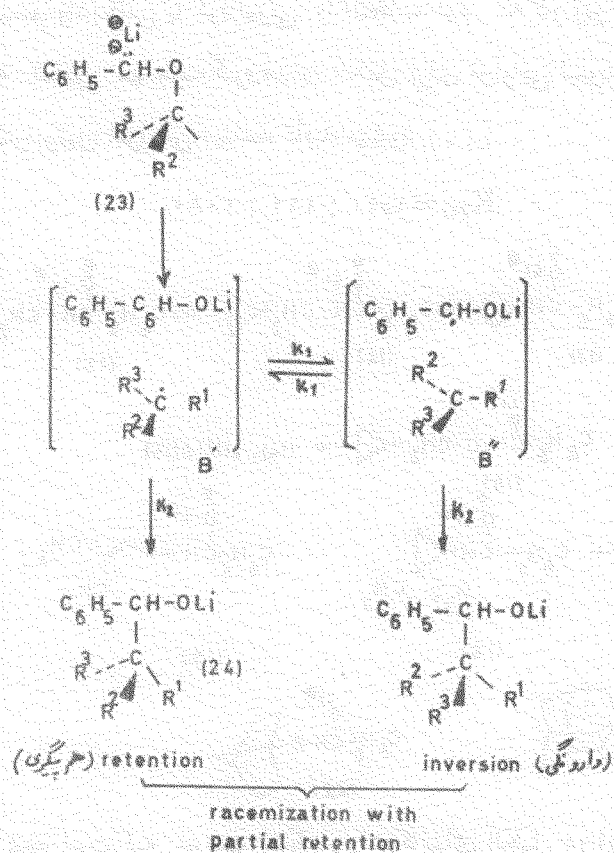
همچنین تعیین شده است که سرعت تشکیل رادیکالهای آلکیل در این دسته افزایش مییابد در صورتی که سرعت کربانیونها کاهش مییابد.



شکل ۴ - نمایش نسبت خطی بین انرژی تفکیک بند C-H و لگاریتم Krel برای نوآرایی گروههای آلکیل در واکنش

یک نسبت خطی در شکل ۴ بین انرژی تفکیک بند C-H کربن نوع اول - دوم - وجود دارد و K_{rel} نوآرایی که بترتیب متناسب با اختلاف بین انرژیهای فعال کننده میباشد نشان میدهد که چهار آلکیل باقیمانده توسط مکانیسم مشابهی عمل را انجام میدهند.

در خاتمه باید مختصراً در مورد چگونگی نتایج استرئوشیمی مثلاً در مورد راسیمزاسیون یا حفظ همبیکری جزئی مرکب مهاجره نوآرایی را می توان در دو مرحله توضیح داد (شکل ۵)



شکل ۵ - تغییرات استرئوشیمی نوآرایی

جفت رادیکال اتریونیزه (۲۳) بوسیله همولیز تشکیل میشود که شیه همبیکر مواد اولیه است. بعضی از الکیهای باقیمانده ممکنست با اندازه 180° چرخش نمایند و قبل از ترکیب مجدد ایزومر نوری (B') داده که داخل محلول موجود است. باید توجه داشت که B' و B'' مانند دست راست و دست چپ هستند ولی رادیکالهای الکیل چپ و راست ندارد زیرا در آنها بک سطح تقارن موجود می باشد. بنا به این که ترکیب از B' و B'' نتیجه شود بستگی به نوآرایی حفظ همبیکری یا همبیکری معکوس گروه مهاجر دارد. نوآرایی نشان میدهد که نسبت حفظ همبیکری و همبیکری معکوس متناسب با نسبت K_2 و K_1 میباشد.

$$\frac{\% \text{ حفظ همبیکری}}{\% \text{ همبیکری معکوس}} = \frac{K_2}{K_1 + 1}$$

اگر $\frac{K_2}{K_1} > 30$ باشد واکنش بیشتر از ۹۷٪ با همبیکری انجام گرفته است. تشخیص استرئوشیمی بین

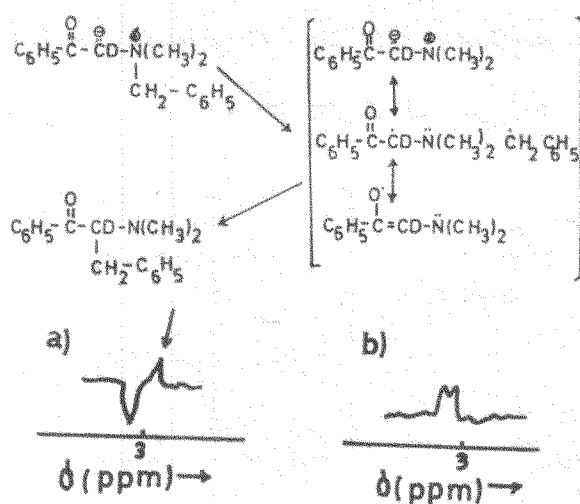
یک دوره SNi [برحسب (۱)] و مکانیسم دو مرحله‌ای غیر ممکنست. این امر وضعیت نوآرایی Stevens را با (۵ - فنیل اتر بعنوان گروه مهاجر) ظاهر میکند.

۳-۲- مکانیسم مهاجرت آلکیلی در نوآرایی *Ylide

همانطوری که یادآوری شد سیستم‌های عمل کننده در نوآرایی [فهرست (جدول ۱)] ایزوالکترونیک هستند و می‌توان فرض کرد که مراحل واکنش مشابه می‌باشند.

اخیراً در عمل نشان داده شده است که در ایزومری شدن ylide و نوآرایی Stevens سونفونیم نوآرایی سولفید ylide و نوآرایی Meisenheimer مهاجرت تبدیل از طریق جفت رادیکال، صورت می‌گیرد.

در شکل (۹-۷) مراحل نوآرایی بدون تفسیر برای چند مثال با مشخصات NMR (Signal) مربوط به محصولات ایزومری شدن نشان داده شده است. با قبول آنکه مسیر واکنش از طریق یک جفت رادیکال باشد هر سه نتیجه استقرار یک اسپین پلاریزه شده را که بلافاصله بعد از نوآرایی صورت می‌گیرد نشان می‌دهد.



شکل ۷ - مرحله نوآرایی Stevens بنزیل دی‌متیل فناسیل آمونیوم CD_3OD/CD_3ONa علائم NMR مربوط به پروتن‌های نوآرایی بتریل [۱۱] (a) بلافاصله بعد از ایزومریز شدن (b) بگذاز نابودی اسپین پلاریزه شده علامت فلش پروتون‌های CH_3 از بی‌بنزیل می‌باشد.

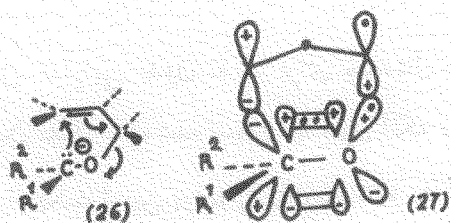
* - اصطلاح ylide باین معنی است که بین اتم کربن کربانیون و اتم ازت آمونیوم یک بند هموپلار (yl) و یک پیوند ایونی (id) وجود داشته باشد مقاله‌ای راجع به این اصطلاح در مجله

G. Wittig Angew. Chem., 63, 15 [1951]

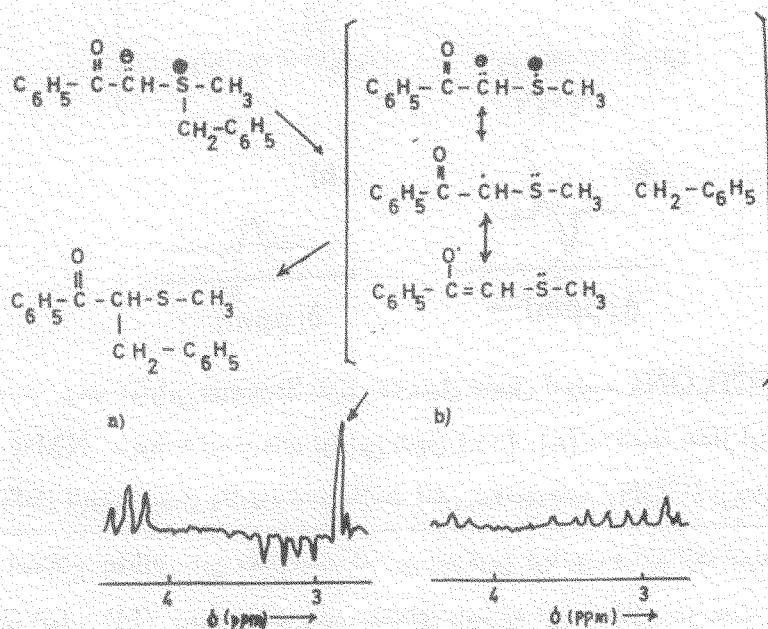
درج شده است ضمناً باید توضیح داده شود که بندهای ylide بین اتم‌های عناصر دیگر مانند فسفر و کربن نیز وجود دارد.

۳-۴. مکانیسم مهاجرت آلیلی :

آزمایشهای مختلف که تاکنون انجام شده نشان داده که مهاجرت آلیلی همراه باجابجائی بند دوگانه در داخل گروه آلیل (وارونگی آلیل) می باشد. این موضوع را میتوان بوسیله مکانیسم یک مرحله ای توضیح داد [حالت ترنزایسیون (۲۶)]. چنین مرحله ای طبق قانون و دوار- هوفمن (Wodward-Hoffman) بیان می شود. تابع Ψ_2 از سیستم آلیلی و تابع π^* از گروه کربونیل نامتقارن هستند بنابراین بین اتمهای سیستم آلیل و کربن و اکسیژن باقیمانده یک اتصال امکان پذیر می باشد.

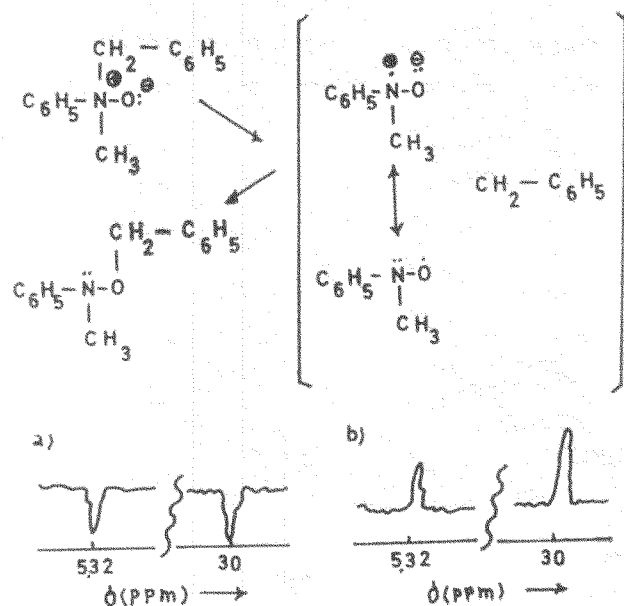


۹- لیتیوم ۹- فلوئورنیل ۱- متالکیل اتر (۲۸) لیتیوم ۹- ترانس کروتیل فلوئور فولات (۲۹) (بیشتر از ۹۹٪ فرم ترانس) میدهد. در صورتی که ایرومر اتر (۳۰) بخودی خود لیتیوم ۹- (۱- متالیل) فلوئورن اولات (۳۱) تولید می کند. هردو نوآرایی بخودی خود در 50°C تا 60°C انجام می گیرد



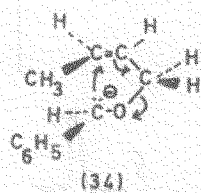
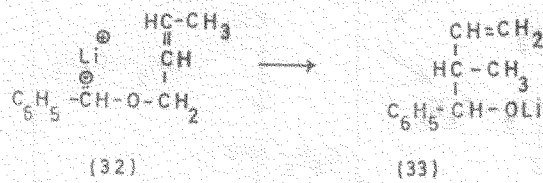
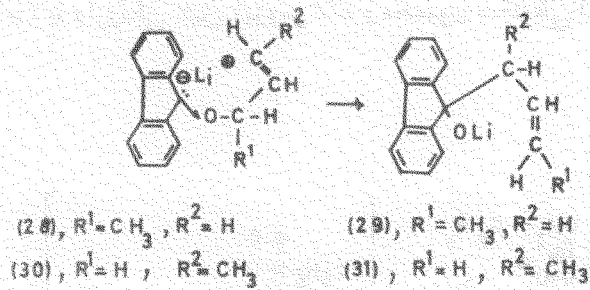
شکل ۸ - مرحله نوآرایی محصول متیل فناسیل سولفونیوم NMR پروتونهای بتریل و پروتون فنیل محصول نوآرایی [طیف ABX] (a) بلافاصله بعد از ایزومر نر، شدن (b) پس از نابودی اسپین پلاریزه شدن علامت فلش پروتونهای حاصل از بتریل میباشد (ترامتیل استاندارد).

لیتوبنزیل - کروئیل اتر (۳۲) با وارونگی آلیل ایزومر شده و محصول مخلوطی از فرم ترئووارتیر و به نسبت ۱:۲ می باشد.

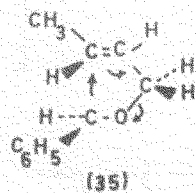


شکل ۹ - مرحله نوآرایی Meisenheimer مربوط به اسید N بتریل -N فنیل آنیلید اکسید NMR مربوط به پروتونهای بتریل و -N فنیل (a) پس از ایزومریزه شدن (b) پس از نابودی اسپین پلاریزه شده (استاندارد تترا فنیل سیلان).

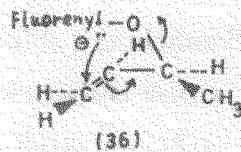
شکل ممتاز ایزومر ارتیرو در نوآرایی آخری همانطور است که انتظار می رفت . چون حالت ترانزیسیون (۳۴) بفرم ترئو (Thrc) هدایت میشود که در آن گروه فنیل پوشیده بوده و انرژی بیشتر از حالت ترانزیسیون (۳۵) وارد . و بعداً بفرم اریتره منتهی میشود . از طریق در انتخاب فضایی (Stere Selectivity) نوآرایی ۲۹ \rightarrow ۲۸ (در حدود ۹۹٪ فرم ترانس) ملاحظه شده است حالات ترانزیسیون (۳۶) و (۳۷) میبایستی در حدود دو کیلوگرم کالری فرمول اختلاف داشته باشد که تفاوت این انرژی احتمالاً بزرگتر از محصولات نوآرایی ایزومرسین - ترانس میباشد .



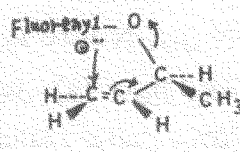
threo-(33)



erythro-(33)



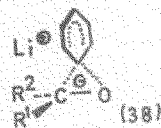
cis-(29)



trans(29)

۲-۵ مکانیسم مهاجرت آریل :

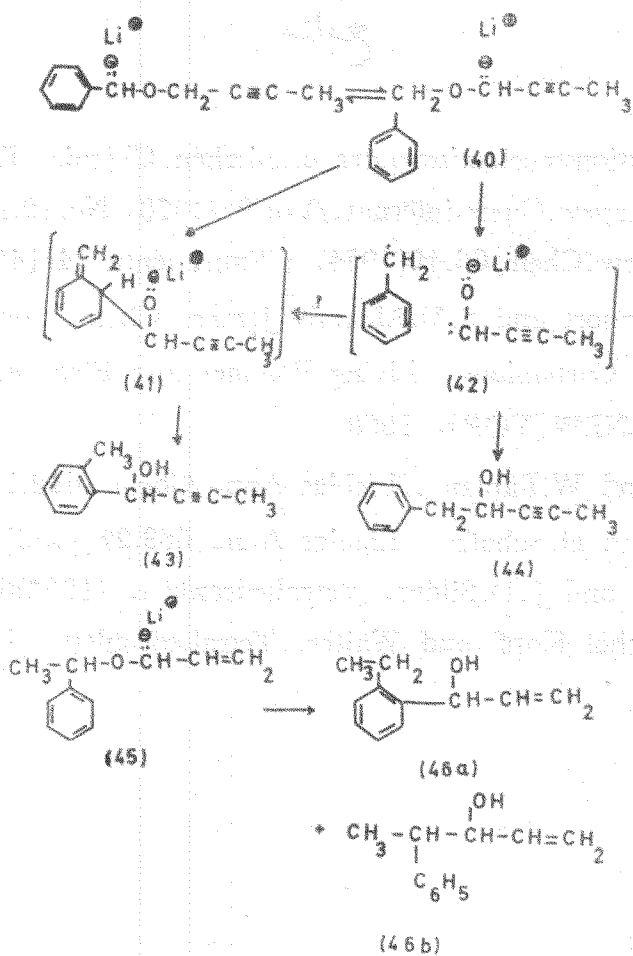
مکانیسم مهاجرت آریلی بطور قطعی روشن نشده است میتوان یک واکنش داخل ملکولی جایگزین هسته دومی را توسط مکانیسم اترونی کاهش فرارگیت (حد واسط ۳۸) اما مکانیسم گسیختگی و ترکیب مجدد (Cleavage (recombination) از طریق رادیکال یا زوج ایونی باشد از نظر دور داشت (در شکل ۴ آریل = R').



۲-۶ نوآرانی اورتو اثرهای آبیونی

در واکنش بتریل ۲- بوتینیل اتر یا بوتیل نیتروم (در تراهایدرونوران و در حدود -۲۰°C)

۴۵ درصد از ۱- (ارتو- تولیل) - ۲- بوتین ۱- اول (۴۳) و ۱۸ درصد از ۱- فنیل ۳- یتین ۲- اول می‌دهد که می‌توانند بعد از هیدرولیز جدا شوند. این واکنش ابتدا لیتو ۲- بوتینیل اتر (۳۹) می‌دهد که با ۱- لیتو ۲- بوتینیل بتریل اتر (۴۰) در حال تعادل بوده سپس بفرم ۳ و ۴ تبدیل می‌شود ترکیب (۴۴) احتمالاً از طریق زوج رادیکال (۴۲) تشکیل می‌شود در حالیکه انتقال آلیلی بطرف فرم (۴۱) ترکیب می‌گردد و بسرعت توتومریزه می‌شود. اما بعزت روزناس در رادیکال بنزیل این موضوع قابل درک است که (۴۱) از طریق ۴۲ تشکیل می‌شود.



- نوآرایی (۴۳) \rightarrow (۴۹) با نوآرایی Sammelet در محصولات آمونیوم مطابقت دارد که در چند مورد شناخته شده است. ۱- لیتوآلیل - α - متیل بنزیل اتر (۴۵) که از اتر و متیل لیتوم بدست آمده بعد از ایزومریزه شدن و هیدرولیز ۱- (ارتوفینیل) ۲- پروپن ۱- اول (۴۶) تولیه می‌کند و بعلاوه با نوآرایی Wittig بفرم (b - ۴۶) در می‌آید.

منابع

- ١) P. Sykes , Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Eine Einleitung
- ٢) U. Schollkopf Angew. Chem. internat. / Vol. 9 (1970) No. 19. s. 763
- ٣) G. Wittig. Angew. Chem. 66. 10(1954) ; Experimenta 14(1458)389
- ٤) P. West , J. Purmort and S. V. Mckmly J. mer. Chem. Soc 90(1970)797
- ٥) M. SZWARC ; Carbanions , Living Polymer and Electron transfer processes.
Interscience , NEW YORK 1968
- ٦) M. Scholkopf and W. Fabian , Liebigs Ann. Chem. 642,1,(1961)
- ٧) W. Scholkopf and H. Schafer , Liebigs Ann. 663,22(1963)
- ٨) P. T. Lansbury and J. D. Silder. Tetrahedronlett. (1965)691
- ٩) H. Schafer u. Schol Kopf. and Walter. Tetrahedronlett. (1968)280