

اثرهای صورت‌بندی، فضایی و فضالکترونی

مقدمه

شکل‌های مختلفی که یک مولکول می‌تواند به خود بگیرد، صورت‌بندی‌های آن مولکول نامیده می‌شوند. انرژی کل یک مولکول با شکل آن رابطه‌ای مستقیم دارد. این انرژی کل از چند مؤلفه تشکیل می‌شود که آنها را تا حدی می‌توان به ویژگی‌های ساختاری مشخصی نسبت داد. از جمله عواملی که در انرژی کل سهم دارند و ارتباط قابل درکی با ساختار مولکولی دارند، می‌توان به برهمکنش‌های غیرپیوندی، کشش حلقه در سیستم‌های حلقوی، کشش‌های پیچشی ناشی از پوشیدگی پیوندها، ناپایداری شدن به دلیل انحراف طول پیوندی یا زاویه پیوندی از مقادیر بهینه اشاره کرد. برعکس، عوامل پایداری‌کننده‌ای هم وجود دارند که دارای قیدهای هندسی هستند. اکثر این عوامل را می‌توان در زمره اثرهای فضالکترونی به‌شمار آورد؛ یعنی برای پیشینه‌شدن برهمکنش‌های پایداری‌کننده به یک رابطه هندسی خاص نیاز است. به‌علاوه، برهمکنش‌های دیگری نیز وجود دارد مثل تشکیل پیوند هیدروژنی یا برهمکنش‌های دو قطبی-دو قطبی که برای آنها قدرت برهمکنش به‌شدت به شکل هندسی مولکول بستگی دارد. اصولی که تحلیل تعاون‌های صورت‌بندی بر آنها استوار است، در چارچوبی بسط یافته‌اند که خود پایه در مکانیک کلاسیک دارد. یک مولکول، کم‌انرژی‌ترین شکلی را به خود می‌گیرد که از چرخش حول پیوندهای ساده خود و تنظیم زاویه‌ها و طول پیوندها حاصل می‌شود. از آنجا که طول پیوندها و زوایای پیوندی از مولکولی به مولکول دیگر نسبتاً به‌طور جزئی تغییر می‌کند، شکل مولکولی در وهله نخست به وسیله فرایندهای چرخشی آن تعیین می‌شود. بسیاری از مولکول‌ها به دلیل انحراف از شکل‌های هندسی ایده‌آل از خود کشش نشان می‌دهند. انرژی کشش، مقدار انرژی اضافی در مقایسه با یک مولکول مرجع و فاقد کشش است. در این فصل توجه خود را به منابع کشش و تغییر واکنش پذیری در اثر کشش معطوف خواهیم داشت^۱.

از دیدگاه اوربیتال مولکولی، انرژی مولکول برابر حاصل جمع انرژی اوربیتال‌های اشغال شده است. محاسبه انرژی کل در آرایش فضایی متفاوت نشان می‌دهد که انرژی تابعی از شکل هندسی است. تفسیر فیزیکی این حکم برحسب مؤثر بودن همپوشانی اوربیتال‌ها امکان‌پذیر است. همپوشانی بیشینه میان اوربیتال‌هایی که برهمکنش پیوندی دارند، انرژی مولکولی را کاهش دهند. اصطلاح اثر فضالکترونی برای در بر گرفتن آن دسته از روابط میان ساختار، چرخش، انرژی و واکنش پذیری به کار می‌رود که می‌توان آنها را به برهمکنش‌های اوربیتالی به شکل هندسی ربط داد.

۱-۳ کشش و مکانیک مولکولی

سیستمی برای تحلیل اختلاف انرژی میان مولکول‌ها و میان صورت‌بندی‌های گوناگون آنها وجود دارد که مفاهیم

بنیادی آن را و استمایلر فرمول بندی کرده است.^۲ این روش اکنون به عنوان مکانیک مولکولی شناخته می شود. یک مولکول آن شکل هندسی را می پذیرد که انرژی کل آن را کمینه کند. این شکل هندسی با کمترین انرژی ممکن، تا حدی تحت کشش قرار دارد که حد کشش به میزان انحراف پارامترهای ساختاری آن از مقادیر ایده آل آنها بستگی دارد. انرژی مربوط به یک نوع خاص از انحراف، تابعی از میزان انحراف و نیروی مقابله کننده با آن انحراف است. انرژی کشش کل که ابتدا به آن انرژی فضایی گفته می شود، حاصل جمع چند مؤلفه است:

$$E_{\text{steric}} = E(r) + E(\theta) + E(\phi) + E(d)$$

که $E(r)$ مؤلفه مربوط به کشیده شدن یا فشرده شدن پیوندها، $E(\theta)$ انرژی انحراف زوایای پیوندی، $E(\phi)$ کشش پیچشی و $E(d)$ افزایش انرژی ناشی از برهمکنش های غیر پیوندی میان اتم هاست. محاسبات مکانیک مولکولی شامل جمع زدن میدان های نیرویی مربوط به هر کدام از انواع کشش می شود. عبارات های ریاضی برای این میدان های نیرو را می توان از توابع انرژی پتانسیل مکانیک به دست آورد. انرژی لازم برای کشیدن یک پیوند یا خمیده کردن یک زاویه پیوندی به صورت تابعی از مربع انحراف افزایش می یابد. برای کشیده شدن پیوند داریم:

$$E(r) = 0.5k_r(r - r_0)^2$$

که k_r ثابت نیروی کششی، r طول پیوند و r_0 طول پیوند عادی است. برای خمیده شدن زاویه پیوند داریم:

$$E(\theta) = 0.5k_\theta(\Delta\theta)^2$$

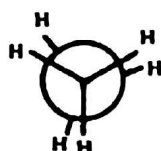
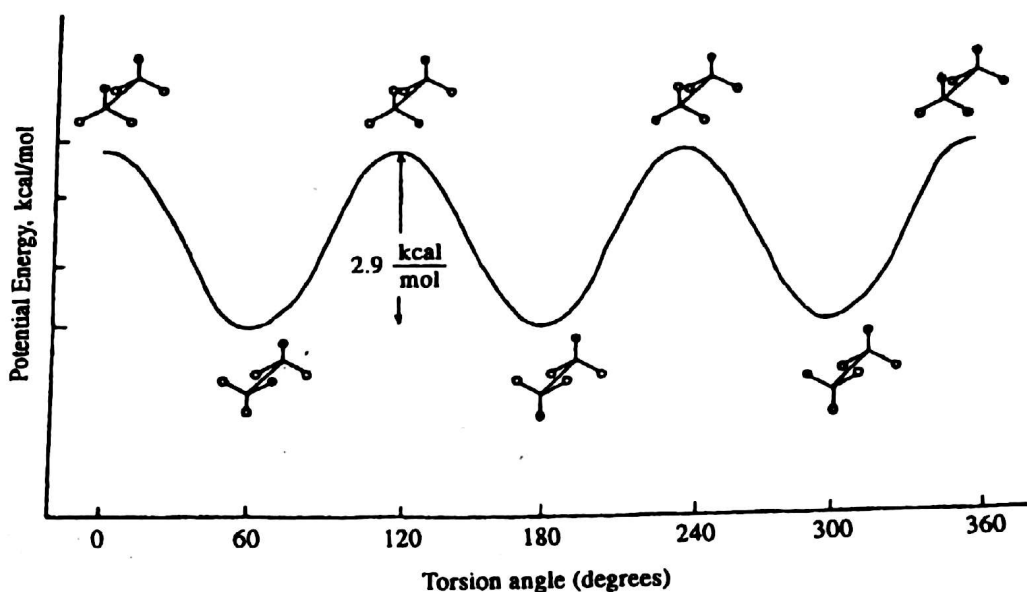
که k_θ ثابت نیروی خمشی و $\Delta\theta$ انحراف زاویه پیوندی از مقداری عادی آن است.

کشش پیچشی، تابعی سینوسی از زاویه پیچشی است. کشش پیچشی از یک سد انرژی نتیجه می شود که در مقابل چرخش پیوند ساده مقاومت می کند که مثال آن را برای مولکول اتان در فصل دو دیدیم. برای مولکول هایی با سد سه گانه مثل اتان، شکل سد پیچشی به صورت زیر است:

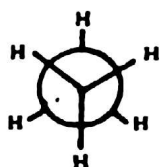
$$E(\phi) = 0.5V_0(1 + \cos 3\phi)$$

که V_0 سد انرژی چرخشی و ϕ زاویه پیچش است. برای هیدروکربن ها، V_0 را می توان برابر با همان سد انرژی اتان (2.8-2.9 kcal/mol) برابر گرفت. نمودار انرژی پتانسیل برای چرخش حول محور C-C اتان در شکل ۳-۱ داده شده است.

تعیین سهم انرژی های مربوط به برهمکنش های غیر پیوندی، که ممکن است از نوع دافعه یا جاذبه باشند، از همه دشوارتر است. هنگامی که دو اتم بدون بار به هم نزدیک می شوند، برهمکنش میان آنها در فواصل دور بسیار کوچک است و با نزدیک شدن فاصله میان آنها به حاصل جمع شعاع های وان دروالسی آنها، جاذبه میان آنها افزایش یابد ولی از آن پس (یعنی با کمتر شدن فاصله میان آنها از حاصل جمع شعاع وان دروالسی) نیروی دافعه است که افزایش می یابد. این رفتار را می توان در نمودار مورس مشاهده کرد که نمونه آن در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. برهمکنش جاذبه ای رانیروهای لاندن یا نیروهای پراکندگی نامیده اند که برهمکنش هایی نسبتاً ضعیف هستند. نیروهای لاندن با توان ششم فاصله میان اتم ها رابطه عکس دارند و با افزایش این فاصله می توان از این نیروها چشم پوشی کرد. در فواصل کوچکتر از حاصل جمع شعاع های وان دروالسی، نیروهای دافعه که به مراتب قوی تر هستند، غالب می شوند. در جدول ۳-۱ فهرستی از شعاع وان دروالسی اتم و گروه های متداول در مولکول های آلی ارائه شده است.



Eclipsed conformations correspond to torsion angles of 0° , 120° , 240° .



Staggered conformations correspond to torsion angles of 60° , 180° , and 300° .

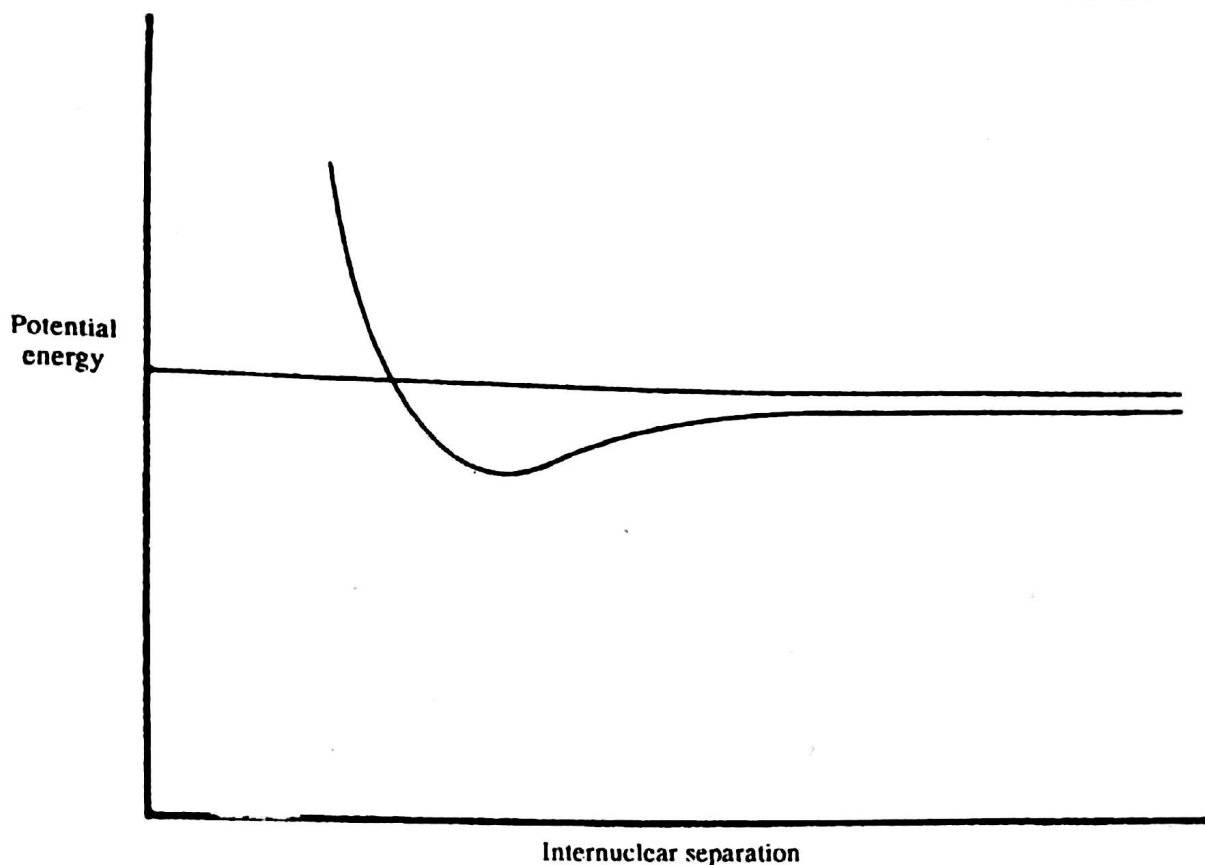
شکل ۳-۱ انرژی پتانسیل به‌عنوان تابعی از زاویه پیچش برای اتان.

کشش متقابل و کشش پیچشی برهمکنش‌های غیرپیوندی را می‌توان با بررسی صورت‌بندی‌های n -بوتان درک کرد. رابطه میان انرژی پتانسیل و زاویه پیچش برای چرخش حول پیوند $C(3)-C(2)$ در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نمودار انرژی پتانسیل بوتان از آن لحاظ که سه نقطه بیشینه و سه نقطه کمینه دارد، به نمودار اتان شباهت دارد ولی تفاوت آن در این است که یکی از نقاط کمینه از دو نقطه کمینه دیگر پایین‌تر و یکی از سه نقطه بیشینه از دو نقطه بیشینه دیگر بالاتر است. نقاط کمینه به صورت‌بندی‌های نپوشیده تعلق دارند که از میان آنها صورت‌بندی آنتی انرژی کمتری از دو صورت‌بندی گوش دارد. اختلاف انرژی میان صورت‌بندی‌های آنتی و گوش در بوتان حدود 0.8 kcal/mol است.^۳ نقاط بیشینه به صورت‌بندی‌های پوشیده مربوط می‌شوند که پرانرژی‌ترین آنها صورت‌بندی صورت‌بندی است که در آن دو گروه متیل یکدیگر را پوشش می‌دهند. انرژی صورت‌بندی پوشیده متیل-متیل از انرژی صورت‌بندی پوشیده متیل-هیدروژن حدوداً 2.6 kcal/mol و از انرژی صورت‌بندی آنتی نپوشیده، حدوداً 6 kcal/mol بیشتر است.

جدول ۳-۱ شعاع‌های وان دروالسی برای چند اتم و گروه (A_0).

H	1.20		CH ₃	2.0
N	1.55	P	1.80	
O	1.52	S	1.80	
F	1.47	Cl	1.75	Br 1.85 I 1.98

a. From A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68:441 (1964).



شکل ۲-۳ انرژی بعنوان تابعی از فاصله میان دو هسته برای اتمهای پیوند نیافته.

این نمودار چرخشی بوتان را می‌توان با برهم‌نهی نیروهای وان‌دروالسی بر نمودار انرژی چرخشی اتان درک کرد. دو صورت‌بندی گوش نسبت به صورت‌بندی آنتی انرژی بیشتر دارند که افزایش انرژی از دافعه وان‌دروالسی میان دو گروه متیل ناشی می‌شود که برابر با 0.8 kcal/mol است. صورت‌بندی‌های پوشیده همگی نسبت به صورت‌بندی‌های پوشیده دارای کشش پیچشی برابر با 2.8 kcal/mol هستند که این وضعیت درست مثل اتان است. صورت‌بندی پوشیده متیل-متیل علاوه بر این تحت کشش ناشی از دافعه وان‌دروالسی میان گروه‌های متیل است. دافعه وان‌دروالسی میان متیل و هیدروژن در صورت‌بندی‌های پوشیده دیگر کوچک‌تر است. سد پوشیده متیل-متیل دقیقاً مشخص نیست. گستره آن در مقادیر تجربی و نظری بین 4.0 و 6.6 kcal/mol است. جدیدترین مقادیر، در حد پایین گستره فوق گزارش شده است.^۴ صورت‌بندی‌های پوشیده 120° و 240° به اندازه 0.6 kcal/mol بالاتر از کشش پیچشی هستند یعنی به اندازه 0.3 kcal/mol برای هر کدام از دافعه‌های متیل-هیدروژن. جمعیت صورت‌بندی‌های گوناگون طبق معادله زیر به انرژی میان آنها ربط داده می‌شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

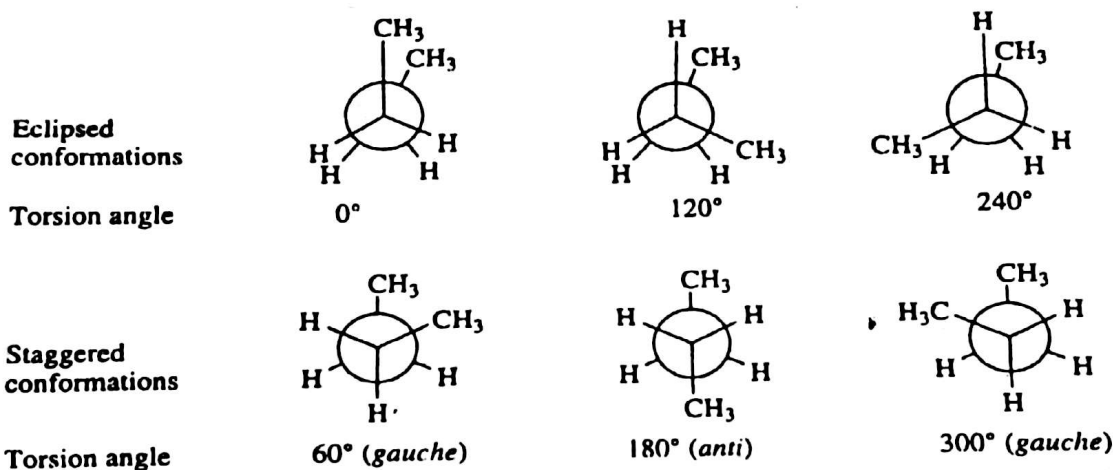
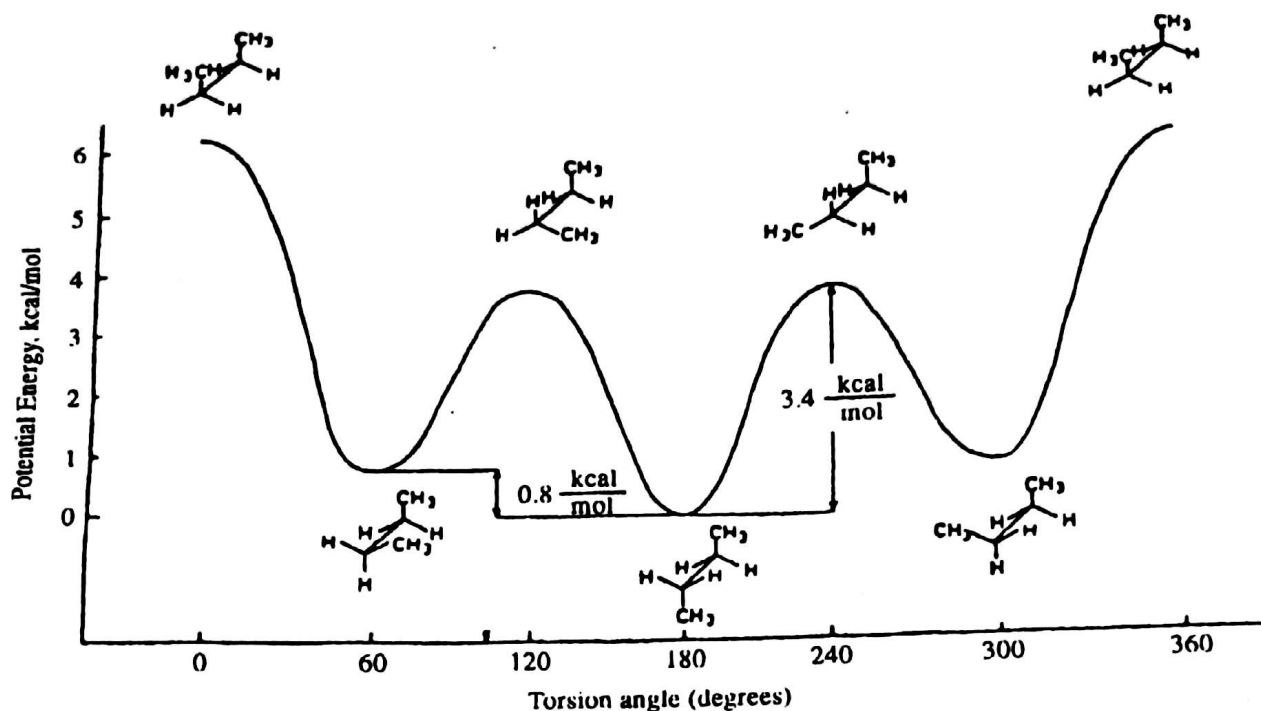
برای مورد بوتان، تعادل زیر دارای $\Delta H^\circ = -0.8 \text{ kcal/mol}$ است:



چون دو صورت‌بندی گوش داریم که با هم انانتیومرند، انرژی آزاد، سهم آنتروپی را هم منعکس می‌کند:

$$\Delta S^\circ = -R \ln 2$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



شکل ۳-۳ نمودار انرژی پتانسیل برای چرخش حول پیوند C(3)-C(2) در بوتان.

در 298K

$$= -0.8 \text{ kcal/mol} - (-RT \ln 2)$$

$$\Delta G^\circ = -0.8 \text{ kcal/mol} + 0.41 \text{ kcal/mol} = -0.39 \text{ kcal/mol}$$

$$K = [\text{anti}][\text{gauche}] = 1.9$$

این متناظر با توزیع 66% آنتی و 34% گش است. در جدول ۲-۳ رابطه میان اختلاف انرژی آزاد، تعادل و ترکیب درصد مخلوط دوجزئی شده است.

مثال هایی از برهمکنش های غیرپیوندی جاذبه ای را می توان در برخی هیدروکربن های هالوژن دار یافت. برای مثال، در ۱-کلروپروپان، صورت بندی گوش قدری بر صورت بندی آنتی در حالت تعادل ترجیح داده می شود. این تنها از ضریب آماری (آنتروپی) ۲ به ۱ نتیجه می شود، بلکه $\Delta H = (0.3 + 0.3) \text{ kcal/mol}$ را منعکس می کند که به ک نیروی جاذبه لاندن نسبت داده می شود. فاصله اتم کلر و گروه متیل در صورت بندی گوش حدوداً به اندازه ناصل جمع شعاع های وان دروالسی آنهاست.^۵

جدول ۳-۲ روابط میان ترکیب درصد، تعادل و انرژی آزاد.

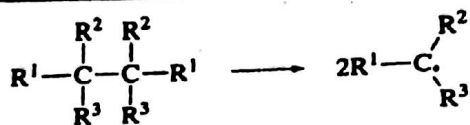
More stable isomer (%)	Equilibrium constant (K)	Free energy ΔG_{25}° (kcal/mol)
		0.0
50	1	-0.119
55	1.22	-0.240
60	1.50	-0.367
65	1.86	-0.502
70	2.33	-0.651
75	3.00	-0.821
80	4.00	-1.028
85	5.67	-1.302
90	9.00	-1.744
95	19.00	-2.306
98	49.00	-2.722
99	99.00	-4.092
99.9	999.00	

a. From E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1962.

تفکیک انرژی کششی کل به مؤلفه‌های کشش طول پیوند، کشش زاویه پیوندی، کشش پیچشی و دافعه غیرپیوندی به شیوه‌ای کیفی برای تحلیل و توجیه اثرهای فضایی و ساختاری بر تعادل‌ها و واکنش‌پذیری مفید است. به کارگیری کمی اصول مکانیک مولکولی برای محاسبات شکل هندسی در حالت پایه، گرمای تشکیل و انرژی‌های کشش تا حد زیادی گسترش یافته است. کمینه‌سازی انرژی کشش کل یک مولکول، که به وسیله یک معادله چند پارامتری برای هر کدام از میدان‌های نیرو بیان می‌شود، با محاسبات پیاپی قابل انجام است. این روش‌های محاسباتی تا بدان حد بهبود یافته‌اند که شکل هندسی هیدروکربن‌هایی با اندازه معمولی را با صحت 0.01 \AA ، (1 pm در طول پیوند) و 1 تا 2° در زاویه پیوند به دست می‌دهند.^۶ همین میزان صحت را می‌توان از محاسبات مربوط به گستره وسیعی از مولکول‌ها که شامل گروه‌های عاملی معمولی و نیز واسطه‌های معین مثل کربوکاتیون می‌شود، انتظار داشت.^۷ در این نوع سیستم‌ها، جمله‌هایی برای برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی و قطبش متقابل را باید در معادلات پارامتری منظور کرد. این محاسبات را به وسیله چند برنامه کامپیوتری که در دسترس هستند، می‌توان انجام داد. خواص پارامترهای مورد استفاده در برنامه حد‌کارایی و قابلیت اطمینان نتایج به دست آمده را تعیین می‌کند.

برای اجرای محاسبات چند سیستم پارامترها و معادلات ارائه شده است. پرکاربردترین سیستم در شیمی آلی، سیستمی است که آلینجر و همکاران ابداع کرده‌اند و معمولاً از آن به عنوان محاسبات MM (مکانیک مولکولی) یاد می‌شود.^۸ آخرین نسخه این سیستم به MM3 معروف است. محاسبات در این سیستم شامل تکرار عملیات می‌شود تا اینکه انرژی کمینه یافته شود. برای اینکه یک کمینه سرتاسری و نه موضعی یافته شود، باید دقت به عمل آورد. برای این منظور، از چند شکل هندسی اولیه متفاوت استفاده می‌شود که همگی باید به ساختاری با انرژی کمینه یکسان منجر شوند.

مثالی از کاربرد مکانیک مولکولی در پژوهش روی واکنش‌های شیمیایی، مطالعه همبستگی میان کشش فضایی در یک مولکول و سهولت گسستگی پیوندهای کربن-کربن است. برای یک سری اتان‌های شش‌استخلافی، معلوم شد بین کشش محاسبه‌شده به روش مکانیک مولکولی و سرعت ترمولیز همبستگی خوبی وجود دارد.^۹ برخی از این داده‌ها در جدول ۳-۳ داده شده است.



R ¹	R ²	R ³	ΔG [‡] (kcal/mol)	MM strain (kcal/mol)	R ¹	R ²	R ³	ΔG [‡] (kcal/mol)	MM strain (kcal/mol)
H	H	H	79	0	Ph	H	CH ₃	50	3.6
CH ₃	H	H	69	0	Ph	H	C ₂ H ₅	49.7	4.8
CH ₃	CH ₃	H	68	2.7	Ph	H	CH(CH ₃) ₂	47.4	8.4
CH ₃	CH ₃	CH ₃	60	6.9	Ph	H	C(CH ₃) ₃	42.1	22.2
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	55.3	12.3	Ph	CH ₃	CH ₃	37.9	18.4
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	47.3	22.4	Ph	CH ₃	C ₂ H ₅	34.9	23.7
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	33.7	45.3	Ph	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	26.7	40.9

a. C. Rüchardt and H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19:429 (1980).

۲-۳ صورت‌بندی در مولکول‌های غیر حلقوی

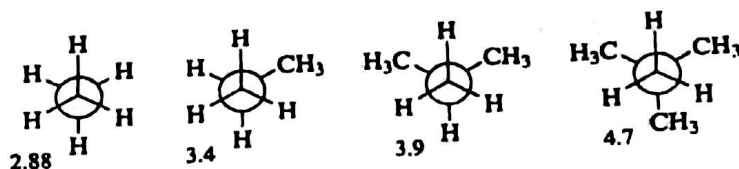
صورت‌بندی هیدروکربن‌های غیر حلقوی را با بسط‌دادن اصول مطرح‌شده در تحلیل تعادل‌های چرخشی بوتان و اتان می‌توان تفسیر کرد. صورت‌بندی‌های نپوشیده متناظر با انرژی صورت پتانسیل کمینه و صورت‌بندی‌های پوشیده متناظر با انرژی پتانسیل بیشینه‌اند. از میان صورت‌بندی‌های نپوشیده، شکل‌های آنتی از شکل‌های گوش پایدارترند. مقدار سدهایی که مقابل چرخش در بسیاری از مولکول‌های آلی اندازه‌گیری شده‌اند^{۱۰}. برخی مثال‌های این تابع در جدول ۳-۴ داده شده است. تکنیک‌های تجربی مورد استفاده برای مطالعه فرایندهای چرخشی شامل طیف‌نگاری ریزموج، پراش الکترونی، جذب فراصوتی و طیف‌نگاری زیرقرمز (IR) می‌شود^{۱۱}.

جدول ۳-۴ سدهای انرژی چرخشی ترکیبات از نوع CH₃-X

Compound	Barrier height (kcal/mol)
Alkanes	
1. CH ₃ -CH ₃	2.88
2. CH ₃ -CH ₂ CH ₃	3.4
3. CH ₃ -CH(CH ₃) ₂	3.9
4. CH ₃ -C(CH ₃) ₃	4.7
5. CH ₃ -SiH ₃	1.7
Haloethanes	
6. CH ₃ -CH ₂ F	3.3
7. CH ₃ -CH ₂ Cl	3.7
8. CH ₃ -CH ₂ Br	3.7
9. CH ₃ -CH ₂ I	3.2
Heteroatom substitution	
10. CH ₃ -NH ₂	1.98
11. CH ₃ -NHCH ₃	3.62
12. CH ₃ -OH	1.07
13. CH ₃ -OCH ₃	2.7

a. Taken from the compilation of J. P. Lowe, *Prog. Phys. Org. Chem.* 6:1 (1968); barriers are those for rotation about the bond indicated in the formula.

با قرارگرفتن هر گروه متیل به جای یکی از اتم‌های هیدروژن روی کربن‌ها، به طور منظم حدود $0.5-0.6\text{kcal/mol}$ به ارتفاع سد انرژی چرخشی افزوده شود. این سد در اتان 2.88kcal/mol و در پروپان برابر 3.4kcal/mol است که این افزایش 0.5kcal/mol به پوشیده شدن گروه متیل و هیدروژن مربوط می‌شود. هنگامی که دو برهمکنش متیل-هیدروژن رخ می‌دهد (مثل مورد ۲-پروپان) سد انرژی به 3.9kcal/mol افزایش می‌یابد. این افزایش با رسیدن به ۲،۲-دی‌متیل پروپان که در آن سد انرژی برابر با 4.8kcal/mol است، به 1.8kcal/mol می‌رسد که به سه برهمکنش پوشیدگی هیدروژن-متیل مربوط می‌شود.

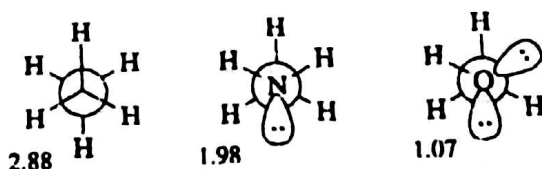


افزایش سد انرژی چرخشی با زیاد شدن تعداد برهمکنش‌های پوشیدگی CH_3/H

سد چرخشی در متیل سیلان (جدول ۳-۴، مدخل پنجم) به طور چشمگیری از اتان کوچکتر است (1.7 در برابر 2.88kcal/mol). این نشان‌دهنده کاهش دافعه‌های الکترون-الکترونی در صورت بندی پوشیده است که نتیجه افزایش طول پیوند کربن-سیلکون (1.87\AA) در مقایسه با طول پیوند کربن-کربن (1.54\AA) در اتان است.

همه هالواتان‌ها دارای سدهای چرخشی مشابه در گستره $3.2-3.7\text{kcal/mol}$ هستند. افزایش ارتفاع سد نسبت به اتان احتمالاً از دافعه وان‌دروالسی ناشی می‌شود. هالوزن‌های سنگین‌تر، شعاع وان‌دروالسی بزرگتر دارند ولی این شعاع بیشتر به دلیل پیوند بیشتر در حاشیه قرار می‌گیرد به طوری که اثر نهایی، ثابت ماندن نسبی سد چرخشی برای هر کدام از اتیلن هالیدهاست.

با تغییر دادن اتم متصل به گروه متیل از کربن به نیتروژن و سپس اکسیژن، یعنی از اتان به متیل آمین و متانول، سد چرخشی از 2.88 به 1.98 و سپس 1.07kcal/mol کاهش می‌یابد. این مقادیر، نسبت تقریبی 3 به 2 به 1 را برای تعداد برهمکنش‌های پوشیدگی $\text{H}-\text{H}$ در این سه مولکول به دست می‌دهند.

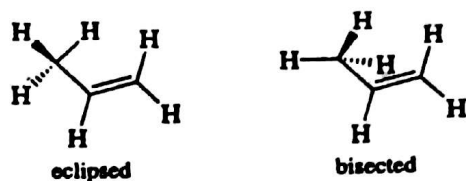


کاهش سد چرخشی با تعداد برهمکنش‌های پوشیدگی $\text{H}-\text{H}$

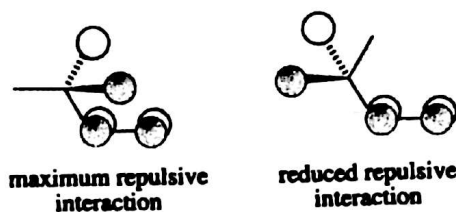
در مدخل‌های ۱۱ و ۱۳ جدول ۳-۴، داده‌های مربوط به اثر جایگزینی متیل روی متانول و متیل آمین ارائه شده است. داده‌ها نشان‌دهنده افزایش پاسخ به جایگزین شدن گروه متیل هستند. در حالی که سد انرژی برای پروپان 3.4kcal/mol است (در مقایسه با 2.88kcal/mol در اتان)، سد انرژی برای دی‌متیل آمین (3.6kcal/mol در مقایسه با 1.98kcal/mol در متیل آمین) و برای دی‌متیل اتر برابر با (2.7kcal/mol در مقایسه با 1.07kcal/mol برای متانول) است. از این رو، در حالی که پوشیدگی متیل-هیدروژن، سد پروپان را به اندازه 0.5kcal/mol بالا برده است. افزایش برای دی‌متیل اتر و دی‌متیل آمین برابر با 1.6kcal/mol است. این افزایش سد به دافعه‌های وان‌دروالسی نسبت داده می‌شود که نتیجه کوتاه‌تر بودن پیوندهای $\text{C}-\text{O}$ و $\text{C}-\text{N}$ در مقایسه با پیوند $\text{C}-\text{C}$ است.

دو گروه صورت‌بندی برای آلکن‌های انتهایی موجود است. این دو گروه عبارتند از صورت‌بندی‌های پوشیده

و صورت‌بندی‌های نیمسازي^{۱۲} که در شکل زیر برای پروپن داده شده‌اند.

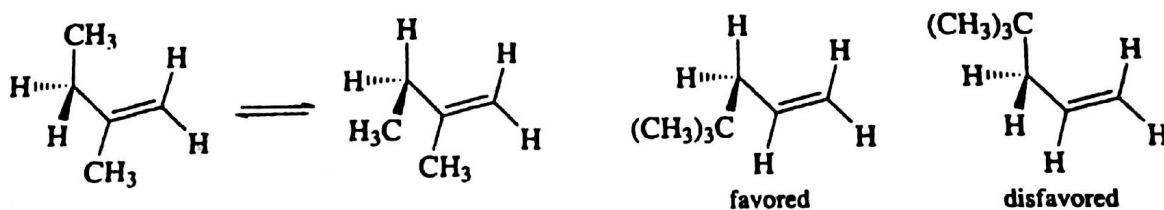


علت ارجحیت صورت‌بندی پوشیده برای پروپن را می‌توان به کمک MO و با بذل توجه به برهمکنش میان پیوند دوگانه و مؤلفه π اوربیتال‌های مرتبط با گروه متیل توضیح داد. برهمکنش غالب، یک برهمکنش دافعه میان اوربیتال‌های پر شده گروه متیل و اوربیتال π پر شده پیوند دوگانه است. این برهمکنش در صورت‌بندی نیمسازي نسبت به صورت‌بندی پوشیده بیشتر است^{۱۳}.



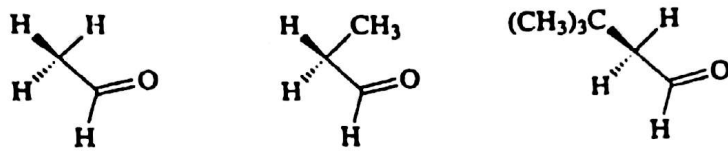
صورت‌بندی‌های A و B از نوع پوشیده هستند در حالی که C و D از نوع نیمسازي‌اند. به کمک طیف‌نگاری ریزموج معلوم شده است که صورت‌بندی‌های پوشیده از صورت‌بندی‌های نیمسازي و B به میزان حدوداً 0.5kcal/mol از A پایدارتر است^{۱۴}. با محاسبات MO در سطح 6-31G* برای A تا D به ترتیب انرژی‌های نسبی 0.00، 0.25، 1.075 و 1.74kcal/mol یافته شده است^{۱۳}.

جایگزینی بیشتر می‌تواند باعث وارد شدن عوامل اضافی، به ویژه دافعه‌های غیرپیوندی، شود که بر تعادل‌های چرخشی تأثیر می‌گذارد. برای مثال، جایگزین متیل در C-2، مثل ۲-متیل-۱-بوتن، باعث وارد شدن برهمکنش گوش متیل-متیل در صورت‌بندی مشابه با B می‌شود و در نتیجه در ۲-متیل-۱-بوتن در صورت‌بندی پوشیده انرژی تقریباً یکسان دارند^{۱۵}. با افزایش اندازه گروه در C-3، ارجحیت برای صورت‌بندی پوشیده مشابه با B به قیمت A افزایش می‌یابد. ۴،۴-دی‌متیل-۱-پنتن عمدتاً در صورت‌بندی هیدروژن پوشیده یافت می‌شود.



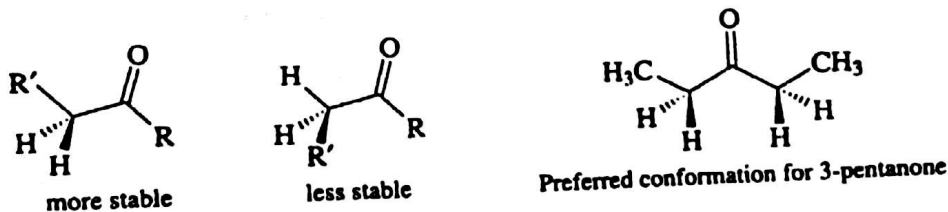
صورت‌بندی‌های ارجح ترکیبات کربونیل، مثل صورت‌بندی‌های ۱-آلکن‌ها بیشتر در حالت پوشیده‌اند تا نیمسازي که این برای استالدهید و پروپیونالدهید در زیر نشان داده شده است. سد انرژی برای استالدهید 1.2kcal/mol است^{۱۶}. این حدوداً یک-سوم سد انرژی در اتان است و محاسبات MO نشان می‌دهد که علت اصلی وجود این سد تا حد زیادی دافعه هیدروژن-هیدروژن در صورت‌بندی است که در آن هیدروژن آلدهید با هیدروژن گروه متیل پوشیده می‌شود^{۱۳}. تحلیل مشروح‌تر نشان داده است که برای تحلیل کمی این سد انرژی، شکل هندسی مولکول باید قدری تنظیم گردد از جمله اینکه طول پیوند σ باید قدری بیشتر در نظر گرفته شود^{۱۷}. در

پروپیونالدئید، گروه متیل، و نه هیدروژن، است که در پایدارترین صورت بندی با گروه کربونیل پوشیده می شود. اختلاف انرژی میان دو صورت بندی پوشیده به کمک طیف نگاری ریزموج برابر با 0.9 kcal/mol به دست آمده است.^{۱۸} تعدادی از آلدئیدها با NMR مورد مطالعه قرار گرفته اند و معلوم شده است که دارای ترکیب درصد مشابهی از صورت بندی هستند.^{۱۹} هنگامی که استخلاف آلکیل از نظر فضایی حجم بیشتری را طلب کند، صورت بندی پوشیده هیدروژن پایدارتر می شود. این مورد را در ۳،۳-متیل بوتانال می توان مشاهده کرد.



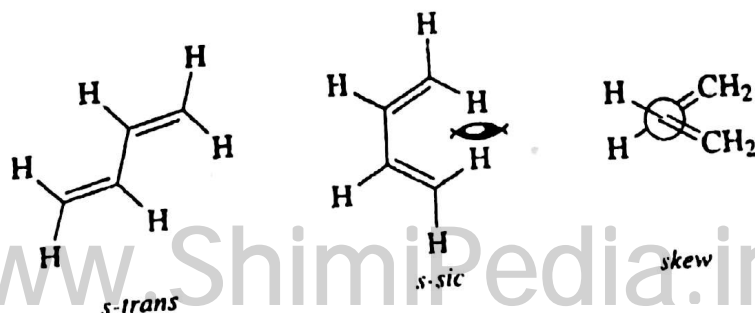
صورت بندی های ارجح برای استالدئید، پروپیونالدئید و ۳،۳-دی متیل بوتانال

کنون ها نیز صورت بندی های پوشیده را بهتر می پذیرند. در صورت بندی ارجح، گروه آلکیل، و نه هیدروژن، است که با گروه کربونیل پوشیده می شود. زیرا این صورت بندی به دو گروه آلکیل امکان می دهد تا به جای اینکه گوش باشند، در حالت آنتی قرار بگیرند. مطالعات پراش الکترون روی ۳-پنتن حاکی از آن است که صورت بندی نشان داده شده پایدارترین صورت بندی است و این با تعمیم فوق هماهنگی دارد.^{۲۰}



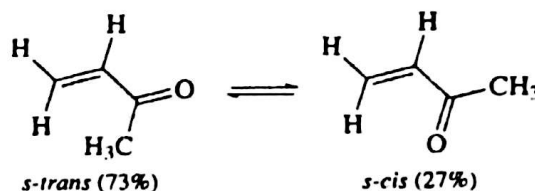
صورت بندی ارجح برای ۳-پنتن ناپایدارتر پایدارتر

انتظار می رود ۳،۱-دی این ها صورت بندی هایی را بپذیرد که در آنها پیوندهای دوگانه در یک صفحه قرار گیرند به طوری که همپوشانی اوربیتال ها و عدم استقرار الکترون ها به طرزی کارآمد امکان پذیر گردد. دو صورت بندی مسطح متفاوت برای ۳،۱-بوتادی این را به عنوان *s-trans* و *s-cis* می شناسند. علاوه بر این دو صورت بندی مسطح، صورت بندی سوم هم وجود دارد که از آن به عنوان صورت بندی متنافر^x یاد می شود که شبیه *s-cis* است. ولی مسطح نیست. انواع مطالعات انجام شده نشان داده است که صورت بندی *s-trans* برای ۳،۱-بوتادی این، بیشترین پایداری را دارد.^{۲۱} مقدار کوچکی از یکی از صورت بندی های متنافر نیز در تعادل با صورت بندی اصلی وجود دارد.^{۲۲} در صورت بندی مسطح *s-cis* میان هیدروژن های روی C-1 و C-4 دافعه وان دروالسی وجود دارد. این دافعه با تبدیل به صورت بندی متنافر تخفیف می یابد.

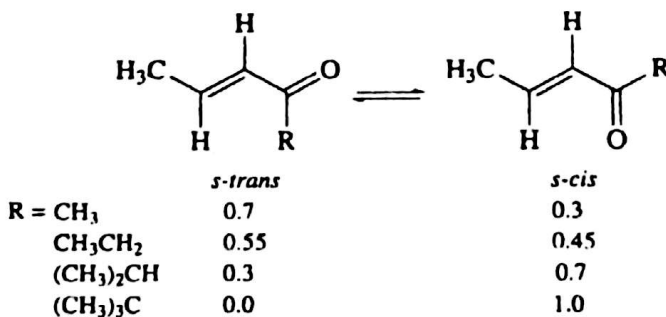


سد انرژی برای تبدیل صورت‌بندی متنافر به صورت‌بندی *s*-ترانس برابر با 3.9 kcal/mol است. این بیشینه انرژی احتمالاً به صورت‌بندی MO گوناگون نشان می‌دهد که انرژی صورت‌بندی *s*-ترانس به میزان 2-5 kcal/mol از صورت‌بندی‌های مسطح دیگر یا شبیه سیس متنافر کمتر است.^{۲۳} اکثر محاسبات سطح بالا نشان می‌دهد که صورت‌بندی متنافر بر *s*-سیس ارجحیت دارد ولی اختلاف انرژی‌های یافت‌شده بسیار کوچک هستند^{۲۴،۲۲}.

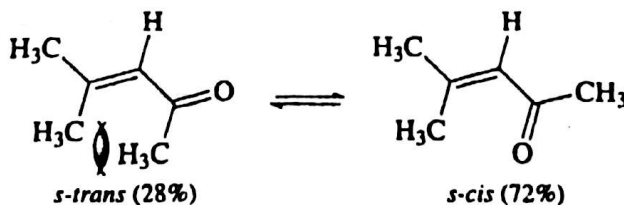
مورد ترکیبات کربونیل β,α -اشباع‌نشده به مورد ۳،۱-دی‌ان‌ها شباهت دارد زیرا در این ترکیبات نیز عوامل فضالکترونی باعث ارجحیت سیستی مسطح برای C=C-C=O می‌شوند. صورت‌بندی‌های مهم در این سیستم‌ها *s*-ترانس و *s*-سیس هستند. داده‌های طیف‌نگاری ریزموج نشان می‌دهد که در آکرولین (۲-پروپنال)، تنها صورت‌بندی قابل تشخیص، *s*-ترانس است.^{۲۵} توزیع تعادلی صورت‌بندی‌های *s*-ترانس و *s*-سیس برای کتون‌های β,α -اشباع‌نشده به حد برهمکنش وان‌دروالسی میان استخلاف‌ها بستگی دارد.^{۲۶} در متیل وینیل‌کتون، دافعه‌های وان‌دروالسی نامطلوب میان استخلاف‌ها در کمترین مقدار خود هستند و مولکول به‌طور غالب در صورت‌بندی *s*-ترانس وجود دارد:



هنگامی که گروه‌های آلکیلی بزرگتر جایگزین متیل شوند، کسر مولی شکل *s*-سیس به تدریج با افزایش اندازه گروه آلکیل افزایش می‌یابد.



برهمکنش نامطلوب متیل-متیل باعث ناپایدار شدن صورت‌بندی ۴-متیل-۳-پنتن-۲-اون نسبت به صورت‌بندی *s*-سیس می‌شود و تعادل به سمت *s*-سیس متمایل می‌شود.^{۲۷}

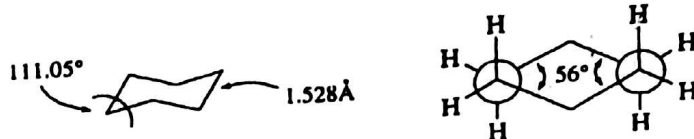


۳-۳ صورت‌بندی‌های مشتقات سیکلوهگزان

تحلیل صورت‌بندی در ترکیبات حاوی حلقه‌های شش‌عضوی به طرز مناسب صورت پذیرفته و قابل درک است. دلیل اصلی برای عمق مطالعات در این حیطه و به‌دست آمدن اطلاعات مشروح به ماهیت خود این سیستم بر می‌گردد. سیکلوهگزان و مشتقات آن بسیار مناسب تحلیل کامل هستند زیرا توسط تعداد کوچکی از کمینه‌های

انرژی مشخص می‌شوند. پایدارترین صورت‌بندی‌ها در این سیستم‌ها به وسیله سدهایی از هم جدا می‌شوند که تا حدی از سدهای چرخشی در ترکیبات غیرحلقوی یا سیستم‌های حلقوی دیگر بالاتر بوده اندازه گیری آنها نیز آسان‌تر است.

پایدارترین صورت‌بندی سیکلوهگزان، شکل صندلی است. مطالعات پراش الکترونی در حالت‌گازی نشان می‌دهد که این صندلی در مقایسه با مدل مولکولی که با استفاده از اتم‌های کربن چهاروجهی ساخته می‌شود، قدری مسطح‌تر است. زوایای پیچش که در صورت‌بندی ایده‌آل صندلی باید 60° باشند، برابر با 55.9° هستند و پیوندهای C-H کاملاً موازی نیستند بلکه حدوداً 7° به سمت بیرون منحرف می‌شوند. طول پیوندهای C-C برابر با 1.528\AA طول پیوندهای C-H برابر با 1.119\AA و زوایای پیوندی C-C-C برابر با 111.05° است.^{۲۸}



ویژگی‌های ساختاری صورت‌بندی صندلی در سیکلوهگزان

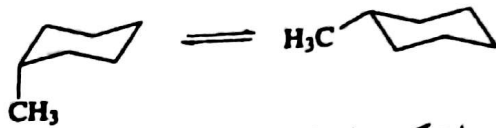
دو صورت‌بندی غیر صندلی دیگر برای سیکلوهگزان که دارای زوایا و طول‌های پیوندی عادی هستند، صورت‌بندی‌های پیچ‌خورده و قایق هستند.^{۲۹} هر دو صورت‌بندی پیچ‌خورده و قایق ناپایدارتر از صندلی‌اند. محاسبات مکانیک مولکولی نشان می‌دهد که انرژی صورت‌بندی پیچ‌خورده حدود 5kcal/mol و صورت‌بندی قایق حدود 6.4kcal/mol بیشتر از انرژی صندلی است.^۱ اندازه‌گیری مستقیمی از اختلاف انرژی صندلی و پیچ‌خورده با به کارگیری طیف‌نگاری IR در دمای پایین انجام شده است.^{۳۰} معلوم شده که آنتالپی صندلی به اندازه 5.5kcal/mol کمتر از آنتالپی پیچ‌خورده است.

صورت‌بندی‌های پیچ‌خورده و قایق از صندلی انعطاف‌پذیرترند ولی توسط کشش پیچشی ناپایدار می‌شوند. هیدروژن‌های «میل پرچمی» که به فاصله 1.83\AA از هم قرار دارند، بیشتر ناپایدار می‌شوند زیرا این فاصله از حاصل جمع شعاع‌های وان‌دروالسی (2.4\AA) کوچکتر است.

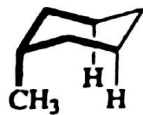


تبدیل شکل‌های صندلی به یکدیگر به عنوان وارونگی صورت‌بندی شناخته می‌شود و در اثر چرخش حول پیوندهای کربن-کربن رخ می‌دهد. برای سیکلوهگزان، ثابت سرعت مرتبه اول برای وارونگی حلقه در 300K در حدود $10^4 - 10^5\text{s}^{-1}$ است. آنتالپی فعال‌سازی برابر با 10.8kcal/mol است.^{۳۱} محاسبه شکل هندسی حالت گذار به وسیله مکانیک مولکولی نشان می‌دهد که شکل نیمه پیچ‌خورده به میزان 12.0kcal/mol بالاتر از شکل صندلی قرار دارد. حالت گذار شامل 0.2kcal/mol انرژی فشرددگی ناشی از تغییر شکل پیوند، 2.0kcal/mol کشش زاویه پیوندی، 4.4kcal/mol کشش وان‌دروالسی و 5.4kcal/mol کشش پیچشی می‌شود. در شکل ۳-۴ نمودار انرژی فرآیند وارونگی صورت‌بندی در مولکول سیکلوهگزان نشان داده شده است. شکل قایق به اندازه $1-2\text{kcal/mol}$ بالای صورت‌بندی پیچ‌خورده قرار دارد و حالت گذاری برای تبدیل شکل‌های پیچ‌خورده به یکدیگر به شمار می‌رود.

قرار دادن استخلاف روی حلقه سیکلوهگزان تأثیر چندانی بر سرعت وارونگی صورت‌بندی ندارد ولی توزیع تعادلی بین شکل‌های صندلی متفاوت را تغییر می‌دهد. همه استخلاف‌هایی که در یک صورت‌بندی صندلی به حالت محوری هستند، در اثر وارونگی حلقه به استخلاف‌های استوایی تبدیل می‌شوند و بالعکس. برای متیل سیکلوهگزان مقدار ΔG° تعادل زیر



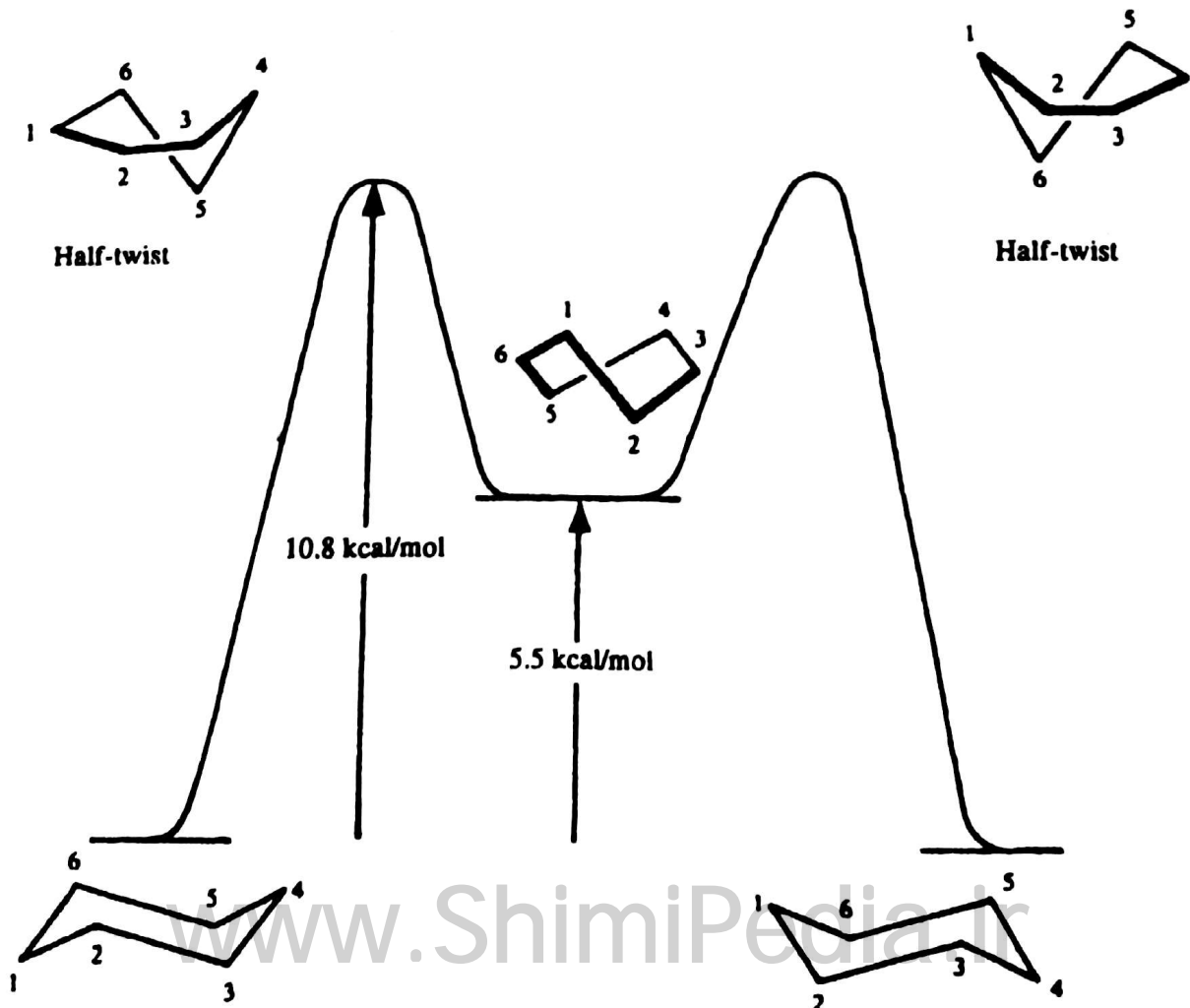
برابر با -1.8 kcal/mol است که متناظر با ترکیبی از ۹۵٪ صورت‌بندی استوایی می‌باشد. دو عامل در ارجحیت صورت‌بندی استوایی سهم دارند. صورت‌بندی استوایی متیل با آرایش آنتی نسبت به پیوندهای $C(3)-C(2)$ و $C(5)-C(6)$ است، حال آنکه گروه متیل با این پیوندهای رابطه گوش دارد. قبلاً دیدیم که انرژی صورت‌بندی گوش برای n -بوتان به اندازه 0.8 kcal/mol از انرژی صورت‌بندی آنتی بیشتر است. به علاوه، میان گروه متیل محوری و هیدروژن‌های محوری در $C-5$ و $C-3$ دفعه‌ای وجود دارد که به آنها برهمکنش‌های $1,3$ -دومحوری گفته می‌شود.



آرایش‌های گوش بوتان در متیل سیکلوهگزان محوری

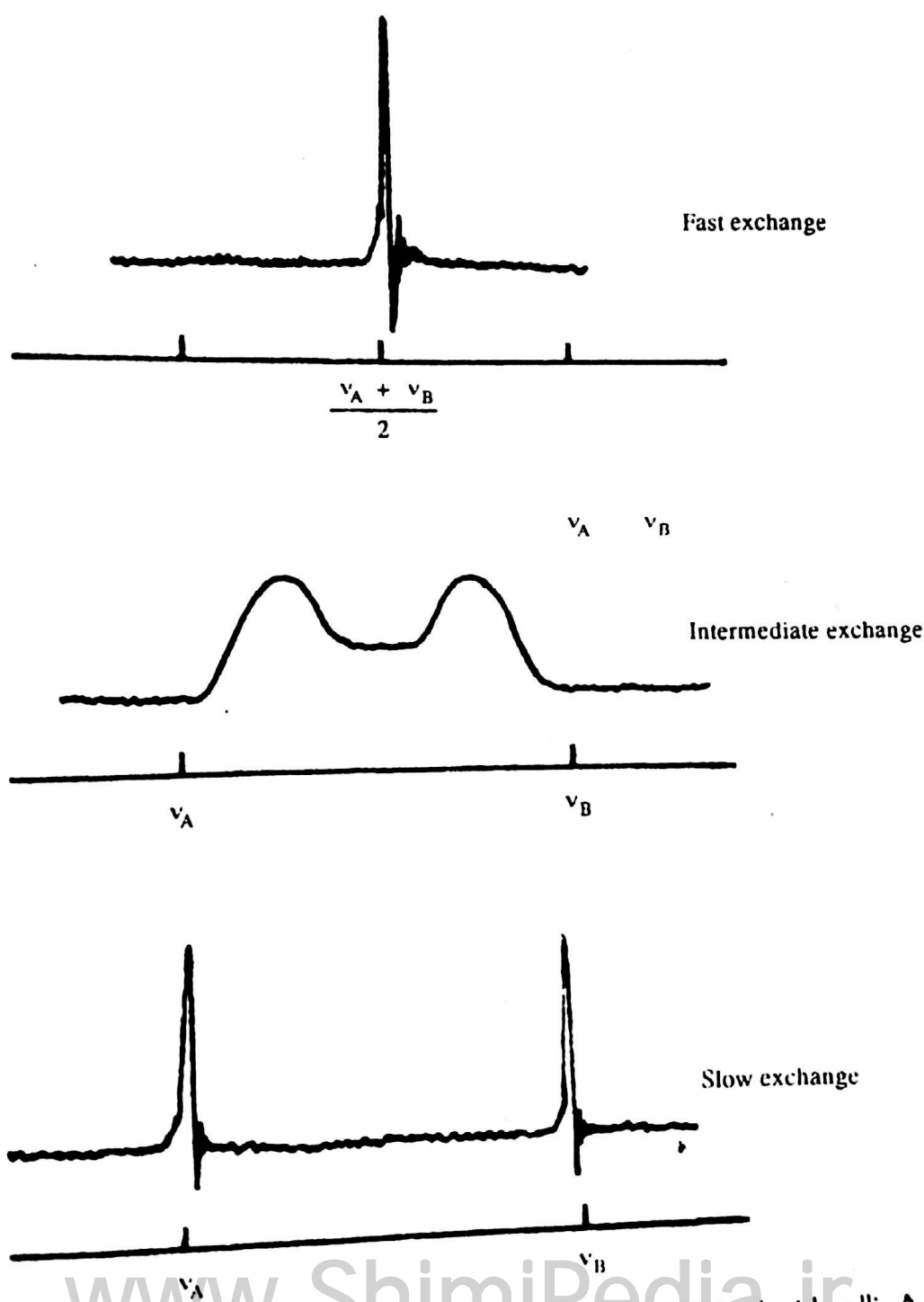


آرایش‌های آنتی بوتان در متیل سیکلوهگزان استوایی



شکل ۳-۴ نمودار انرژی برای وارونگی حلقه سیکلوهگزان

اختلاف انرژی میان صورت‌بندی‌های سیلکوهگزان استخلاف‌شده و نیز سینتیک فرایندهای وارونگی حلقه را می‌توان به چند روش فیزیکی اندازه‌گیری کرد. طیف‌نگاری MMR به‌ویژه برای مطالعات ترمودینامیکی و نیز سینتیک سودمند است.^{۳۲} در اصطلاح‌شناسی NMR، تبدیل استخلاف استوایی به محوری و بالعکس را فرایند تبادل جایگاه می‌نامند. بسته به سرعت فرایند، اختلاف میان جابه‌جایی شیمیایی هسته در دو جایگاه و قدرت میان طیف‌نگار، طیف به‌دست آمده یا میانگین وزنی (تبادل سریع جایگاه، $k > 10^{-5} \text{s}^{-1}$) یا برهم‌نهی طیف‌های مربوط به دو صورت‌بندی منعکس‌کننده ترکیب صورت‌بندی (تبادل آهسته جایگاه، $k < 10^2 \text{s}^{-1}$) خواهد بود. در سرعت‌های تبادل میانه، طیف‌های پهن مشاهده می‌شوند. تحلیل وابستگی طیف‌ها به دما می‌تواند به پارامترهای فعال‌سازی برای فرایند صورت‌بندی منجر گردد. شکل ۳-۵، تغییر ظاهر یک طیف ساده را نشان دهد.



شکل ۳-۵ ظاهر طیف‌های NMR برای سیستمی که دستخوش تبادل دو جایگاه می‌شود. (A \rightleftharpoons B).

برای سیلکوهگزان‌های استخلاف‌شده، شرط تبادل آهسته در دمای پایین زیر -50°C برآورده می‌شود. در جدول ۳-۵ داده‌های مربوط به نیمه‌عمر به تعادل رسیدن صورت‌بندی سیلکوهگزیل کلرید به‌عنوان تابعی از دما داده شده است. با استفاده از این داده‌ها می‌توان مشاهده کرد که محلول‌های خالص از صورت‌بندی سیلکوهگزیل کلرید استوایی را در دمای پایین می‌توان حفظ کرد. این به‌طور تجربی اثبات شده است.^{۳۳} بلورهایی به‌دست می‌آید که فقط حاوی ایزومر استوایی است. هنگامی که جامد در -150°C حل شود، طیف NMR محلول فقط سیگنالی را نشان می‌دهد که مشخصه صورت‌بندی استوایی است. هنگامی که محلول گرم شود، تعادل میان صورت‌بندی‌های دوباره برقرار می‌شود.

جدول ۳-۵ نیمه‌عمر بر وارونگی صورت‌بندی سیلکوهگزیل کلرید در دمای گوناگون.

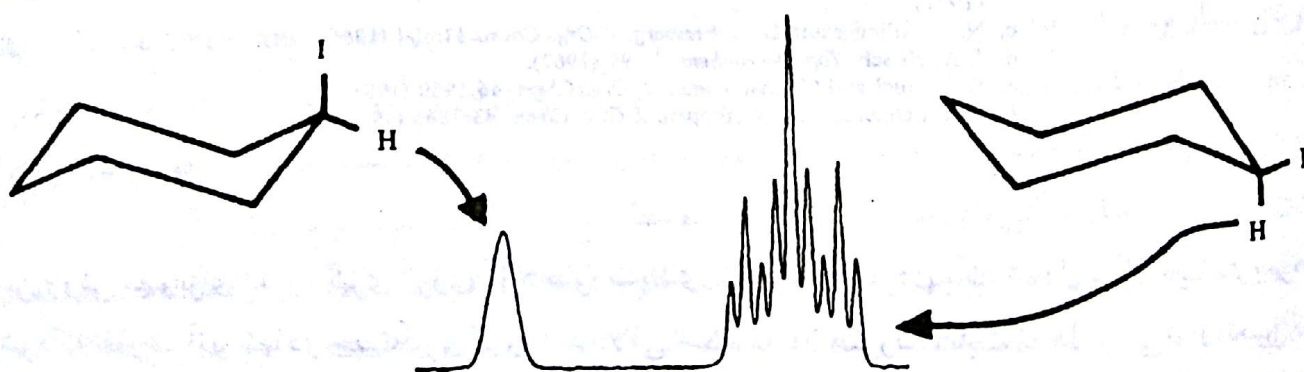
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Half-life
25	1.3×10^{-5} s
-60	2.5×10^{-2} s
-120	23 min
-160	22 yr

a. F. R. Jensen and C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* 91:3223 (1969).

اختلاف انرژی آزاد میان صورت‌بندی‌ها به‌عنوان انرژی آزاد صورت‌بندی شناخته می‌شود. برای سیلکوهگزان‌های استخلاف‌شده به‌طور قراردادی مقدار $-\Delta G^{\circ}$ برای تعادل زیر مشخص می‌شود:



اگر صورت‌بندی استوایی از محوری پایدارتر باشد، ΔG° منفی می‌شود، لذا مقدار $-\Delta G^{\circ}$ برای گروه‌هایی که موقعیت استوایی را بهتر می‌پذیرند، مثبت خواهد بود. هرچه مقدار $-\Delta G^{\circ}$ بزرگتر باشد، موقعیت استوایی ارجحیت بیشتری می‌یابد.



شکل ۳-۶ طیف NMR سیلکوهگزیل یدید در -80°C . فقط سیگنال‌های میزان پایین نشان داده شده‌اند. (طیف 100MHz).

مورد سیلکوهگزیل یدید مثالی از کاربرد طیف‌نگاری NMR برای تعیین ثابت تعادل صورت‌بندی و مقدار $-\Delta G^{\circ}$ فراهم می‌آورد. در -80°C طیف NMR سیلکوهگزیل یدید دو پیک متمایز در ناحیه سیگنال CHI نشان می‌دهد (شکل ۳-۶).^{۳۴} سیگنال چندتایی در میدان بالا در واقع یک سه‌تایی از سه‌تایی‌ها با ثابت‌های جفت‌شدگی

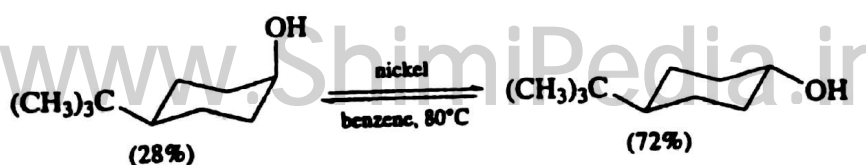
3.5Hz و 12Hz است. این الگو، مشخصه هیدروژنی در موقعیت محوری با دو جفت شدگی محوری-محوری و دو جفت شدگی محوری-استوایی است. پیک بهن تر در میدان پایین، مشخصه پروتونی در موقعیت استوایی است و چهار جفت شدگی استوایی-استوایی از چنین پروتونی را منعکس می‌کند. مساحت نسبی دو پیک، 3.4 به 1 است که مؤید صورت‌بندی با هیدروژن محوری است. این متناظر با مقدار $-\Delta G^\circ = 0.47 \text{ kcal/mol}$ برای استخلاف یدو است. مقادیر انرژی آزاد صورت‌بندی برای بسیاری از گروه‌های استخلافی روی سیلکوهگزان به کمک روش‌های NMR تعیین شده‌اند که برخی از آنها در جدول ۳-۶ داده شده‌اند.

جدول ۳-۶ انرژی آزاد صورت‌بندی ($-\Delta G^\circ$) برای گروه‌های استخلافی.

Substituent	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	Reference
-F	0.24-0.28	b
-Cl	0.53	b
-Br	0.48	b
-I	0.47	b
-CH ₃	1.8	c
-CH ₂ CH ₃	1.8	c
-CH(CH ₃) ₂	2.1	c
-C(CH ₃) ₃	> 4.5	d
-CH=CH ₂	1.7	e
-C≡CH	0.5	f
-C ₆ H ₅	2.9	e
-CN	0.15-0.25	b
-O ₂ CCH ₃	0.71	b
-CO ₂ H	1.35	d
-CO ₂ C ₂ H ₅	1.1-1.2	d
-OH (aprotic solvents)	0.52	d
-OH (protic solvents)	0.87	d
-OCH ₃	0.60	d
-NO ₂	1.16	b
-HgBr	0	b

- a. For a more extensive compilation including other groups, see E. L. Eliel, S. H. Wilen, and L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1993, pp. 696-697.
 b. F. R. Jensen and C. H. Bushweller, *Adv. Alicyclic Chem.* 3:140 (1971).
 c. N. L. Allinger and L. A. Freiberg, *J. Org. Chem.* 31:804 (1966).
 d. J. A. Hirsch, *Top Stereochem.* 1:199 (1967).
 e. E. L. Eliel and M. Manoharan, *J. Org. Chem.* 46:1959 (1981).
 f. H. J. Schneider and V. Hoppen, *J. Org. Chem.* 43:3866 (1978).

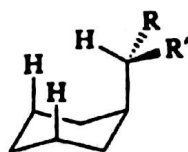
دومین روش مهم برای اندازه‌گیری انرژی آزاد صورت‌بندی شامل برقرارکردن یک تعادل میان دیاسترومرهایی می‌شود که تفاوت آنها تنها در جهت‌گیری گروه استخلافی است. در آن صورت، ثابت تعادل را می‌توان تعیین کرد و برای محاسبه اختلاف انرژی آزاد میان ایزومرها به کار برد. برای مثال، با استفاده از کاتالیزور نیکل و رفلوکردن در حلال بنزن می‌توان میان سیس- و ترانس-*t*-بوتیل سیلکوهگزانول تعادل برقرار کرد و مخلوطی حاوی 28% سیس-*t*-*t*-بوتیل سیلکوهگزانول و 72% ترانس-*t*-*t*-بوتیل سیلکوهگزانول به دست آورد.^{۳۵}



با این فرض که تنها صورت‌بندی‌هایی اهمیت دارند که در آنها گروه *t*-بوتیل در موقعیت استوایی قرار دارد، تغییر انرژی آزاد برای تعادل با اختلاف انرژی آزاد میان یک گروه هیدروکسیل محوری و استوایی برابر است. ثابت تعادل به مقدار $\Delta G^\circ = 0.7 \text{ kcal/mol}$ - برای استخلاف هیدروکسیل منجر می‌شود. در این روش همچنین فرض می‌شود که گروه *t*-بوتیل حلقه را به هیچ وجه منحرف نمی‌کند و با گروه هیدروکسیل برهمکنش مستقیمی ندارد. چند روش دیگر برای تعیین انرژی آزاد صورت‌بندی در دسترس است.^{۳۶} مقادیر بسیاری از استخلاف علاوه بر گروه‌های فهرست‌شده در جدول ۳-۶ جمع‌آوری شده است.^{۳۷}

با در نظر گرفتن برخی گروه‌های نماینده می‌توان دیدی از عوامل تعیین‌کننده مقدار ΔG° - برای استخلاف‌های گوناگون به دست آورد. از میان هالوژن‌ها، فلئور کمترین تمایل را برای پذیرش صورت‌بندی استوایی دارد. هالوژن‌های دیگر نیز انرژی‌های آزاد صورت‌بندی بسیار مشابهی دارند. این نتیجه‌ای از روندهای جبران‌کننده در شعاع‌های وان‌دروالسی و طول پیوندهاست. گرچه شعاع وان‌دروالسی با عدد اتمی افزایش می‌یابد، طول پیوند نیز زیاد می‌شود به طوری که اثر نهایی کوچک است. ممکن است نیروهای لاندن جاذبه‌ای نیز سهمی داشته باشند که این سهم با اندازه اتم هالوژن افزایش می‌یابد.

گروه‌های آلکیلی متیل، اتیل و ایزوپروپیل دارای انرژی‌های آزاد صورت‌بندی مشابه بوده مقدار آن برای گروه ایزوپروپیل فقط اندکی از متیل و اتیل بزرگتر است. این مقادیر مشابه برای سه استخلاف حاکی از این واقعیت هستند که چرخش حول پیوند بین استخلاف و حلقه به گروه‌های اتیل و ایزوپروپیل این امکان را می‌دهد که صورت‌بندی را بپذیرند که اثر استخلاف‌های متیل اضافی روی دو گروه را به کمترین حد خود برساند.



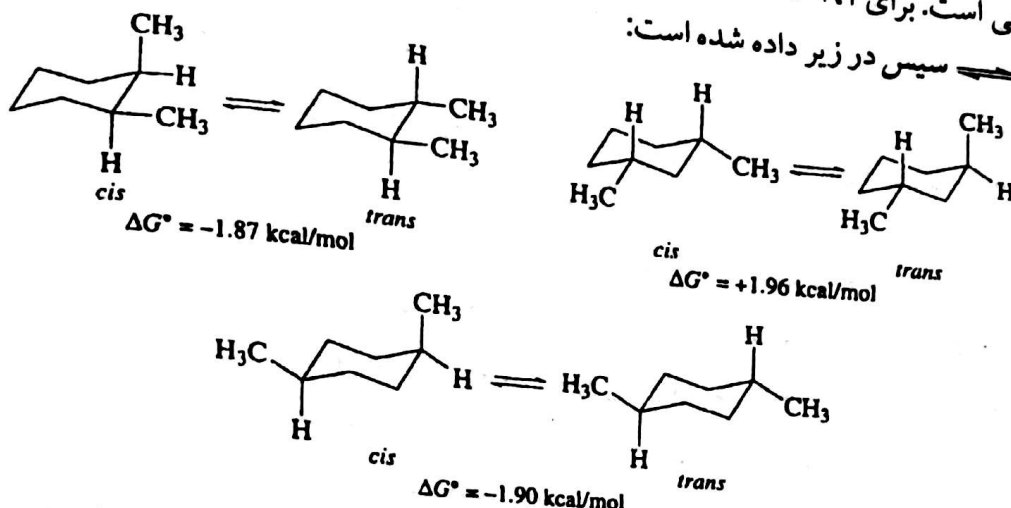
methyl substituent: $R = R' = H$
ethyl substituent: $R = H, R' = CH_3$
isopropyl substituent: $R = R' = CH_3$

یک استخلاف *t*-بوتیل دافعه وان‌دروالسی شدیدی را با هیدروژن‌های سین-محوری در جهت‌گیری محوری تجربه می‌کند که با چرخش حول پیوند با حلقه، این دافعه قابل تخفیف نیست. در نتیجه، مقدار ΔG° - برای گروه *t*-بوتیل بسیار بیشتر از مقادیر مربوط به گروه‌های آلکیلی دیگر است. مقداری حدود 5 kcal/mol به وسیله مکانیک مولکولی محاسبه شده است.^{۳۸} کوشش‌های تجربی به عمل آمده برای اندازه‌گیری مقدار ΔG° - برای *t*-بوتیل فقط حد پایین این مقدار را به دست داده است زیرا صورت‌بندی محوری به مقدار بسیار اندک موجود است و اختلاف انرژی به اختلاف میان شکل‌های صندلی و پیچ‌خورده حلقه سیلکوهگزان بسیار شبیه است.

ارجحیت قوی گروه *t*-بوتیل برای اشغال موقعیت استوایی آن را به گروهی مفید برای مطالعه سیستم‌هایی با گرایش صورت‌بندی مبدل ساخته است. وجود یک استخلاف *t*-بوتیل این اطمینان را فراهم می‌آورد که تعادل تا حد زیادی به طرفی متمایل می‌شود که گروه *t*-بوتیل در موقعیت استوایی قرار دارد ولی به هر حال، فرایند وارونگی صورت‌بندی را متوقف نمی‌سازد. لازم به تأکید است که «گرایش به یک صورت‌بندی» با «قفل شدن در یک صورت‌بندی» مترادف نیست. از آنجا که وارونگی حلقه هنوز می‌تواند رخ دهد، درست نیست که تصور کنیم سیستم تنها در یک صورت‌بندی «قفل» شده است.

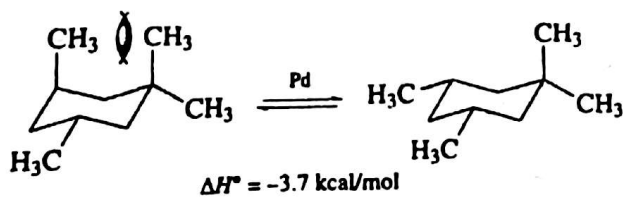
هنگامی که دو یا چند استخلاف روی یک حلقه سیلکوهگزان وجود داشته باشد، برهمکنش‌های میان

استخلاف‌ها را باید در تحلیل منظور نمود. دی‌متیل‌سیلکوهگزان‌ها مثالی از همخوانی کامل تفسیر صریح با داده‌های تجربی است. برای ۲،۱-، ۳،۱- و ۴،۱-دی‌متیل‌سیلکوهگزان، تغییر انرژی آزاد تعادل برای ایزومری شدن ترانس \rightleftharpoons سیس در زیر داده شده است:

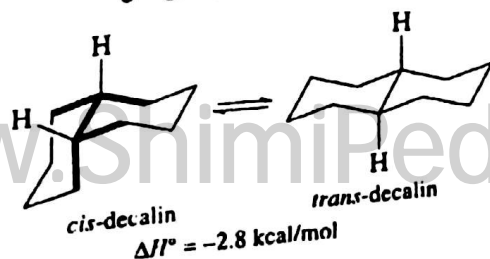


دیاسترومر پایدارتر در هر یک از موارد بالا دیاسترومری است که هر دو گروه متیل آن به حالت استوایی باشند. اختلاف انرژی آزادی که به نفع ایزومر دو استوایی است برای همه موارد حدوداً یکسان (1.9 kcal/mol) و نزدیک به مقدار $-\Delta G^\circ$ برای گروه متیل (1.8 kcal/mol) است. این نشان می‌دهد که هیچ برهمکنش مهمی وجود ندارد که در متیل‌سیلکوهگزان نیز وجود داشته باشند. این منطقی است زیرا در هر مورد درست مثل متیل‌سیلکوهگزان، گروه متیل محوری فقط با هیدروژن‌های ۵،۳-دومحوری برهمکنش دارند.

صورت‌بندی‌هایی که در آنها یک برهمکنش ۳،۱-دومحوری بین گروه‌های استخلافی بزرگتر از هیدروژن وجود دارد به دلیل دافعه وان‌دروالسی ناپایدار می‌شوند. به تعادل رسیدن مخلوط‌هایی از سیس- و ترانس-۵،۳،۱،۱-تترامتیل‌سیلکوهگزان نشان می‌دهد که ایزومر سیس به اندازه 3.7 kcal/mol مطلوب‌تر است.^{۳۹} به این ترتیب، مقداری برای همکنش متیلی ۳،۱-دومحوری به دست می‌آید که 1.9 kcal/mol از مقدار مربوط به برهمکنش ۳،۱-متیل-هیدروژن بیشتر است.



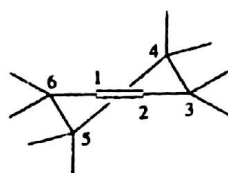
سیستم حلقوی دکالین (بی‌سیلکو [۴-۴-۰] دکان) یک سیستم مهم دیگر برای مطالعه اثرات صورت‌بندی بر حلقه‌های سیلکوهگزان فراهم می‌آورد و به تعادل رسیدن ایزومرهای سیس و ترانس نشان می‌دهد که ایزومر ترانس حدوداً به اندازه 2.8 kcal/mol مطلوب‌تر است. توجه دارید که این نشانگر تغییر در پیکربندی است نه صورت‌بندی. اختلاف انرژی را می‌توان با توجه به این نکته تحلیل نمود که ایزومر سیس دارای سه برهمکنش گوش‌بوتانی بیشتر است که در ایزومر ترانس وجود ندارند. با نسبت دادن یک مقدار 0.8 kcal/mol به برهمکنش گوش، اختلاف آنتالپی 2.4 kcal/mol بین دو ایزومر پیش‌بینی می‌شود.



میان سیستم های سیس-دکالین و ترانس-دکالین از نظر انعطاف پذیری چرخشی آنها تفاوت مهمی وجود دارد. ترانس-دکالین به دلیل ماهیت حلقه های جوش خورده ای که دارد، قادر به وارونگی حلقه نیست. سیس-دکالین از نظر صورت بندی تحرک دارد و با سرعتی که فقط اندکی از وارونگی سیلکوهگزان کمتر است ($\Delta G^\ddagger = 12.3-12.4 \text{ kcal/mol}$) دستخوش وارونگی حلقه می شود.^{۴۰} سیستم ترانس-دکالین، از نظر صورت بندی قفل است و از آن می توان برای تعیین اختلاف پایداری و واکنش پذیری گروه ها در محیط های محوری و استوایی استفاده کرد.

اثر وارد کردن اتم هایی با هیبریداسیون sp^2 در مولکول های باززنجیر را قبلاً مورد بحث قرار دادیم و متذکر شدیم که سدهای پیچشی در ۱-آلکن ها و آلدهیدها تا حدی نسبت به آلکان ها کوچکترند. هنگامی که مرکزهای sp^2 در حلقه های شش عضوی وارونه شوند، اثراتی مشابه مشاهده شود. در حالی که سد انرژی آزاد برای وارونگی حلقه در سیلکوهگزان برابر با 10.3 kcal/mol است، این مقدار برای متیلن سیلکوهگزان^{۴۱} به 7.7 kcal/mol و برای سیلکوهگزان^{۴۲} به 4.9 kcal/mol کاهش می یابد.

صورت بندی سیلکوهگزان به صورت یک نیم صندلی توصیف می شود. پارامترهای ساختاری تعیین شده براساس پراش الکترون و طیف نگاری ریزموج نشان می دهند که پیوند دوگانه می تواند بدون انحرافی جدی در حلقه اسکان یابد^{۴۳}.

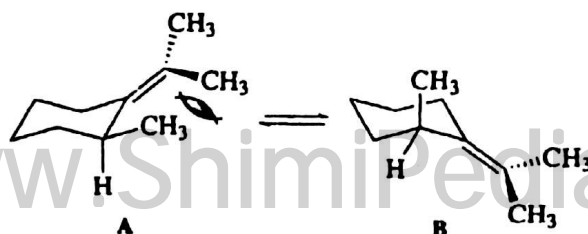


صورت بندی نیم صندلی برای سیلکوهگزان

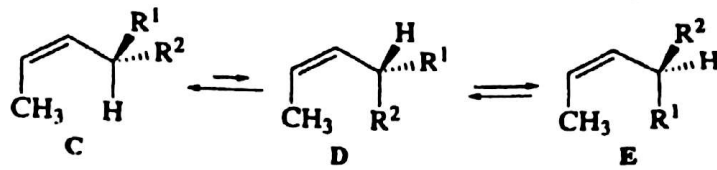
طول پیوند C(2)-C(1) برابر با 1.335 \AA و زاویه پیوند C(1)-C(2)-C(3) برابر 123° است. استخلاف های روی C-6 و C-3 قدری از جهت های محوری و استوایی عادی خود جابه جا می شوند که به این جهت گیری ها، محوری کاذب و استوایی کاذب گفته می شود. انرژی فعال سازی برای وارونگی حلقه 5.3 kcal/mol است^{۴۴}. ارجحیت برای جهت گیری برهمکنش ۱،۳-دومحوری از سیلکوهگزان به دلیل انحراف حلقه و مقدار $-\Delta G^\circ$ مربوط به گروه متیل در ۴-متیل سیلکوهگزان و مقدار 1 kcal/mol پیشنهاد شده است^{۴۵}.

معلوم شده است که آلکیلیدن سیلکوهگزان هایی که در C-2 حامل گروه های آلکیل با اندازه میانه هستند، تمایل دارند صورت بندی را بپذیرند که در آن گروه آلکیل موقعیت محوری را اشغال می کند تا به این ترتیب برهمکنش های وان دروالسی نامطلوب با گروه آلکیلیدن تخفیف یابد. این از دافعه وان دروالسی میان گروه آلکیل در موقعیت استوایی و استخلاف های سیس روی پیوند دوگانه برون حلقه ای نتیجه می شود. برای مشخص کردن این اثر فضایی از اصطلاح کشش آلیلی استفاده می شود^{۴۶}.

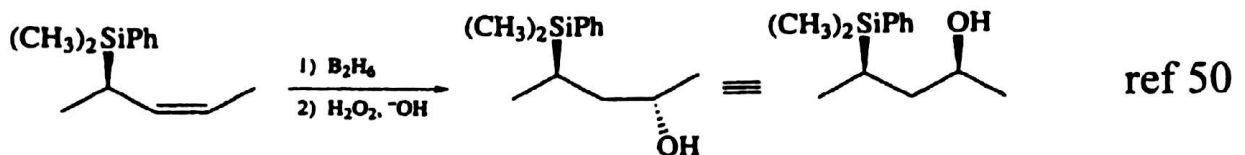
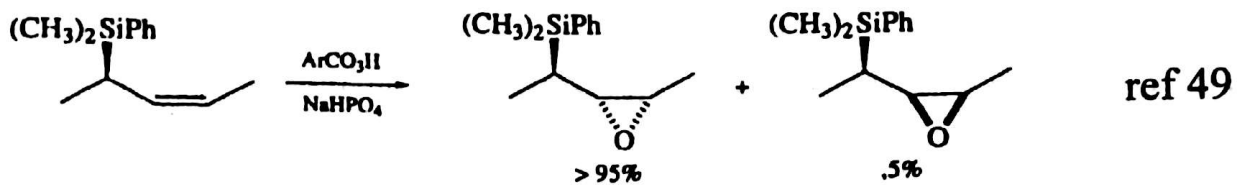
انرژی دافعه برای متیل سیلکوهگزان کمینه است ولی محاسبات مکانیک مولکولی نشان می دهد که صورت بندی محوری A از صورت بندی که دارای یک گروه ایزوپروپیلیدن برو حلقه ای است به اندازه 2.6 kcal/mol پایدارتر است^{۴۷}.



کشش ۳،۱-آلیل بر صورت بندی Z-آلکن ها تأثیر می گذارد. ۲-آلکن هایی که روی کربن ۴ استخلاف دارند، صورت بندی C را بر D یا E ترجیح دهند تا بر همکنش فضایی با گروه میتیل 1-C به حداقل برسد.^{۴۸}

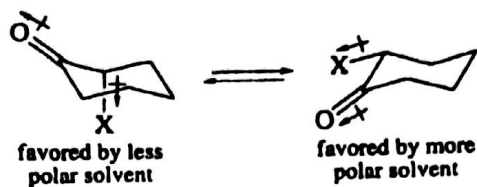


اگر R^2 و R^1 با هم تفاوت داشته باشند، دو وجه پیوند دوگانه دیگر هم ارز نخواهند بود و به این ترتیب، واکنش های فضاگزين روی پیوند دوگانه میسر خواهد شد. این اثرات برای مثال با نظیر اپوکسایش و هیدروبووردارشدن از طریق افزایش ترجیحی از وجه مخالف استخلاف های حجیم سیلیل پیش می روند.



بنا به شباهت با آلدهیدهای غیرحلقوی و کتون ها، انتظار می رود گروه آلکیل روی 2-C در حلقه سیلکوهگزانون در موقعیت استوایی پایدارتر از موقعیت محوری باشد. گروه آلکیل در جهت گیری استوایی با گروه کربونیل پوشیده می شود و این صورت بندی متناظر با صورت بندی پایدارتر کتون های باززنجیر است. این صورت بندی (مثل مورد سیلکوهگزان) همچنین از برهمکنش های ۳،۵-دومحوری با هیدروژن های سیس-دومحوری پرهیز می کند. انرژی های آزاد صورت بندی برای استخلاف ۲-آلکیل در سیلکوهگزانون ها توسط مطالعات تعادلی تعیین شده است.^{۵۱}

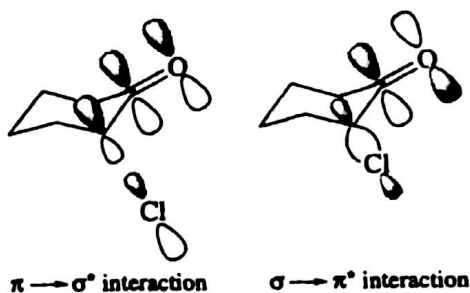
انرژی صورت بندی گروه آلکیل در سیلکوهگزان کمتر است زیرا برهمکنش های ۳،۱-دومحوری در آن کاهش یافته است. یک گروه میتیل 3-C در سیلکوهگزانون دارای مقدار $-\Delta G^\circ$ برابر 1.3-1.4 kcal/mol است.^{۴۹} صورت بندی ارجح ۲-کلروسیلکوهگزانون به قطبیت حلال بستگی دارد. در حلال هایی با ثابت دی الکتریک کوچک، استخلاف هالوژن در جهت محوری پایدارتر است. برای مثال در کلروفرم، صورت بندی Br-محوری ۲-برموسیلکوهگزانون تقریباً به نسبت ۳ به ۱ فراوان تر است.^{۵۲} ارجحیت محوری به ترتیب $F < Cl < Br < I$ افزایش می یابد. هالوژن های استوایی با گروه کربونیل پوشیده می شود. تصور می شود این پدیده که به اثر α -هالوکتون معروف است نتیجه برهمکنش های دوقطبی و فضاالکترونی میان گروه کربونیل و پیوند کربن-هالوژن است.^{۵۳} دوقطبی های پیوندی در صورت بندی هالوژن محوری تا حدی یکدیگر را حذف می کنند ولی در صورت بندی های هالوژن استوایی با یکدیگر جمع می شوند. صورت بندی با گشتاور دوقطبی کوچکتر در حلال های با ثابت دی الکتریک کمتر مطلوب خواهند بود.



X	Axial : equatorial ratio	
	Cyclohexane	CHCl ₃
F	56 : 44	17 : 83
Cl	77 : 23	45 : 55
Br	87 : 13	71 : 29
I	95 : 5 ^a	88 : 12

a. In hexane.

ترجیح نسبی برای جهت‌گیری محوری α -هالوسیلکوهگزان‌ها را از نظر فضالکترونی هم می‌توان تفسیر کرد. در ۲-کلروسیلکوهگزان و آرایش محوری پیوند C-Cl را تقریباً عمود بر صفحه گروه کربونیل قرار می‌دهد. به این ترتیب، برهمکنش میان اوربیتال‌های π گروه کربونیل و اوربیتال‌های σ مربوط به پیوند C-Cl امکان‌پذیر می‌گردد. دو برهمکنش امکان‌پذیر است: دهندگی $\sigma \rightarrow \pi^*$ و دهندگی $\pi \rightarrow \sigma^*$ این نامستقر شدن $\sigma-\pi$ در مورد جهت‌گیری استوایی کلر امکان‌پذیر نیست زیرا پیوند C-Cl در آن حالت تقریباً در صفحه گروهی کربونیل قرار می‌گیرد.



۳-۴ حلقه‌های کربوسیکلیک غیر از شش‌عضوی

مهمترین ویژگی‌های ساختاری که بر صورت‌بندی و واکنش‌پذیری سیلکوالکان‌ها تأثیر می‌گذارد بسته به اینکه حلقه‌های کوچک (سیلکوپروپان و سیلکوبوتان)، متداول (سیلکوپنتان، سیلکوهگزان و سیلکوهپتان)، میانه (سیلکواتان تا سیلکواوندکان)، یا بزرگ (سیلکودودکان به بالا) باشند، متفاوت هستند. در حلقه‌های کوچک، کشش زاویه‌ای و کشش پیچشی غالب است. حلقه‌های متداول عاری از کشش هستند و صورت‌بندی‌های آنها بیشتر تحت تأثیر عوامل پیچشی هستند. در حلقه‌های میانه تعادل‌های صورت‌بندی وجود دارد و خواص شیمیایی این ترکیبات نشان می‌دهد که برهمکنش‌های وان‌دروالسی حلقه-مقاطع نقش مهمی دارند. حلقه‌های بزرگ به طرز فزاینده‌ای انعطاف‌پذیر می‌شوند و تعداد صورت‌بندی‌های کم‌انرژی در آنها زیاد است. در جدول ۳-۷ داده‌های مربوط به انرژی کششی سیلکوالکن‌ها تا سیلکودودکان ارائه شده است.

حلقه سیلکوپروپان الزاماً مسطح است و مسأله صورت‌بندی مطرح نمی‌شود. طول‌های پیوندی قدری از مقدار

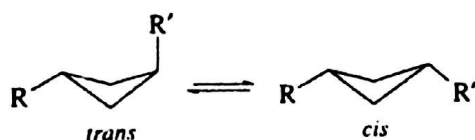
عادی که 1.5Å است کوتاه تر بوده زاویه H-C-H تا حدی از زاویه چهاروجهی بازتر (115°) است.^{۵۴} این ویژگی های ساختاری و واکنش پذیری نسبتاً بالای حلقه های سیلکوپروپان به وسیله مفهوم «پیوندهای خمیده» قابل توضیح هستند که در آنها چگالی الکترون از محور بین هسته ای جابه جا می شود (بخش ۱-۱-۱).

جدول ۳-۷ انرژی کشش سیکلوآلکان.

Cycloalkane	Strain energy (kcal/mol) ^a
Cyclopropane	28.1 ^b
Cyclobutane	26.3
Cyclopentane	7.3
Cyclohexane	1.4
Cycloheptane	7.6
Cyclooctane	11.9
Cyclononane	15.5
Cyclodecane	16.4
Cyclododecane	11.8

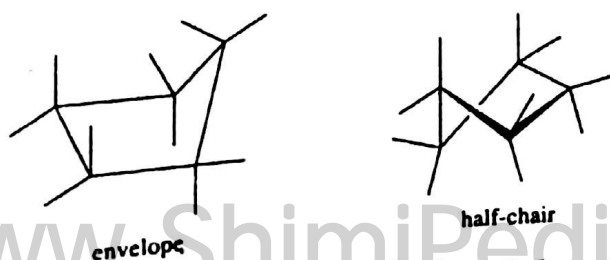
a. Estimated values taken from E. M. Engler, J. D. Andose, and P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95:8005 (1973).
 b. Estimated values taken from P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, and K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92:2377 (1970).

سیکلوپنتان یک صورت بندی چین خورده به خود می گیرد که استخلاف ها در آن موقعیت های شبه محوری یا شبه استوایی را اشغال می کنند.^{۵۵} سیلکوپنتان های ۱،۳-استخلافی، ارجحیت انرژی کوچکی برای ایزومر سیس نشان می دهد زیرا این باعث قراردادن هر دو استخلاف در موقعیت های شبه استوایی می شود.^{۵۶} اختلاف انرژی و سد انرژی مقابل وارونگی هر دو نسبت به سیلکو هگزان کوچکترند.



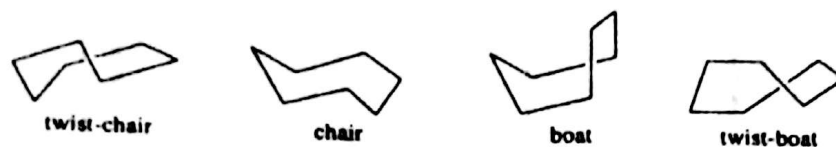
$R = R' = \text{Br}$ $\Delta G^\circ = -0.4 \text{ kcal/mol}$ (Ref. 56a)
 $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$ $\Delta G^\circ = -0.3 \text{ kcal/mol}$ (Ref. 56b)

سیکلوپنتان نامسطح است و دو شکل هندسی با انرژی کمینه وجود دارند که یکی به عنوان پاکتی و دیگری به عنوان نیم صندلی شناخته می شود.^{۵۷} در صورت بندی پاکتی، یک اتم کربن از صفحه چهار اتم کربن دیگر بیرون آمده است. در صورت بندی نیم صندلی، سه کربن در یک صفحه قرار دارند، یکی از دو کربن باقیمانده در بالای این صفحه و کربن دیگر در پایین آن قرار می گیرد. اختلاف انرژی میان صورت بندی ها بسیار کوچک است و تبدیل دو صورت بندی به یکدیگر به سرعت انجام می شود.^{۵۸} همه اتم های کربن به سرعت از موقعیت های مسطح و نامسطح تغییر مکان می دهند. این فرایند را چرخش کاذب می نامند.



با افزایش اندازه حلقه، بر تعداد صورت بندی هایی که باید در نظر گرفته شوند، افزوده می شود. برای سیکلوپنتان،

چهار صورت‌بندی به‌ویژه پایدار محاسبه شده است.^{۵۹} پژوهش‌های NMR نشان می‌دهند که صندلی پیچ‌خورده بیشترین پایداری را دارد.^{۶۰} مشتقات سیکلوهپتان عمدتاً صورت‌بندی صندلی پیچ‌خورده را به خود می‌گیرند.^{۶۱}



پراکنندگی کل در انرژی‌ها برای چهار صورت‌بندی فقط 2.7kcal/mol محاسبه شده است. صورت‌بندی‌های پیچ‌خورده به وسیله چرخش کاذب به سرعت به یکدیگر تبدیل می‌شوند.^{۶۲}

برای سیکلواکتان، در کل یازده صورت‌بندی باید در نظر گرفت که انرژی نسبی آنها محاسبه شده است. بر اساس این محاسبات، شکل قایق-صندلی پایدارترین صورت‌بندی است. این پیش‌بینی را تحلیل طیف‌های وابسته به دمای $^{19}\text{F-NMR}$ برای فلئوروسیکلواکتان تأیید می‌کند.^{۶۳} انرژی فعال‌سازی برای تبدیل صورت‌بندی‌ها به یکدیگر در گستره 5-8kcal/mol قرار دارد. تعدادی از پایدارترین صورت‌بندی‌های این ترکیب در زیر نشان داده شده‌اند.

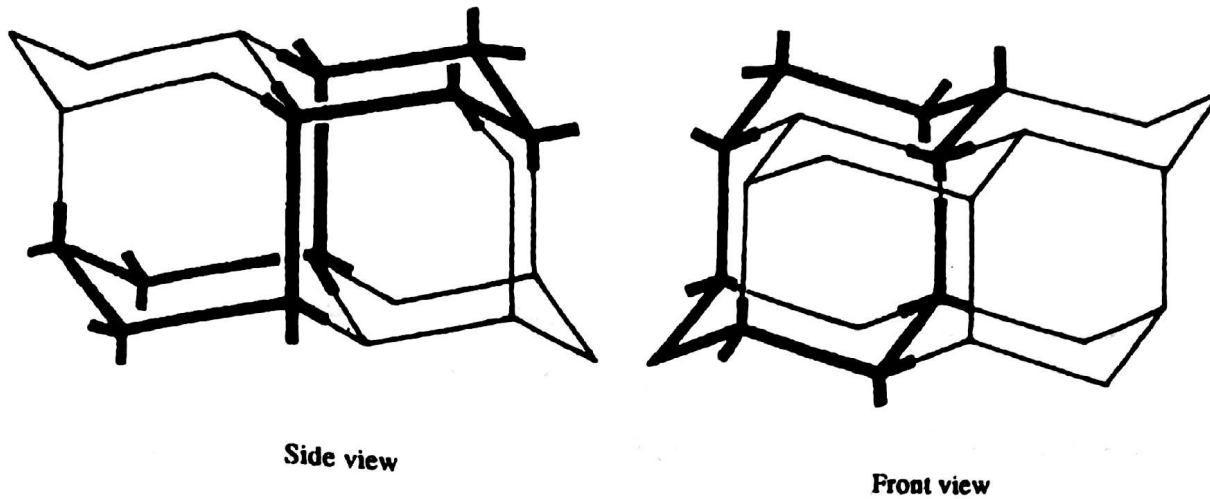


تعداد صورت‌بندی‌های ممکن برای حلقه‌های بزرگتر به سرعت زیاد می‌شود.^{۶۴} یک مفهوم جالب و ساده‌کننده در اینجا پدید می‌آید. شبکه الماس، پایدارترین آرایش برای آرایه بزرگی از اتم‌های کربن sp^3 است. همچنین نتایج نظری و تجربی وجود دارند که نشان می‌دهند هیدروکربن‌های اشباع‌شده چند حلقه‌ای پیچیده در ساختارهای الماس‌گونه دارای بیشترین پایداری هستند. آدامانتان آشناترین مثال از این نوع ساختار است.

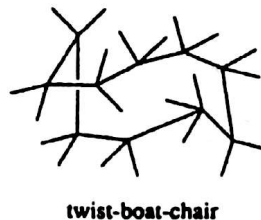
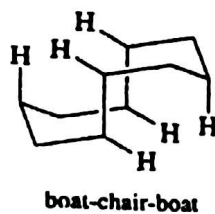


می‌توان پیش‌بینی کرد که حلقه‌های انعطاف‌پذیر بزرگ، ساختارهای مشابهی را به خود می‌گیرند که حاوی صورت‌بندی صندلی سیکلوهگزان هستند. صورت‌بندی‌ها مربوط به سیکلوالکان‌های C_{10} تا C_{24} متناظر با بخش‌های شبکه الماسی به وسیله تحلیل توپولوژی سیستماتیک با استفاده از مدل‌ها یا محاسبات کامپیوتری شناسایی شده‌اند.^{۶۵} این نوع رابطه در شکل ۳-۷ برای سیکلودکان نشان داده شده است. محاسبات مکانیک مولکولی نشان می‌دهد که این در واقع کم‌انرژی‌ترین صورت‌بندی برای سیکلودودکان است.^{۶۶،۶۷}

مطالعات انجام‌شده روی مشتقات سیکلودودکان به وسیله روش‌های بلورشناسی پرتو X نشان داده است که این مولکول در حالت جامد، صورت‌بندی قایق-صندلی قایق را به خود می‌گیرد.^{۶۷} (توجه دارید که واژه قایق در اینجا به شیوه‌ای متفاوت با سیکلوهگزان به کار گرفته می‌شود). همان‌طور که در جدول ۳-۷ خاطر نشان شد، سیکلودکان بسیار بیشتر از سیکلوهگزان تحت کشش قرار دارد. بررسی صورت‌بندی قایق-صندلی قایق نشان می‌دهد که منبع بخشی از این کشش تماس‌های وان‌دروالسی نزدیک میان دو مجموعه سه‌تایی از هیدروژن‌ها در هر طرف مولکول است (شکل زیر را مشاهده کنید). انحراف مولکول به شکل‌های پیچشی باعث تضعیف یافتن این برهمکنش‌ها می‌شود ولی در عوض کشش پیچشی وارد مولکول می‌شود.



شکل ۳-۷ صورت‌بندی‌های هم‌ارز از شبکه الماسی برای سیکلودکان.



با بزرگ شدن اندازه حلقه، تعداد صورت‌بندی‌های ممکن نیز بیشتر می‌شود به طوری که صورت‌بندی‌های شبکه الماسی متناوب در دسترس مولکول قرار می‌گیرد.^{۶۸}

۳-۵ اثر هترواتم‌ها بر تعادل‌های صورت‌بندی

از قرار گرفتن عناصر دیگر به جای اتم کربن در چند پارامتری ساختاری تغییراتی به وجود می‌آید که بر خصوصیات صورت‌بندی مولکول تأثیر می‌گذارند. در این بخش، ابتدا به توصیف برخی ویژگی‌های فضا شیمیایی مشابه‌های هتروسیکلی سیکلوآلکان‌ها می‌پردازیم.^{۶۹} برای شرح و بسط درباره اصول حاکم بر صورت‌بندی، بحث خود را روی حلقه‌های شش‌عضوی متمرکز می‌کنیم به طوری که بتوان خواص آنها را در حیطه سیستم‌هایی در نظر گرفت که دارای تعداد محدودی از صورت‌بندی‌های کم‌انرژی باشند.

آشکارترین تغییراتی که با وارد کردن یک هترواتم به درون حلقه شش‌عضوی رخ می‌دهد، به طول پیوند و زاویه پیوند مربوط می‌شود. هر دو پیوند کربن-اکسیژن و کربن-نیتروژن (به ترتیب 1.43Å و 1.47Å) از پیوند کربن-کربن (1.54Å) کوتاه‌ترند، در حالی که طول پیوند کربن-گوگرد (1.82Å) بسیار بزرگ‌تر است. زوایای پیوندی عادی در اکسیژن و نیتروژن قدری از زاویه چهار وجهی کوچک‌ترند و این تفاوت برای گوگرد بسیار چشمگیرتر است زیرا برای آن زاویه عادی C-S-C حدوداً 100° است. هتروسیکل‌های شش‌حلقه‌ای حاوی اکسیژن (تتراهیدروپیران)، نیتروژن (پیریدین) و گوگرد (تیان) همگی شبیه به شکل صندلی سیکلوهگزان هستند ولی طوری تغییر شکل می‌دهند که طول‌های پیوندی و زاویه‌های پیوندی مشخصه این هترواتم‌ها را در خود اسکان دهند. تاخوردگی این حلقه‌ها از سیکلوهگزان قدری بیشتر است. به دلیل طول‌های پیوندی کوتاه‌تر C-O، C-N، C-S و C-Br روی حلقه‌های تتراهیدروپیران و ۳،۱-دی‌اکسان نسبت به حلقه‌های سیکلوهگزان دارای

انرژی آزاد صورت‌بندی بیشتری هستند. طول‌های پیوندی کوتاه‌تر به برهمکنش دافعه‌ای قوی‌تر با هیدروژن‌های ۶،۴-محوری منجر می‌شود. در جدول ۳-۸، مقادیر $-\Delta G^\circ$ برای چند گروه آلکیل در تتراهیدروپیران، ۳،۱-دی‌اکسان و ۳،۱-دی‌تینان به همراه مقادیر $-\Delta G^\circ$ برای سیکلوهگزان داده شده است.

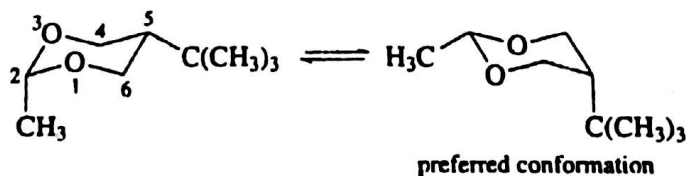


جدول ۳-۸ مقایسه مقادیر انرژی آزاد صورت‌بندی برای استخلاف‌های روی تتراهیدرو پیران، ۳،۱-دی‌اکسان و ۳،۱-دی‌تینان با مقادیر مربوط به سیکلوهگزان.

Group	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)					
	Cyclohexane	Tetrahydro- pyran ^a 2-Position	1,3-Dioxane ^b		1,3-Dithiane ^c	
			2-Position	5-Position	2-Position	5-Position
CH ₃ -	1.8	2.9	4.0	0.8	1.8	1.0
CH ₃ CH ₂ -	1.8		4.0	0.7	1.5	0.8
(CH ₃) ₂ CH-	2.1		4.2	1.0	1.5	0.8
(CH ₃) ₃ C-	> 4.5			1.4	> 2.7	
CH ₂ =CH-	1.7	2.3				
CH≡C-	0.5	0.3				

- a. E. L. Eliel, K. D. Hargrave, K. M. Pietrusiewicz, and M. Manoharan, *J. Am. Chem. Soc.* **104**:3635 (1982).
 b. E. L. Eliel and M. C. Knoeber, *J. Am. Chem. Soc.* **90**:3444 (1968); F. W. Nader and E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* **92**:3050 (1970).
 c. E. L. Eliel and R. O. Hutchins, *J. Am. Chem. Soc.* **91**:2703 (1969).

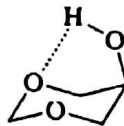
یک ویژگی مهم در حلقه‌های متروسیکلی، کاهش دافعه فضایی برای استخلاف‌های محوری است که از جایگزینی گروه متیلن در سیکلوهگزان با اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد نتیجه می‌شود. این اثر به سهولت در سیس-۲-متیل-۵-ت-بوتیل-۳،۱-دی‌اکسان قابل مشاهده است؛ در این نمونه، صورت‌بندی ارجح دارای گروه ۲-بوتیل محوری و گروه متیل استوایی است ۷۰٪. اکسیژن دوظرفیتی هیچ استخلافی ندارد، لذا برهمکنش ۳،۱-دومحوری که نامطلوب‌ترین برهمکنش برای استخلاف‌های محوری در سیکلوهگزان است، در این نمونه وجود ندارد. برهمکنش‌های دومحوری میان گروه متیل و هیدروژن‌های ۴-C و ۶-C بر هر گونه دافعه میان گروه ۲-بوتیل و جفت الکترون تنهای اکسیژن می‌چربد.



معلوم شده است که استخلاف‌های ۵-آلکیل در ۳،۱-دی‌اکسان نسبت به سیکلوهگزان ارجحیت کمتری برای گرفتن موقعیت استوایی از خود نشان می‌دهند. این کاهش ارجحیت از کاهش دافعه‌های وان‌دروالسی در جهت‌گیری محوری ناشی می‌شود زیرا هیدروژن‌ها وجود ندارد که نسبت به استخلاف ۵-آلکیل در حالت سین-محوری باشند. ولی استخلاف ۲-آلکیل ارجحیت بیشتری برای جهت‌گیری استوایی در ۳،۱-دی‌اکسان نسبت به سیکلوهگزان دارد زیرا کاهش طول پیوند (C-O نسبت به C-C) یک گروه ۲-آلکیل محوری را در

تماس بیشتر با هیدروژن‌های سین-محوری در C-4 و C-6 قرار می‌دهد که نتیجه آن افزایش دافعه وان‌دروالسی خواهد بود. به‌طور مشابه، استخلاف ۴-آلکیل محوری در ۳،۱-دی‌اکسان دچار دافعه وان‌دروالسی بزرگ با هیدروژن محوری در C-2 نسبت به سیکلوهگزان می‌شود. نکته کلی که باید درک کرد آن است که انرژی آزاد صورت‌بندی نه تنها تابعی از اندازه گروه بلکه تابعی از محیط مولکولی اطراف آن است.^{۷۱}

کاهش ارجحیت برای جهت‌گیری استوایی یک گروه ۵-آلکیل در ۳،۱-دی‌اکسان‌ها و ۳،۱-دی‌تیان‌ها از داده‌های جدول ۳-۸ مشهود است. همچنین جالب توجه است که افزایش ارجحیت برای جهت‌گیری استوایی یک گروه ۲-متیل در ۳،۱-دی‌اکسان با تبدیل حلقه به ۳،۱-دی‌تیان ناپدید می‌شود. انرژی‌های آزاد صورت‌بندی برای استخلاف‌های ۳،۱-دی‌آلکیل در ۳،۱-دی‌تیان به سیکلوهگزان شباهت بیشتری دارند (در واقع قدری کوچکترند) که این ناشی از طول بیشتر پیوند C-S در مقایسه با C-O است. اگر یک استخلاف قطبی داشته باشیم، برهمکنش‌های میان استخلاف و هترواتم روی حلقه می‌تواند عامل مهمی در تعیین وضعیت تعادل صورت‌بندی باشد. در برخی موارد، این برهمکنش‌ها صریح بوده به‌راحتی می‌توان آنها را ارزیابی کرد. برای مثال، در صورت‌بندی ارجح برای ۵-هیدروکسی-۳،۱-دی‌اکسان، گروه هیدروکسیل در موقعیت محوری قرار دارد.^{۷۲} این صورت‌بندی از آن رو مطلوب است که تشکیل پیوند هیدروژنی گروه هیدروکسیل با اکسیژن حلقه تنها هنگامی امکان‌پذیر است که گروه هیدروکسیل به حالت محوری بوده به‌عنوان عاملی پایدارکننده برای این صورت‌بندی عمل کند.



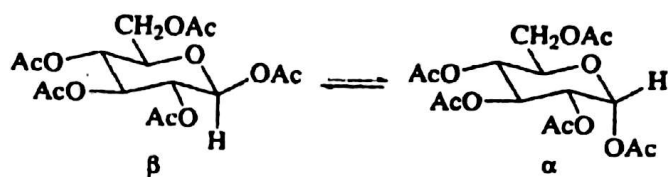
۳-۶ اثر آنومری

وجود هترواتم‌ها در حلقه می‌تواند باعث اثر فضالکترونی شود که به نوبه خود اثرات محسوسی بر صورت‌بندی و در نهایت واکنش‌پذیری دارند. مثال‌های فراوان در شیمی کربوهیدرات‌ها نشان می‌دهد که قندهای پیرانوزی با گروه‌های الکترون‌کشنده مثل هالوژن یا آلکوکسی در C-1 معمولاً در حالتی پایدارترند که استخلاف در موقعیت محوری باشد. این تمایل تنها به کربوهیدرات‌ها محدود نمی‌شود بلکه روی سیستم‌های حلقوی ساده‌تر مثل تتراهیدروپیران‌های ۲-استخلافی نیز مشاهده می‌شود. این پدیده به‌عنوان اثر آنومری شناخته می‌شود زیرا شامل استخلاف در موقعیت آنومری در حلقه‌های پیرانوزی کربوهیدرات‌ها می‌شود.^{۷۳} در طرح ۳-۱، فهرستی از چند ترکیب ارائه شده است که اثر آنومری از خود نشان می‌دهند. در این طرح همچنین توزیع تعادلی اندازه‌گیری شده برای آنها نیز داده شده است. در مدخل‌های اول تا سوم، تعادل‌هایی میان دیاسترومرها برقرارند در حالی که مدخل‌های چهارم تا ششم، اثر آنومری را در سیستم‌هایی با تحرک صورت‌بندی نشان می‌دهند. در تمامی موارد، ایزومرها پایدارتر در طرف راست نشان داده شده است.

بزرگی اثر آنومری به ماهیت استخلاف بستگی دارد و با افزایش ثابت‌های دی‌الکتریک حلال از شدت آن کاسته می‌شود.^{۷۴} اثر استخلاف را می‌توان با مقایسه دو مشتق استخلافی ۲-کلرو و ۲-متوکسی تتراهیدروپیران در مدخل‌های دوم و سوم مشاهده کرد. ترکیب ۲-کلرو ارجحیت بسیار بیشتری برای جهت‌گیری محوری نسبت به ترکیب ۲-متوکسی از خود نشان می‌دهد. در مدخل ۳ همچنین داده‌های مربوط به اثر قطبیت حلال فراهم آمده است؛ مشاهده شده است که ثابت تعادل در کربن تتراکلرید ($\epsilon=2.2$) از استونیتریل ($\epsilon=37.5$) بزرگتر است.

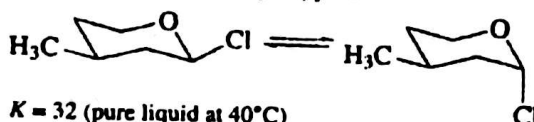
طرح ۱-۳ تعادل در ترکیباتی که اثر آنومری را از خود نشان می‌دهند.

1^a Glucose pentaacetate



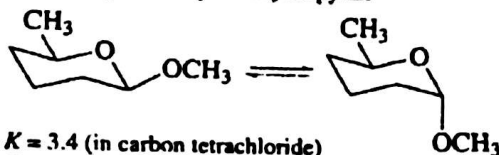
$K = 5$ (in 50% acetic acid; acetic anhydride, 0.1 M H_2SO_4 at 25°C)
 $\Delta H^\circ = -1.4$ kcal/mol

2^b 2-Chloro-4-methyltetrahydropyran



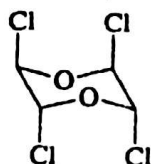
$K = 32$ (pure liquid at 40°C)

3^c 2-Methoxy-6-methyltetrahydropyran



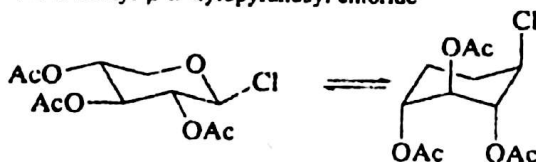
$K = 3.4$ (in carbon tetrachloride)
 $K = 1.8$ (in acetonitrile)

4^d *trans, cis, trans*-2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-dioxane



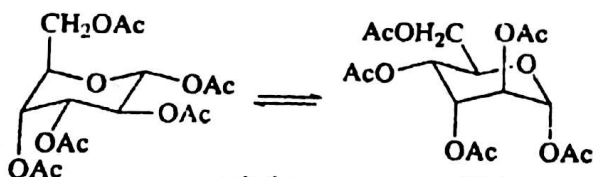
Equilibrium constant not known in solution; crystalline form has all chlorines axial.

5^e Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosyl chloride



The NMR spectrum in $CDCl_3$ indicates that the all-axial form is strongly favored. The equilibrium constant is not known.

6^f α -D-Altropyranose pentaacetate



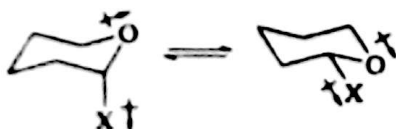
only form present at equilibrium by NMR analysis

- a. W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* 73:2659 (1951).
 b. C. B. Anderson and D. T. Sepp, *J. Org. Chem.* 32:607 (1967).
 c. E. L. Eliel and C. A. Giza, *J. Org. Chem.* 33:3754 (1968).
 d. E. W. M. Rutten, N. Nibbering, C. H. MacGillavry, and C. Romers, *Rec. Trav. Chim.* 87:888 (1968).
 e. C. V. Holland, D. Horton, and J. S. Jewell, *J. Org. Chem.* 32:1818 (1967).
 f. B. Coxon, *Carbohydr. Res.* 1:357 (1966).

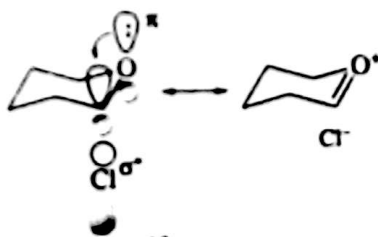
ترکیباتی که در آنها تعادل‌های صورت‌بندی، و نه پیکربندی، از اثر آنومری تأثیر می‌پذیرند، در مدخل‌های ۴ تا ۶ داده شده‌اند. با مطالعات پرتو X روی تک‌بلور ثابت شده است که همه اتم‌های کلر رانس، سیس، ترانس-۲،۳،۵،۶-تتراکلرو-۱،۴-دی‌اکسان، جایگاه‌های محوری را در بلور اشغال می‌کنند. هر یک

از اتم‌های کلر در این مولکول به یک کربن آنومری متصل است و در معرض اثر آنومری قرار دارد. مشاهده جالب دیگر آن است که همه استخلاف‌های تری-O-استیل-D- β -زایلویپیرانوزیل کلرید که در مدخل ۵ نشان داده شده است، در محلول جهت‌گیری محوری را اختیار می‌کند. در اینجا برای توجیه این صورت‌بندی به هیچ نیروی انباشتگی بلوری خاصی نمی‌توان روی آورد. اثر آنومری یک کلر برای راندن تعادل به سمتی که سه گروه استوکسی در موقعیت محوری قرار گیرند، کافی است.

چند عامل ساختاری به عنوان علل محتمل برای اثر آنومری در نظر گرفته شده است. در حیطه پیوند ظرفیتی، می‌توان تشخیص داد که میان پیوندهای قطبی در کربن آنومری در صورت‌بندی استوایی یک دافعه دو قطبی-دو قطبی وجود دارد. این دافعه دو قطبی-دو قطبی در صورت‌بندی محوری کاهش می‌یابد و این عامل احتمالاً در وابستگی اثر آنومری به حلال سهم دارد.



از دیدگاه اوربیتال مولکولی، اثر آنومری به عنوان نتیجه‌ای از برهمکنش میان الکترون‌های جفت تنهای روی اکسیژن پیران و اوربیتال σ^* مربوط به پیوند با استخلاف‌کننده کربن C-2 توصیف می‌شود.^{۷۵} هنگامی که پیوند C-X محوری باشد، برهمکنش میان یک اوربیتال اشغال شده نوع p روی اکسیژن (الکترون‌های جفت تنها) و اوربیتال ضد پیوندی σ^* از پیوند C-X امکان‌پذیر می‌شود. به این ترتیب، نامستقر شدن الکترون‌های جفت تنها میسر می‌شود و انتظار می‌رود پیوند C-O تقویت شود در حالی که به طول پیوند C-X افزوده و از قدرت آن کاسته می‌شود.



با مطالعاتی که روی بستگی جابه‌جایی شیمیایی $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲-متوکسی تتراهیدروپیران به دما انجام شده است، مقادیر ΔG° بین 0.5 تا 0.8 kcal/mol تعیین شده است که این تغییرات به نوع حلال مربوط می‌شود.^{۷۶} محاسبات MO نشان می‌دهد که گروه متوکسی محوری به اندازه 1.5 kcal/mol مطلوب‌تر است.^{۷۷} در مشتقات ۲-آلکوکسی تتراهیدروپیران، میان طول پیوند برون حلقه‌ای C-O و ماهیت استخلاف‌کننده اکسیژنی یک همبستگی وجود دارد. هر چه الکترون‌کشدگی گروه بیشتر باشد، طول پیوندی که با اکسیژن تشکیل می‌شود، بیشتر می‌شود. این نشانگر آن است که میزان اثر آنومری با ظرفیت الکترون‌پذیری اکسیژن برون حلقه‌ای افزایش می‌یابد.^{۷۸}

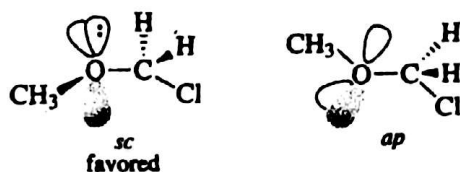


حد افزایش طول پیوند با ظرفیت الکترون‌پذیری OR موهومی می‌گردد

تعادل‌های صورت‌بندی محوری استوایی برای ۲-فلونور و ۲-کلرو تتراهیدروپیران در محاسبات MO متعدد

مورد پژوهش قرار گرفته‌اند که از جمله می‌توان به محاسبات انجام شده در سطوح $MP2/6-31G^*$ اشاره کرد. از محاسبات $MP2/6-31G^*$ به ترتیب مقادیر 3.47 و 2.84 kcal/mol برای انرژی به دست آمده است که تمایل به صورت‌بندی محوری را نشان می‌دهد.^{۷۹} اثرات حلال نیز به‌طور محاسباتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که در نتیجه آنها مشخصه شده است با افزایش قطبیت حلال، پایداری صورت‌بندی محوری رو به کاهش می‌گذارد.

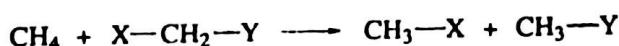
اثر آنومری در سیستم‌های غیرحلقوی نیز وجود دارد در آرایش هم‌سطح و ناهمسوی پیوند C-X با اوربیتال جفت‌الکترون تنهای هترواتم را امکان‌پذیر می‌سازد. اثرات آنومری در تعیین پیکربندی استال‌ها و α -آلکوکسی آمین‌ها و نیز α -هالواترها کاربرد دارند. محاسبات اوربیتال مولکولی ($4-31G$) اختلافی معادل 4 kcal/mol میان دو صورت‌بندی زیر برای متیل کلرید به دست می‌دهد.^{۸۰}



صورت‌بندی سین‌کلینال (*sc*) برای همپوشانی جفت غیرپیوندی اکسیژن با اوربیتال σ^* از پیوند C-Cl مناسب است. برای ارجحیت یافتن حالت هم‌سطح و ناهمسو لازم است یک اوربیتال غیرپیوندی با پیوند کربن و استخلاف الکترونگاتیو آرایش هم‌سطح و ناهمسو داشته باشد. به دلیل ماهیت الکترون‌دهندگی این برهمکنش، ترتیب افزایش آن به صورت $F < O < N$ برای اتم‌دهنده (D) و $N < O < F$ برای اتم پذیرنده (A) است.



با یک سری واکنش همسان‌نیرو،

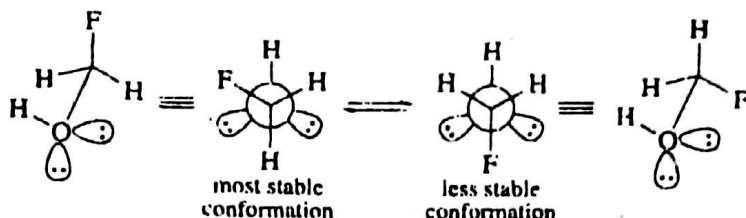


می‌توان اثر پایدارکنندگی را اندازه‌گیری کرد. نتایج با استفاده محاسبات MO در سطح $3-21G$ به دست آمده است.^{۸۱} محاسبات انجام شده برای یک واکنش همسان‌نیروی مرتبط در سطح $MP2/6-311G(d,f)$ مقادیری به مراتب پایین‌تر (داخل پرانتز) برای سه مشتق استخلافی دوقلو به دست داد.^{۸۲}

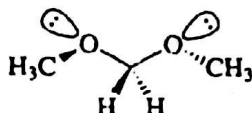
پایداری محاسبه شده برای اثر آنومری (kcal/mol)

X(donor)	Y(acceptor)		
	NH ₂	OH	F
NH ₂	10.6 (3.3)	12.7	17.6
OH		17.4 (9.0)	16.2
F			13.9 (4.5)

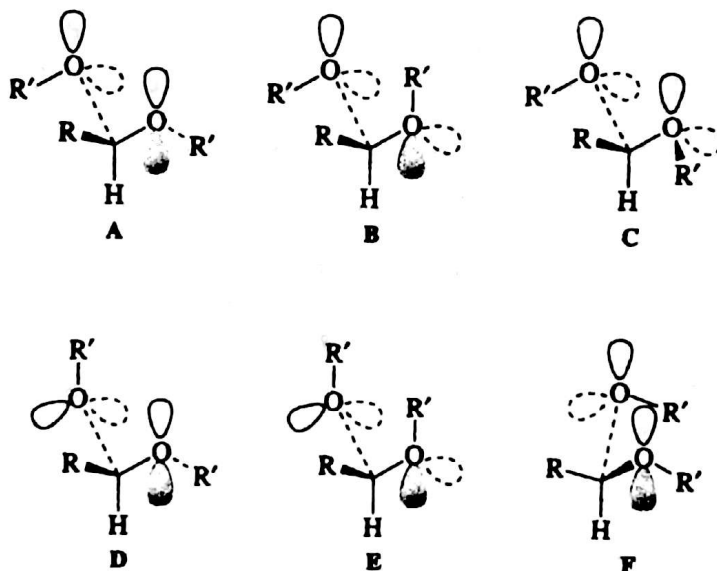
مورد فلونورمتانول نیز مثالی جالب است. سد بزرگی در مقابل چرخش هیدروژن هیدروکسیل نسبت به گروه فلونورومتیل وجود دارد و در جهت‌گیری ارجح، هیدروژن هیدروکسیل نسبت به فلونور در حالت گوش قرار دارد.^{۸۳} این صورت‌بندی 12.6 kcal/mol از صورت‌بندی فلونورآنتی نسبت به هیدروژن هیدروکسیل پایدارتر است.



ارجحیت برای آرایش گوش مثالی از اثر آنومری است. یک جفت تنهای اکسیژن در صورت بندی پایدار نسبت به فلونور در حالت گوش قرار دارد ولی در صورت بندی ناپایدار خیر. حتی مولکول هایی به سادگی دی متوکسی متان نیز شواهدی از اثر آنومری به دست می دهند. در صورت بندی ارجح برای دی متوکسی متان هر پیوند C-O با یک جفت تنها از اکسیژن مجاور همسو می شود.^{۸۴}

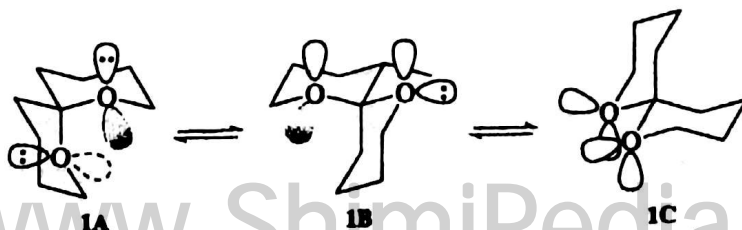


استال های غیر حلقوی ساده می توانند شش صورت بندی متمایز داشته باشند:



صورت بندی ارجح، D است زیرا تعداد روابط هم سطح و ناهمسو، میان جفت های تنهای غیر پیوندی و پیوندهای C-O را به حداکثر میزان می رساند در حالی که از دافعه های وان در والسی R'-R' در صورت بندی های E و F پرهیز می شود.

در سیستم های حلقوی مثل ۱، صورت بندی غالب دارای بیشترین اثر آنومری است. در مورد ۱، فقط صورت بندی ۱A است که شکل هندسی هم سطح و ناهمسو لازم برای هر دو اکسیژن را فراهم می آورد.^{۸۵} روابط هم سطح و ناهمسو با گنجانده شدن جفت های تنها در اوربیتال های اکسیژن نشان داده می شوند. البته اثرات دیگری از قبیل کشش پیچشی و دافعه ناپیوندی نیز در تعادل صورت بندی سهم دارند. معمولاً به پایداری ناشی از برهمکنش آنومری بهینه در یک استال مقدار 1.5kcal/mol نسبت داده می شود.



مثال دیگری از یک اثر فضالکترونی در آمین ها مشاهده می شود. آمین هایی که در آنها یک پیوند C-H دارای

جهت‌گیری هم‌سطح و ناهم‌سوی نسبت به جفت تنهای نیتروژن است، در فرکانس کششی پیوند C-H از خود جابجایی نشان می‌دهد که این به ضعیف شدن پیوند به اندازه حدوداً 0.4 kcal/mol مربوط می‌شود.^۸ این اثر، که اثر جفت تنهای ترانس خوانده می‌شود، از برهمکنش میان جفت تنها و اوربیتال ضد پیوندی σ^* در C-H ناشی می‌شود. اثرات مشابهی نیز در ترکیبات اکسیژن وجود دارد ولی این اثرات به دلیل الکترونگاتیوی بیشتر اکسیژن ضعیف‌ترند.

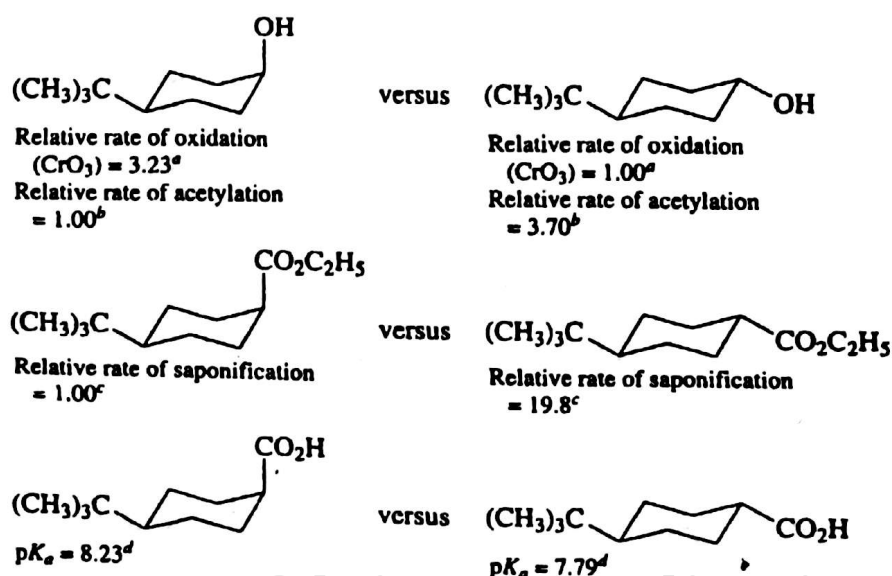
۷-۳ اثرات صورت‌بندی بر واکنش‌پذیری

اثرات صورت‌بندی بر واکنش‌پذیری به‌ویژه به‌طور کامل برای سیستم‌های سیکلوهگزانی مورد بررسی قرار گرفته است. اختلاف میان محیط محوری و استوایی یک گروه عاملی می‌تواند منجر به اختلاف چشمگیری در سرعت‌های واکنش‌پذیری شود. یکی از متداول‌ترین شیوه‌های مطالعه اثر جهت‌گیری بر واکنش‌پذیری، استفاده از *t*-بوتیل یا استخلاف‌های بزرگ دیگر در مکان مناسب است تا اطمینان حاصل گردد که گروه واکنش‌دهنده به‌شدت در موقعیت استوایی یا محوری قرار دارد. از سیستم ترانس-دکالین که از نظر صورت‌بندی صلب است، می‌توان برای ارزیابی اختلاف واکنش‌پذیری میان گروه‌های عاملی در موقعیت‌های محوری در مقابل استوایی استفاده کرد.



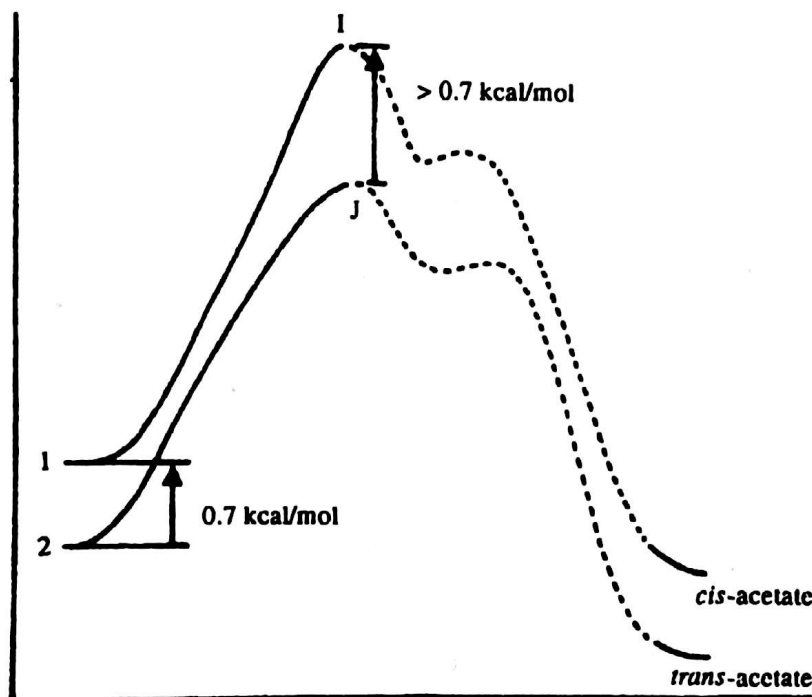
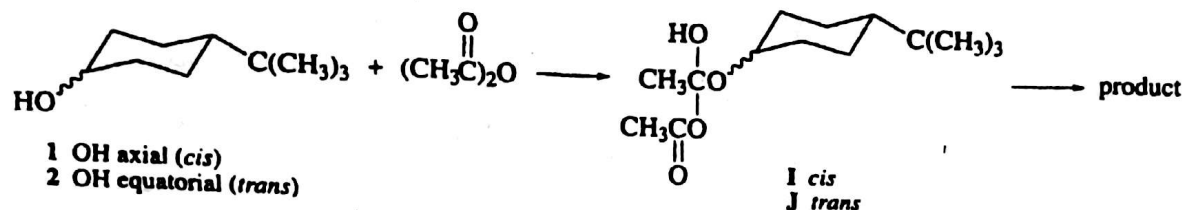
در طرح ۲-۳ داده‌هایی ارائه شده است که اختلاف واکنش‌پذیری میان گروه‌های واقع در موقعیت‌های محوری و استوایی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که یک گروه می‌تواند در موقعیت محور در مقایسه با موقعیت استوایی متناظر با آن واکنش‌پذیری کمتر یا بیشتر داشته باشد.

طرح ۲-۳ اثرات جهت‌گیری گروه عاملی بر سرعت‌ها و تعادل‌ها



a. E. L. Eliel, S. H. Schroeter, T. J. Brett, F. J. Biros, and J.-C. Richer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**:3327 (1966).
 b. E. L. Eliel and F. J. Biros, *J. Am. Chem. Soc.* **88**:3334 (1966).
 c. E. L. Eliel, H. Haubenstock, and R. V. Acharya, *J. Am. Chem. Soc.* **83**:2351 (1961).
 d. R. D. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **81**:5806 (1959).

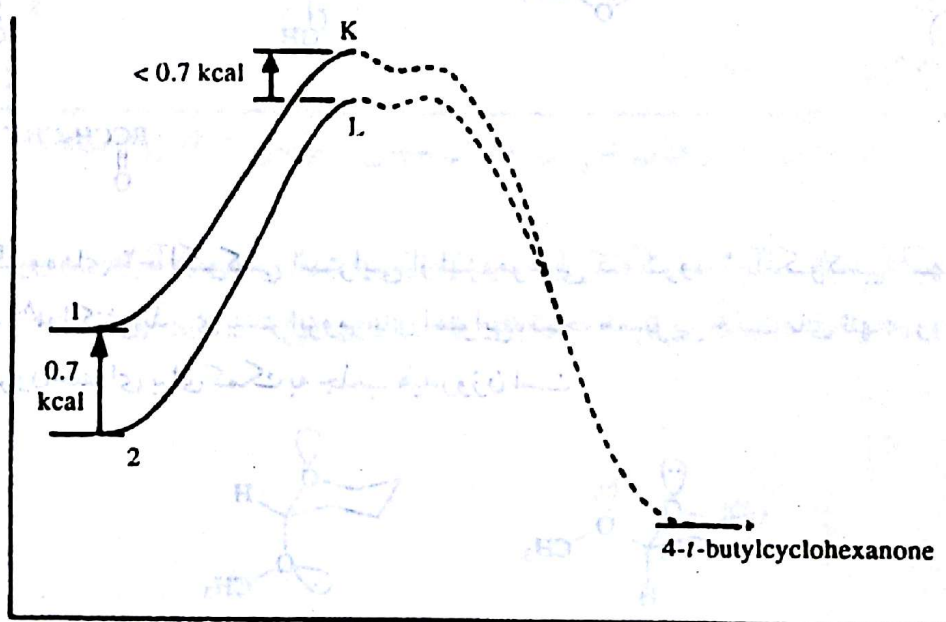
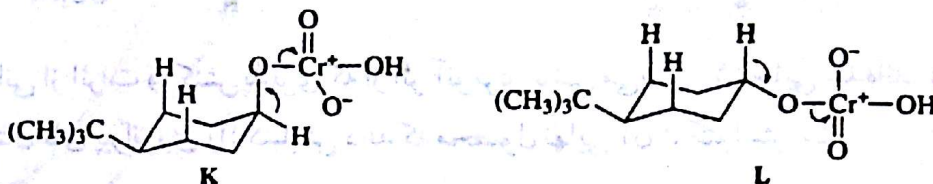
اثر صورت‌بندی بر واکنش‌پذیری ارتباط نزدیکی با جزئیات مکانیزم واکنش دارد. در مثال‌های طرح ۲-۳ شیوه‌های تأثیرگذاری جهت‌گیری استخلاف بر واکنش‌پذیر نشان داده شده است. نشان داده شده است که اکسایشین سبیس -۴-۲- بوتیل‌سیکلو‌هگزانول از اکسایش ایزومر ترانس سریع‌تر صورت می‌پذیرد ولی سرعت اسیل‌دار شدن، ترتیبی معکوس دارد. نخست به استیل‌دار شدن می‌پردازیم. سرعت این واکنش به انرژی فعال‌سازی مرحله تعیین‌کننده سرعت بستگی دارد. این مرحله برای استیل‌دار شدن شامل حمله نولکتوفیلی توسط گروه هیدروکسی به گروه کربونیل استیک انیدرید و تشکیل واسطه‌های چهاروجهی I و J می‌شود. نمودار انرژی کیفی این واکنش در شکل ۳-۸ داده شده است.



شکل ۳-۸ نمودار انرژی تقریبی برای استیل‌دار شدن سبیس- و ترانس-۴-۲-بوتیل‌سیکلو‌هگزانول.

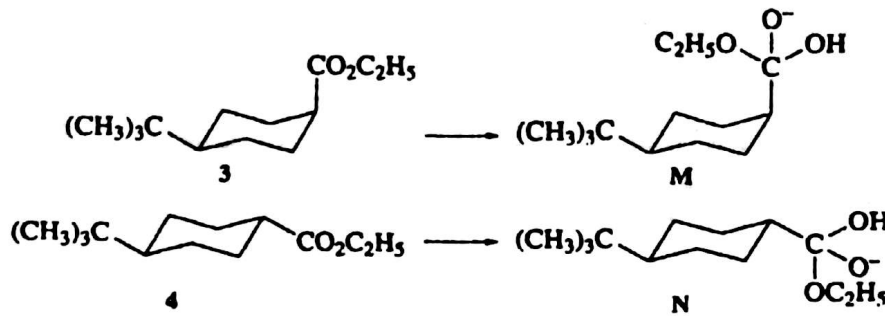
از آنجا که گروه هیدروکسیل آن یک موقعیت استوایی را اشغال می‌کند، ایزومر ترانس ترکیب ۲ به اندازه ΔG° از ایزومر سبیس ترکیب ۱ برای گروه هیدروکسیل پایدارتر است. می‌توان فرض کرد که حالت گذار برای مرحله تعیین‌کننده هیدروکسیل پایدارتر است. می‌توان فرض کرد که حالت گذار برای مرحله تعیین‌کننده سرعت به واسطه‌های چهاروجهی I و J شباهت دارد. از آنجا که گروه استخلاف با متصل شدن واکنش‌گر گروه هیدروکسیل بزرگ‌تر شده است، مقدار ΔG° برای استخلاف در حالت گذار باید از ΔG° گروه هیدروکسی بزرگ‌تر باشد (0.7 kcal/mol). با توجه به این اطلاعات، می‌توان پیش‌بینی کرد که ۱ آهسته‌تر از ۲ استیل‌دار می‌شود زیرا انرژی آزاد فعال‌سازی بزرگ‌تری لازم خواهد بود. این در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در طرح ۲-۳ می‌بینید، این پیش‌بینی درست است.

پژوهش‌های گسترده نشان داده است که سیکلو هگزانول‌های محوری نسبت به اکسایش با کرومیک اسید از الکل‌های استوایی واکنش پذیرند.^{۸۷} مبنای این اثر را می‌توان با تحلیل انرژی آزاد فعال‌سازی این واکنش‌ها درک کرد. شواهد موجود حاکی از آن است که مرحله تعیین‌کننده سرعت، شکسته شدن واسطه استری کرومات است. حالت گذار شامل گسستگی جزئی پیوند C-H و به موازات آن، ازدست‌رفتن کروم می‌شود. نمودار انرژی تقریبی در شکل ۹-۳ داده شده است.

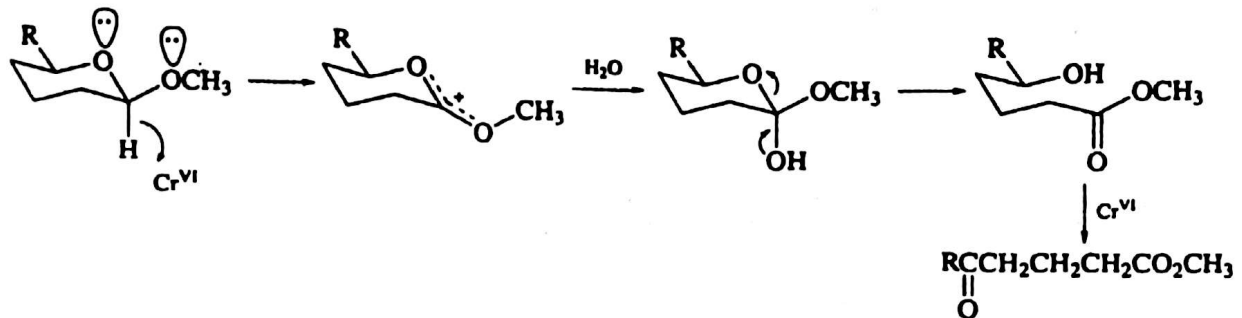


شکل ۹-۳ نمودار انرژی تقریبی برای اکسایش سیس- و ترانس-۴-ت-بوتیل سیکلو هگزانول.

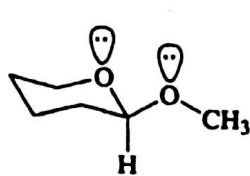
برهمکنش‌های دومحوری (که بخش اعظم انرژی آزاد صورت‌بندی گروه هیدروکسیل از آنها ناشی می‌شود) در حالت گذار با پیشرفت به سمت هیبریداسیون روی اتم کربنی که دستخوش آسایش می‌شود، تخفیف می‌یابند. از آنجا که استخلاف با پیشرفت واکنش کوچکتر می‌شود، اختلاف انرژی میان حالت‌های گذار از اختلاف انرژی میان خود واکنش دهنده‌ها کمتر می‌شود. به بیان دیگر، برهمکنش‌های ۱، ۳-دومحوری در مرحله تعیین‌کننده سرعت تخفیف می‌یابند. تحت چنین شرایطی، ایزومر سیس که پرانرژی‌تر است، در میان دو الکل واکنش پذیرتر است. تحلیل مشابهی روی هیدرولیز استرهای ۳ و ۴ امکان‌پذیر است. در جدول ۳-۶ مشاهده می‌شود که انرژی آزاد صورت‌بندی گروه کربواتوکسی برابر با 1.2 kcal/mol است. ایزومر سیس به همین اندازه از ایزومر ترانس انرژی بیشتری دارد. حالت‌های گذار به M و N شباهت دارند. گروه استخلاف از sp^2 به sp^3 تغییر هیبرید می‌دهد و با رسیدن به حالت گذار، اندازه آن بزرگ می‌شود. در نتیجه، اختلاف انرژی میان M و N باید بیش از 1.2 kcal/mol باشد. همان‌طور که از بررسی نمودار تقریبی انرژی در شکل ۳-۱۰ می‌توان نتیجه گرفت، ایزومر ترانس با گروه کربواتوکسی استوایی به‌طور چشمگیر سریع‌تر از ایزومر سیس هیدرولیز می‌شود.



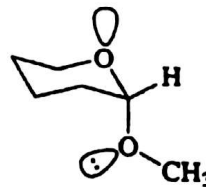
مثال‌های فراوانی از اثرات واکنش‌پذیری که از اثر آنومری ناشی می‌شود، شناسایی شده‌اند. برای مثال، CrO_3 می‌تواند برخی استال‌های پیرانوزی را اکسایش دهد که محصول نهایی آن δ -کتواسترست.



ایزومرهایی با گروه‌های ۲-آلکوکسی استوایی از ایزومرهایی که گروه ۲-آلکوکسی آنها محوری است، واکنش‌پذیرترند.^{۸۸} واکنش‌پذیری بیشتر ایزومرهای استوایی، نتیجه همسویی جفت‌های تنهای روی هر دو اکسیژن درون حلقه‌ای و برون حلقه‌ای برای کمک به جذب هیدروژن است.



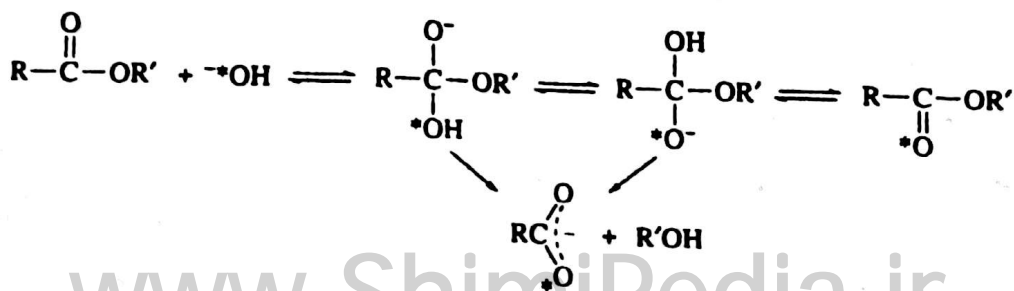
دو اوربیتال جفت تنها در آرایش هم‌سطح و نامسو

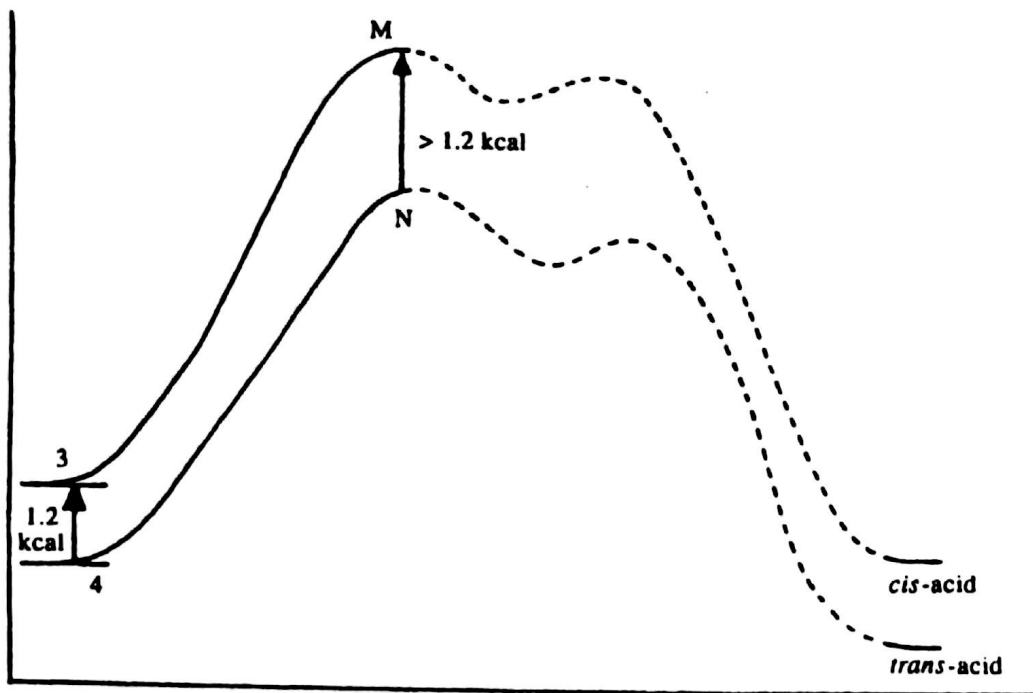


فقط یک اوربیتال جفت تنها در آرایش هم‌سطح و نامسو

واکنش‌گرهای دیگری که استال‌ها را اکسایش می‌دهند مثل ازون و N -برموسوکسین ایمید، روند مشابهی را برای واکنش‌پذیری نشان می‌دهند.^{۸۹}

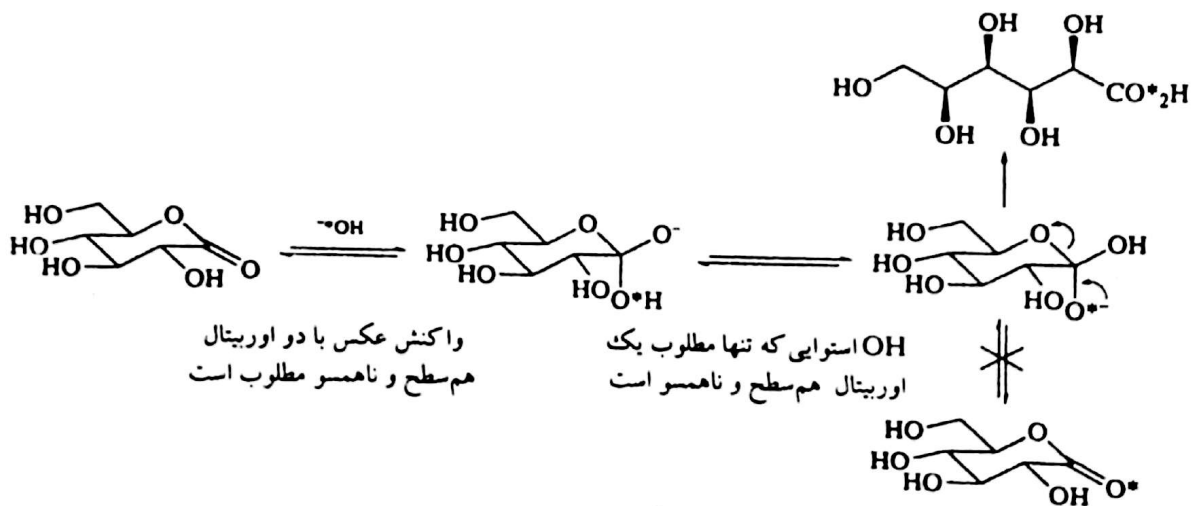
مثال دیگر، عدم تبادل اکسیژن با حلال در هیدرولیز گلوکونولاکتون است. استرهای غیرحلقوی ساده معمولاً در سرعتی رقابتی با هیدرولیز دستخوش تبادل ایزوتوپی می‌شوند. این واکنش از طریق واسطه افزایشی چهار وجهی رخ می‌دهد.





شکل ۳-۱۰ نموداری انرژی تقریبی برای صابونی شدن اتیل استرهای سیس- و ترانس-۴-۱-بوتیل سیکلوهگزان کربوکسیلیک اسید.









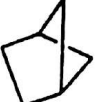




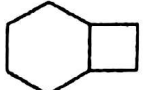
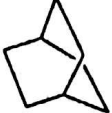
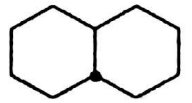
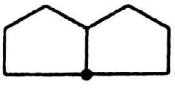
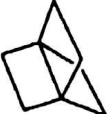
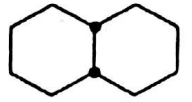
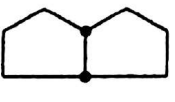



گلوکوناتون هیچ تبدلی نشان نمی‌دهد.^{۹۰} دلیل آن است که واسطه چهاروجهی به طریقه‌ای فضاگزين تشکیل و شکسته می‌شود. گرچه تبادل پروتون می‌تواند در واسطه چهاروجهی رخ دهد، اثر آنومری به حذف ترجیحی اکسیژن محوری می‌انجامد.



۳-۸ کشش زاویه‌ای و اثر آن بر واکنش‌پذیری

عامل مهم دیگر در واکنش‌پذیری، کشش زاویه‌ای است. کشش زاویه‌ای نتیجه انحراف زوایای پیوندی است و باعث بالارفتن محتوای انرژی مولکول می‌شود.^{۹۱} در جدول برخی داده‌های مربوط به کشش زاویه‌ای کل برای تعدادی از هیدروکربن‌های حلقوی، دو حلقه‌ای و سه حلقه‌ای داده شده است. حلقه‌های شش‌عضوی تقریباً عاری از کشش زاویه‌ای هستند در حالی که انرژی کشش در حلقه‌های کوچکتر از 6-7 kcal/mol برای سیکلوپنتان تا تقریباً 30 kcal/mol برای سیکلوپروپان افزایش می‌یابد. در ساختارهای پیچیده‌تر، کشش کل با انحراف بیشتر شکل هندسی از زوایای پیوندی بهینه فزونی می‌گیرد.

جدول ۳-۹ انرژی‌های کشش در برخی ترکیبات حلقوی (kcal/mol).

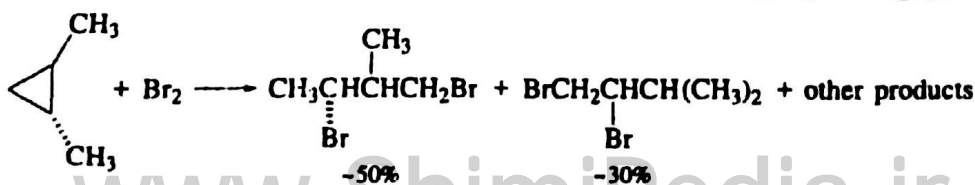
	27.5		63.2		68
	55.2		63.9		98
	26.5		54.9		37
	6.2		31.0		104
	0.0		25.6		7.4
	-1.9		15.8		89
	1.2		9.4		67 ^c
	154.7		96 ^b		

a. Data from K. B. Wiberg, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 25:312 (1986).

b. D. S. Kabakoff, J.-C. G. Bünzli, J. F. M. Oth, W. B. Mammou, and J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 97:1510 (1975).

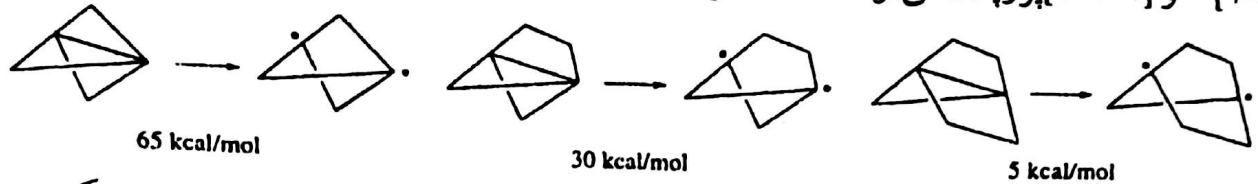
c. K. B. Wiberg, H. A. Connon, and W. E. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* 101:6970 (1979).

به دلیل افزایش انرژی حالت پایه ناشی از کشش زاویه‌ای، واکنش‌هایی که به گشوده شدن حلقه ترکیبات تحت کشش منجر می‌شوند، غالباً از واکنش‌های مشابه در سیستم‌هایی که تحت کشش نیستند، آسان‌تر پیش می‌روند. علاوه بر این، کشش حلقه باعث تغییرات کیفی در ماهیت پیوندها (هیبریداسیون) می‌شود و این تغییرات می‌تواند واکنش‌پذیری را افزایش دهند.^{۹۲} برای مثال، در حالی که هیدروکربن‌های اشباع‌شده عادی در مقابل برم در تاریکی واکنش ناپذیرند، سیکلو پروپان به سرعت وارد واکنش‌هایی می‌شود که محصولات بازحلقه می‌دهند.^{۹۳} محصولات این واکنش‌ها از گشایش حلقه، تشکیل کربوکاتیون و سپس جذب یون برومید، پدید می‌آیند. دو محصول دیگر، از نوآرایی واسطه کاتیونی تشکیل می‌شود.

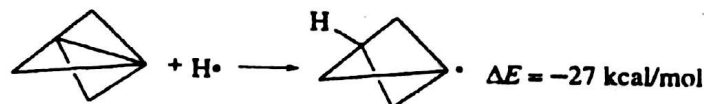


مطالعات سینتیکی و ساختار محصول واکنش استیک اسید با سیکلو پروپان‌ها و ترکیبات دو حلقه‌ای شامل حلقه‌های سه‌عضوی نشان داده است که پس از پروتون‌دار شدن حلقه سیکلو پروپان، افزایش نولکتوفیل در پراستخلاف‌ترین

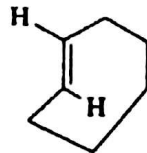
نشان می‌دهد که این ترکیب بسیار آهسته‌تر از [۲-۲-۱] پروپیلان تجزیه می‌شود. برای درک این وضعیت، باید دانست که یک عامل اصلی در تعیین پایداری، قدرت پیوند مرکزی در برابر گسستگی هومولیتیک است که مسیری برای تجزیه مولکول فراهم می‌آورد. این انرژی قویاً از اختلاف میان انرژی کششی و اکشن دهنده و انرژی کششی دی‌رادیکال‌ها تأثیر می‌پذیرد. این اثر را در برآورد انرژی لازم برای شکستن پیوند مرکزی در [۱-۱-۱]، [۲-۱-۱] و [۲-۲-۲] پروپیلان می‌توان مشاهده کرد.^{۱۰۱}



هرچه کشش رها شده در اثر گسستگی پیوند بیشتر باشد، مولکول واکنش پذیرتر است. افزایش چشمگیر پایداری [۱-۱-۱] پروپیلان از این واقعیت ناشی می‌شود که در مرحله تشکیل دی‌رادیکال به اندازه پروپیلان‌های دیگر کشش رها نمی‌شود زیرا دی‌رادیکال تشکیل شده خود تا حد زیادی تحت کشش است. جلوه دیگری از رها شدن مقدار انرژی نسبتاً کمی که از شکسته شدن پیوند مرکزی ناشی می‌شود، در محاسبات MP4/6-31G* روی واکنش عکس یعنی حلقه‌بندی قابل مشاهده است.^{۱۰۲}



آلکن‌های حلقوی در صورتی که شکل هندسی مولکول اجازه ندهد همه کربن‌ها، sp^2 در یک صفحه قرار گیرند، کشش زیادی از خود نشان می‌دهند. *E*-سیکلوپنتن این وضعیت قابل مشاهده است.

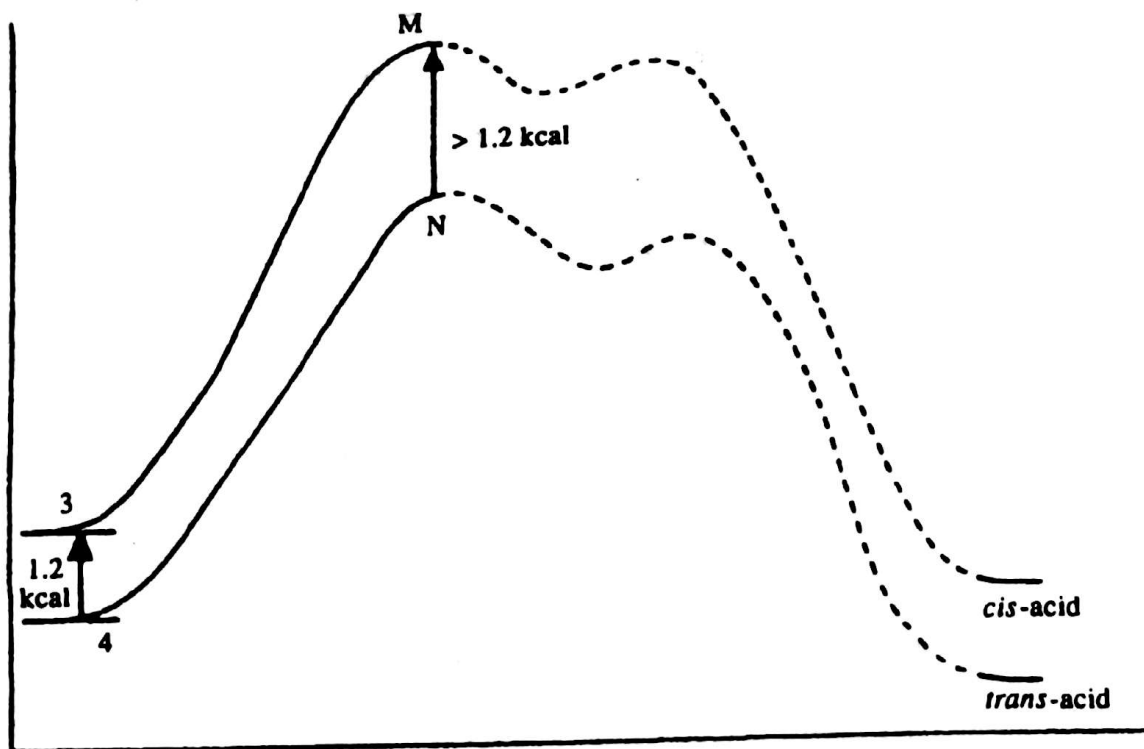


این مولکول که تنها پنج گروه متیلن برای تشکیل پل میان دو اتم پیوند دوگانه در حالت ترانس دارد، به شدت تحت فشار بوده بسیار واکنش پذیر است. جداسازی *E*-سیکلوپنتن امکان پذیر نشده است ولی از طریق آزمایش تله‌گذاری، شواهدی برای تشکیل آن به دست آمده است.^{۱۰۳} این آلکن در حضور واکنش‌گری که انتظار می‌رود به سرعت با آن واکنش دهد تولید می‌شود - که در این مورد، دی‌ان دیلز-آلدر بسیار واکنش پذیر ۲،۵-دی‌متیل-۳،۴-ایزوبنزوفوران است. محصول افزایشی جداسازی شده همان ساختار و شیمی فضایی پیش‌بینی شده برای محصول افزایشی حاصل از *E*-سیکلوپنتن را داراست. طول عمر *E*-سیکلوپنتن پس از ایجاد آن با تبدیل آن به ایزومر سپس از طریق واکنش نوری تعیین شده است. انرژی فعال‌سازی برای ایزومری شدن به *Z*-سیکلوپنتن حدوداً برابر با 17 kcal/mol است. طول عمر آن در پنتان در 0°C، حدود چند دقیقه است.^{۱۰۴}

گرچه *E*-سیکلوپنتن به عنوان واسطه‌ای واکنش پذیر پذیرفته شده است، وجود آن به طور مستقیم مشاهده نشده است. با محاسبات MO در سطح 6-31G* پیش‌بینی می‌شود که این ایزومر به اندازه 56 kcal/mol از ایزومر *Z* ناپایدارتر است و سد انرژی در مقابل تبدیل به ایزومر دیگر حدود 15 kcal/mol است.^{۱۰۵}

E-سیکلوکتن نیز به طور چشمگیری تحت کشش است ولی این کشش به مراتب از *E*-سیکلوپنتن کمتر است. پایداری ایزومرهای *E* هردو ترکیب سیکلونون و سیکلودسن نسبت به ایزومرهای *Z* کمتر است. ولی برای سیکلوآن‌دسن و سیکلودودسن، ایزومرهای *E* هستند که پایدارترند.^{۱۰۶} در جدول ۳-۱۰، داده‌های مربوط به پایداری نسبی سیکلوآلکن‌های C₇ تا C₁₂ داده شده است.

جدول ۳-۱۰ پایداری نسبی *Z*- و *E*-سیکلوآلکن‌ها.

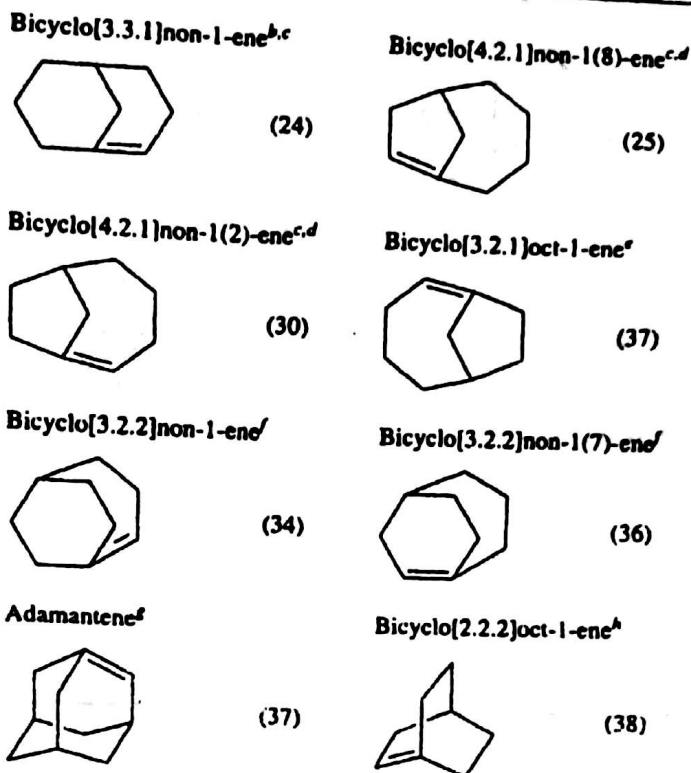


شکل هندسی ترکیبات دو حلقه‌ای نیز می‌تواند باعث انحراف پیوند آلکنی از حالت مسطح شود. یک مثال از این دست، بی‌سیکلو [۲-۲-۱] هپت-۱-ان است:



کوشش‌های به‌عمل‌آمده برای ساخت مدلی از این مولکول نشان می‌دهد که شکل هندسی سیستم دو حلقه‌ای قادر به اسکان دادن دو کربن sp^2 مسطح نیست. به دلیل کشش موجود، این مولکول حداکثر می‌تواند به حالت گذار وجود داشته باشد^{۱۰۷}. نبود یک چنین پیوندهای دوگانه سرپل مدت‌ها قبل به عنوان قاعده برت^x فرمول‌بندی شد. با مشخص شدن اساس ساختاری برای قاعده برت، معلوم شد که این ممنوعیت در برابر پیوندهای دوگانه سرپل، نمی‌تواند مطلق باشد^{۱۰۸}. هنگامی که پل‌های سیستم دو حلقه‌ای به قدر کافی بلند باشند تا امکان مسطح شدن پیوند دوگانه فراهم گردد، آلکن‌های سرپل امکان وجود خواهند یافت. پیشنهاد شده است که حد آلکن‌های سرپل ناپایدار ولی قابل جداسازی هنگامی فرامی‌رسد که بزرگترین حلقه حاوی پیوند دوگانه حداقل هشت عضوی باشد. انتظار می‌رود آلکن‌های سرپلی، که در آنها بزرگترین حلقه دارای هفت عضو است، عمر بسیار کوتاهی داشته باشند^{۱۰۹}. این فرضیات بعداً با توسعه سنتز موفقیت‌آمیز آلکن‌های سرپل مثل موارد نشان داده شده در طرح ۳-۳ مورد آزمون و تأیید قرار گرفتند. پیوندهای دوگانه تحت کشش در این مولکول‌ها به طرز استثنایی واکنش‌پذیر بوده دستخوش انواع واکنش‌های افزایشی می‌شوند. کشش کل در آلکن‌های سرپل را می‌توان به کمک روش‌های مکانیک مولکولی محاسبه کرد. برخی انرژی‌های کشش محاسبه شده در طرح ۳-۳ داده شده‌اند^{۱۱۰}. انرژی کشش کل را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد که بخشی از آن از پیچش پیوند دوگانه کربن-کربن ناشی می‌شود. این کشش را با اطمینان می‌توان برای پیش‌بینی پایداری آلکن‌های سرپل به کار برد^{۱۱۱}.

طرح ۳-۳ آلکن‌های سریل

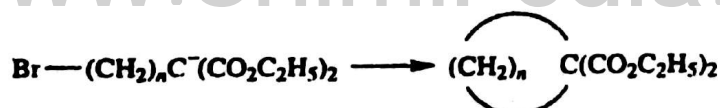


- a. Strain energies calculated by molecular mechanics (Ref. 111) are given in parentheses in kcal/mol.
- b. J. R. Wiseman and W. A. Pletcher, *J. Am. Chem. Soc.* 92:956 (1970); J. A. Marshall and H. Faubl, *J. Am. Chem. Soc.* 89:5965 (1967); M. Kim and J. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* 99:1172 (1977).
- c. K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta* 60:81 (1977).
- d. J. R. Wiseman, H.-F. Chan, and C. J. Ahola, *J. Am. Chem. Soc.* 91:2812 (1969).
- e. W. G. Dauben and J. D. Robbins, *Tetrahedron Lett.* 1975:151.
- f. Transitory existence only; J. R. Wiseman and J. A. Chong, *J. Am. Chem. Soc.* 91:7775 (1969).
- g. Transitory existence only; A. H. Alberts, J. Strating, and H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1973:3047; J. E. Gano and L. Eizenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 95:972 (1973); D. J. Martella, M. Jones, Jr., and P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 100:2896 (1978); R. T. Conlin, R. D. Miller, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 101:7637 (1979).
- h. A. D. Wolf and M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 95:8209 (1973); H. H. Grootveld, C. Blomberg, and F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1073:542.

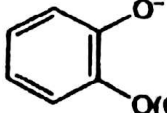
۳-۹ روابط میان اندازه حلقه و سرعت حلقه‌بندی

مثال‌های بسیاری از واکنش‌های درون مولکولی منجر به حلقه‌بندی وجود دارند که به برقراری همبستگی میان سرعت واکنش و اندازه حلقه تشکیل شده کمک کرده‌اند.^{۱۱۲} گرچه انواع مختلف واکنش‌ها، اختلاف‌های کمی بزرگی با یکدیگر نشان می‌دهند و استتاهایی نیز وجود دارد، ترتیب $10 > 8 > 7 > 6 > 5$ راهنمایی تقریبی از واکنش‌پذیری نسبی بسیاری از سیستم‌ها به شمار می‌رود. برخی داده‌های کمی مربوط به واکنش‌های متداول شامل جایگزینی یا مشارکت هسته‌دوستی طرح ۳-۴ ارائه شده است.

در جدول ۳-۱۱، داده‌های سرعت حلقه‌بندی برای یک سری آنیون‌های دی‌اتیل (ω -برموآلکیل) مالونات برای حلقه‌های ۴ تا ۱۳ عضوی، ۱۷ عضوی و ۲۱ عضوی ارائه شده است. سرعت‌ها از مقدار بیشینه $6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ برای حلقه پنج‌عضوی تا $2.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ برای حلقه ۱۱ عضوی در تغییر است.^{۱۱۳}



طرح ۳-۴ سرعت نسبی حلقه‌بندی به‌عنوان تابعی از اندازه حلقه

Reaction	Ring size =	Relative rate					
		3	4	5	6	7	8
1. ^a $\text{Br}(\text{CH}_2)_x\text{CO}_2^-$ \longrightarrow lactone		8.3×10^{-4}	0.31	90	1	0.0052	6×10^{-5}
2. ^b $\text{Br}(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ \longrightarrow cyclic amine		0.07	0.001	100	1	0.002	—
3. ^c $\text{PhC}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$ \longrightarrow nucleophilic participation in solvolysis		—	0.37	36	1	0.13	—
4. ^d  \longrightarrow cyclic ether formation		—	—	—	1	0.01	4×10^{-4}
5. ^e $\text{ArSO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$ \longrightarrow cyclization		17	33	—	1	—	—

- a. C. Galli, G. Illuminati, L. Mandolini, and P. Tamborra, *J. Am. Chem. Soc.* 99:2591 (1977); L. Mandolini, *J. Am. Chem. Soc.* 100:550 (1978).
 b. D. F. DeTar and W. Brooks, Jr., *J. Org. Chem.* 43:2245 (1978); D. F. DeTar and N. P. Luthra, *J. Am. Chem. Soc.* 102:4505 (1980).
 c. D. J. Pasto and M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.* 87:1515 (1965).
 d. G. Illuminati, L. Mandolini, and B. Masci, *J. Am. Chem. Soc.* 96:1422 (1974).
 e. R. Bird, A. C. Knipe, and C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1973:1215.

در شکل ۳-۱۱، واکنش‌پذیری نسبی به‌صورت تابعی از اندازه حلقه برای دو واکنش جابجایی درون‌مولکولی دیگر یعنی تبدیل ω -برموآلکان‌کربوکسیلات‌ها به لاکتون‌ها و تشکیل اترها از ω -بروموآلکیل مونواترها، ۲-دی‌هیدروکسی‌بنزن نشان داده شده است.

تقسیم انرژی فعال‌سازی واکنش‌های حلقه‌بندی متداول معمولاً ویژگی‌های سازگاری را پدیدار می‌کند. ΔH^\ddagger برای تشکیل حلقه‌های سه و چهارعضوی معمولاً از ΔH^\ddagger برای حلقه‌های پنج و شش‌عضوی بالاتر است در حالی که ΔS^\ddagger برای حلقه‌های سه‌عضوی کمترین مقدار منفی را دارد و بزرگی آن با مقدار مربوط به حلقه‌های چهار، پنج و شش‌عضوی قابل مقایسه است که از آن به‌بعد، با افزایش اندازه حلقه به بیش از هفت، منفی‌تر می‌شود. جمله ΔH^\ddagger کشتی را منعکس می‌کند که در اثر بسته شدن حلقه‌های سه‌عضوی توسعه می‌یابد در حالی که آنتروپی منفی بزرگ مربوط به حلقه‌های هشت‌عضوی و حلقه‌های بزرگتر، حاکی از آن است که احتمال نسبی برای جهت‌گیری مولکولی لازم کاهش می‌یابد.

ویژگی‌های ساختاری متغیر و فردی بیشتری براین رابطه وسیع میان آنتالپی و آنتروپی مستولی هستند که از آن جمله می‌توان به تغییرات حلال‌پوشی و اثر انشعاب روی زنجیره میانی اشاره کرد. ولی از همه مهمتر قیدهای هندسی (فضالکترونی) روی حالت‌گذار واکنش حلقه‌بندی است. نزدیک شدن از جهتی خاص ارجح است که به نوع واکنش مورد نظر بستگی دارد در حالی که سرعت نسبی حلقه‌بندی به‌عنوان تابعی از اندازه حلقه برای واکنش‌های نشان داده شده در طرح ۳-۴ (که همگی، واکنش‌های جایگزینی نولکتوفیلی درون‌مولکولی هستند) نشان دهنده روند کلی $8 > 7 > 3 > 6 > 5$ هستند، واکنش‌هایی که از مکانیزم‌های دیگر پیروی می‌کنند، ممکن است رابطه‌ای متفاوت از خود نشان دهند.

برای یافتن همبستگی میان سهولت حلقه‌بندی با الزامات فضالکترونی حالت‌گذار تلاشی سیستماتیک توسط بالدوین و همکاران صورت پذیرفته است. آنها حلقه‌بندی را براساس سه عامل طبقه‌بندی کرده‌اند: (الف) اندازه حلقه، (ب) هیبرید کربن در جایگاه واکنش و (پ) رابطه پیوند واکنش دهنده با حلقه در حال تشکیل (درون حلقه یا

برون حلقه بودن). انواع معین از حلقه‌بندی، مطلوب شناخته شده‌اند در حالی که عده‌ای دیگر به دلایل فضالکترونی نامطلوب هستند. خلاصه‌ای از این روابط در جدول ۳-۱۲ داده شده است.

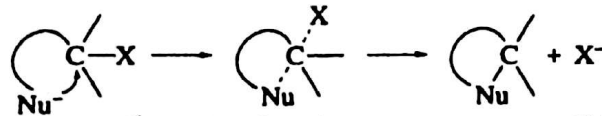
جدول ۳-۱۲ طبقه‌بندی انواع حلقه‌بندی.

Ring size	Exocyclic bonds			Endocyclic bonds ^b	
	<i>sp</i> (dig)	<i>sp</i> ² (trig)	<i>sp</i> ³ (tet)	<i>sp</i> (dig)	<i>sp</i> ² (trig)
3	unfav	fav	fav	fav	unfav
4	unfav	fav	fav	fav	unfav
5	fav	fav	fav	fav	unfav
6	fav	fav	fav	fav	fav
7	fav	fav	fav	fav	fav

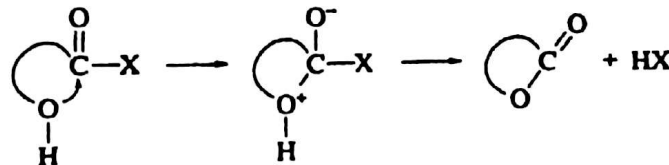
a. J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976:734.

b. The category *endo-tet* also exists but is somewhat rare and is not discussed here.

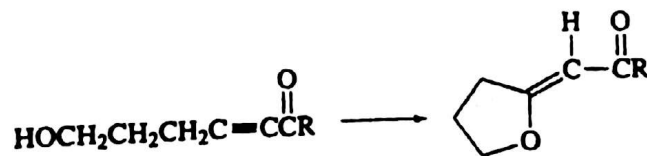
این طبقه‌بندی را با چند مثال می‌توان نشان داد. همه جایگزینی‌های هسته‌دوستی نشان داده شده در طرح ۳-۴ در طبقه *tet*-گرو جای می‌گیرند. اتم واکنش‌دهنده دارای هیبرید sp^3 است ($tet =$ چهاروجهی) و پیوند واکنش‌دهنده یعنی پیوندی که گروه ترک‌کننده با مولکول دارد، نسبت به حلقه در حال تشکیل در موقعیت *گرو* است:



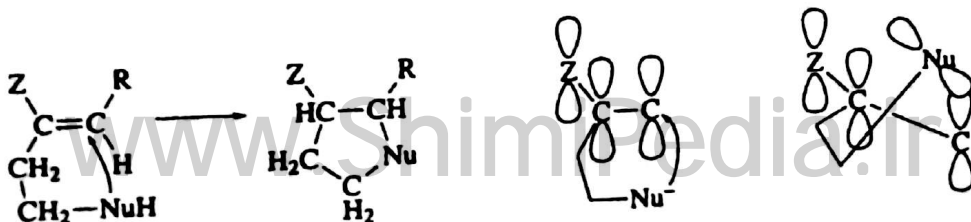
مثالی از یک فرایند *گرو-trig*، لاکتون شدن ω -هیدروکسی کربوکسیلیک اسید است:



مثالی از فرایند *گرو-dig*، حلقه‌بندی ϵ -هیدروکسی- $\beta\alpha$ -انیون است که با باز کاتالیز می‌شود.



حال توجه خود را به حلقه‌بندی‌های نامطلوب مبذول می‌داریم. برای مثال، چرا باید بسته شدن یک حلقه پنج‌عضوی از طریق فرایند *اندو-trig* دشوار باشد؟ برای رسیدن به پاسخ باید مسیر نزدیک شدن هسته‌دوست رادر نظر گرفت^{۱۱۴}. اگر Z یک گروه مزدوج جاذب الکترون از نوع لازم برای فعال‌سازی پیوند دوگانه برای حمله هسته‌دوستی باشد، واکنش شامل LUMO سیستم مزدوج، یک اوربیتال π^* می‌شود. هسته‌دوست نمی‌تواند در صفحه گرهی سیستم π نزدیک شود لذا باید از بالا یا پایین حمله کند.



این الزام فضالکترونی به انحراف بزرگی از شکل هندسی معمولی حلقه‌های پنج‌عضوی منجر و باعث کشش می‌شود. همین انحراف و کشش است که حلقه‌بندی به شیوه ۵-اندو-*trig* را نامطلوب می‌سازد. برعکس، ۵-اندو-*dig* امکان‌پذیر است زیرا سیستم استیلنی، اوربیتالی فراهم می‌آورد که برای نزدیک شدن تقریباً مسطح در دسترس است.



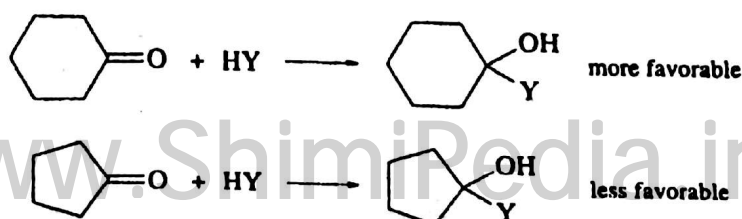
مطابق با تحلیل‌های فوق، معلوم شده است که ترکیب ۵ نسبت به حلقه‌بندی کاتالیز شده با باز و تشکیل ترکیب ۶ واکنش‌ناپذیر است هرچند انتظار می‌رود پیوند دوگانه نسبت به افزایش مزدوج هسته‌دوستی واکنش‌پذیر باشد. از طرف دیگر، ترکیب استیلنی ۷ به سهولت حلقوی شده ترکیب ۸ را می‌دهد^{۱۱۵}.



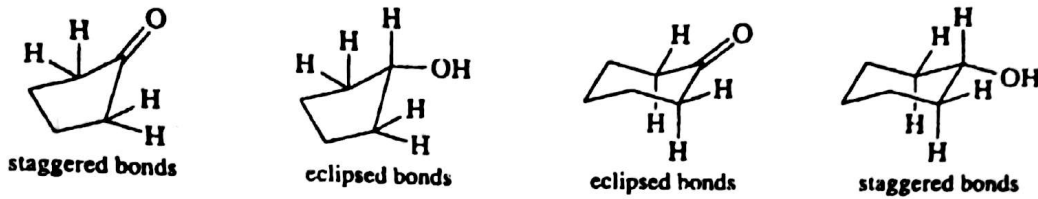
اصطلاحات مطلوب و نامطلوب دقیقاً به همین معنا به کار می‌روند. عوامل دیگری هم سرعت مطلق یک حلقه‌بندی مفروض را تعیین می‌کنند ولی این روابط، حاکی از نیاز به تعیین الزامات فضاگزين مشخصی هستند که ممکن است بر حالت‌گذار در واکنش‌های حلقه‌بندی تأثیر بگذارند.

۳-۱۰ اثرات پیچشی و فضالکترونی

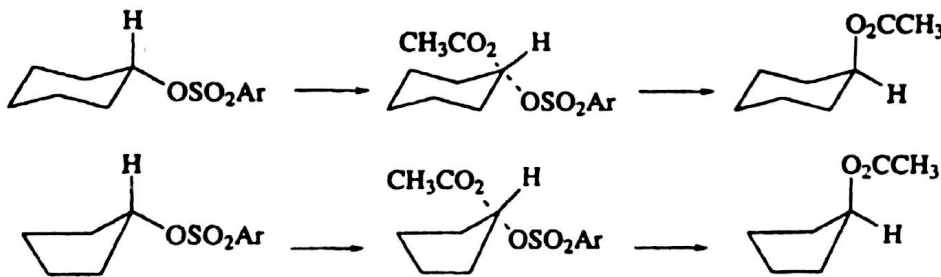
منظور از کشش پیچشی، مؤلفه‌ای از انرژی مولکولی است که از آرایش غیربینه پیوندهای مجاور مثلاً در صورت‌بندی پوشیده اتان نتیجه می‌شود. ماهیت فضالکترونی و منبع کششی پیچشی در بخش ۱-۱-۱ مورد بحث قرار گرفته است. ارجحیت برای آرایش‌های نپوشیده حول پیوندهای ساده برای همه آلکان‌ها عمومیت دارد و هنگامی که قیدهای هندسی یک آرایش پوشیده را اجباری می‌سازند، مولکول دارای کشش پیچشی می‌شود. کشش پیچشی که در حالت‌های گذار شکل می‌گیرد، باعث بالارفتن انرژی فعال‌سازی واکنش می‌گردد. یک مورد که در آن کشش پیچشی نقشی عمده دارد، در واکنش‌هایی است که شامل تغییرات هیبرید در یک اتم از حلقه می‌شوند. یک رابطه کلی در خصوص سهولت نسبی تبدیل اتم‌های کربن در یک حلقه از sp^2 به sp^3 یا بالعکس به دست آمده است که در مقایسه واکنش‌پذیری سیکلو هگزانون‌ها با واکنش‌پذیری سیکلو پنتانون‌ها مفید است. واکنش‌هایی که در آنها یک کربن sp^2 در حلقه شش‌عضوی به کربن sp^3 تبدیل می‌شود، از واکنش‌های مشابه در حلقه پنج‌عضوی مطلوب‌تر است:



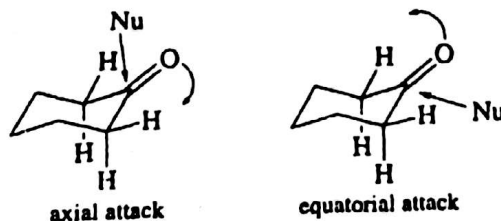
برای مثال، سیکلو هگزانون توسط سدیم بورو هیدرید 23 بار سریع تر از سیکلو پنتان کاهش می یابد^{۱۱۶}. توضیح این اختلاف در کشش پیچشی نسبی دو سیستم نهفته است. تبدیل یک اتم sp^2 در حلقه پنج عضوی به sp^3 باعث افزایش کشش پیچشی می شود زیرا تعداد برهمکنش های پوشیده در الکل افزایش می یابد. یک تغییر مشابه در حلقه شش عضوی به آرایشی کاملاً نهوشیده (صندلی) منجر می شود که باعث کاهش کشش پیچشی می گردد.



برعکس، فرایندهایی که در آنها کربن sp^3 به sp^2 تبدیل می شود، برای حلقه های پنج عضوی نسبت به حلقه های شش عضوی مطلوب تر است. این را می توان به وسیله داده های مربوط به استولیز سیکلو پنتیل توسیلات در مقایسه با سیکلو هگزیل توسیلات نشان داد. واکنش اول با آنتالپی فعال سازی حدود 3kcal/mol کمتر از دومی پیش می رود^{۱۱۷}. تحلیلی بر اساس مکانیک مولکولی معلوم کرد که این اختلاف تا حد زیادی با آزاد شدن کشش پیچشی در مورد سیکلو پنتیل قابل توضیح است^{۱۱۸}. توجه دارید که یک اثر کشش زاویه ای وجود دارد که در جهت عکس عمل می کند زیرا در مقابل افزایش زاویه پیوند در مرکز واکنش در حلقه سیکلو پنتیل به 120° مقاومت می شود.

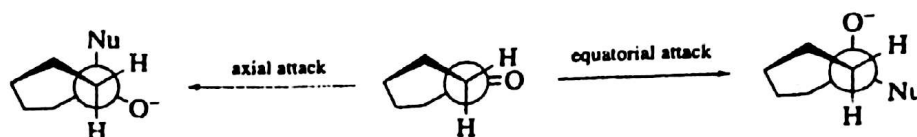


واکنش پذیری گروه کربوتیل در سیکلو هگزانون از یک جنبه دیگر نیز قابل تأمل است و آن ارجحیت برای نزدیک شدن واکنش دهنده ها از جهت محوری یا استوایی است. در صورت بندی صندلی سیکلو هگزانون، گروه کربونیل در موقعیتی نامتقارن قرار می گیرد. مشاهده می شود که هسته دوست های کوچک ترجیح می دهند از جهت محوری به گروه کربونیل سیکلو هگزانون نزدیک شوند هر چند که این موقعیت نسبت به حالت استوایی با ممانعت فضایی بیشتری همراه است^{۱۱۹}. اختلاف در پیوندهای C-C (روی موقعیت محوری) در مقابل پیوندهای C-H (روی موقعیت استوایی) چگونه بر واکنش پذیری سیکلو هگزانون تأثیر می گذارد؟

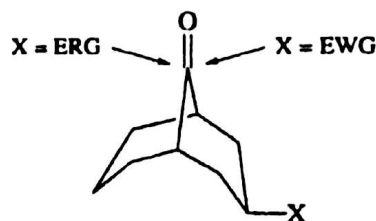


چند اثر ممکن در نظر گرفته شده است. یکی از آنها برهمکنش میان پیوندهای σ و اوربیتال π^* گروه کربونیل است. این برهمکنش می تواند باعث انحراف شکل LUMO در کربونیل شود. یک پیشنهاد آن است که برهمکنش $(C-C\sigma)-(C=C\pi^*)$ اوربیتال LUMO در $C=O$ را منحرف می کند به طوری که در موقعیت محوری (C-C) بر چگالی آن افزوده می شود^{۱۲۰}. یک رویکرد دیگر آن است که پیوندهای C-H محوری (در C-6, C-2) می توانند ترجیحاً حالت گذار را برای حمله محوری از طریق بخشیدن الکترون به اوربیتال π^* پیوند در حال تشکیل با

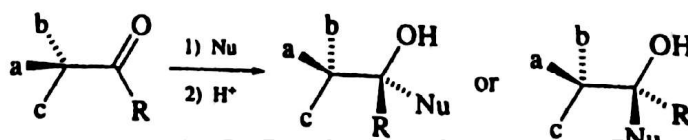
هسته دوست پایدار نمایند. در این پیشنهاد، پیوندهای C-H نسبت به پیوندهای C-C الکترون دهنده های بهتری در نظر گرفته می شوند.^{۱۲۱} در دیدگاه سوم، بر مسطح بودن گروه کربونیل تأکید می شود که این عامل، پیوندهای C-H محوری روی C-6 و C-4 را برای هسته دوست نزدیک شونده بیشتر به حالت هم سطح و ناهمسو در می آورد. در آن صورت، مسیر محوری برای هسته دوست مطلوب تر خواهد شد.^{۱۲۲} اثرات پیچشی نیز نقشی عمده در ارجحیت نزدیک شدن محوری دارند. در کتون اولیه، گروه کربونیل تقریباً توسط پیوندهای C-H محوری روی C-2 و C-6 پوشیده می شود. این کشش پیچشی توسط حمله محوری تخفیف می یابد ولی نزدیک شدن استوایی آن را قدری افزایش می دهد زیرا اتم اکسیژن باید از میان یک آرایش کاملاً پوشیده عبور کند.^{۱۲۳} همچنین اثرات قطبی، که ریشه در دوقطبی های پیوندی برای استخلاف ها دارند، عاملی مهم به شمار می روند.^{۱۲۴} به نظر می رسد که برای سیکلو هگزانون ها، اثر پیچشی، مهمترین عامل است و اثرات الکترواستاتیکی و فضالکترونی استخلاف در وهله دوم اهمیت قرار دارند



هسته دوست های حجیم تر معمولاً از جهت استوایی به کربونیل سیکلو هگزانون نزدیک می شوند. این اثر به عنوان کنترل نزدیک شدن فضایی شناخته می شود و نتیجه دافعه هایی از نوع وان دروالسی است.^{۱۲۵} بی سیکلو [۳-۳-۱]نونان-۹-ون کتون دیگری است که فضا گزینی جالبی از خود نشان می دهد. کاهش به وسیله دهنده های هیدریدی برای استخلاف های جذب کننده الکترون در C-5 ترجیحاً به حالت سین (X=EWG) و برای استخلاف های الکترون دهنده به حالت (X=ERG) است.^{۱۲۶} این اثرات حتی برای گروه های حاوی فنیل های استخلافی نیز قابل مشاهده است.^{۱۲۷}

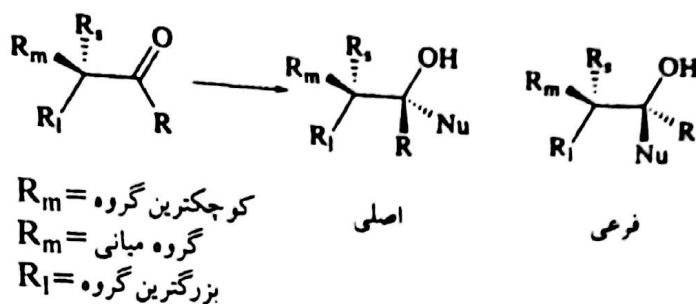


این اثرات به اختلاف در خصوصیت دهندگی در پیوندهای C-C در نتیجه استخلاف ها نسبت داده می شود. گروه های جذب کننده الکترون باعث کاهش ظرفیت دهنده و ارتقای افزایش سین می شود. به طریق دیگر می توان این اثر را با توجه به اثر الکترواستاتیکی مستقیمی که از دوقطبی پیوندی C-X ناشی می شود، توضیح داد.^{۱۲۸} یک رابطه بسیار مهم میان شیمی فضایی و واکنش پذیری در مورد واکنش روی کربن sp^2 مجاور به یک مرکز کایرال وجود دارد. با استفاده از افزایش هسته دوستی به گروه کربونیل به عنوان یک مثال، می توان مشاهده کرد که دو محصول دیاسترومری امکان پذیر است. فضا گزینی و قابلیت پیش بینی چنین واکنش هایی در کنترل شیمی فضایی در ستر اهمیت دارند.

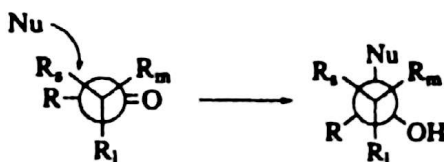


چند سال قبل، یک رابطه تجربی مشخص گردید که اکنون به عنوان قاعده کرام شناخته می شود. هنگامی که R^1 ، R^2

و R^3 از نظر اندازه با هم تفاوت داشته باشند و جهت گیری مولکول به نحوی باشد که بزرگترین گروه نسبت به اکسیژن کربونیل به حالت آنتی باشد، محصول اصلی از افزایش سین هسته دوست به استخلاف کوچکتر تشکیل خواهد شد.^{۱۲۹}



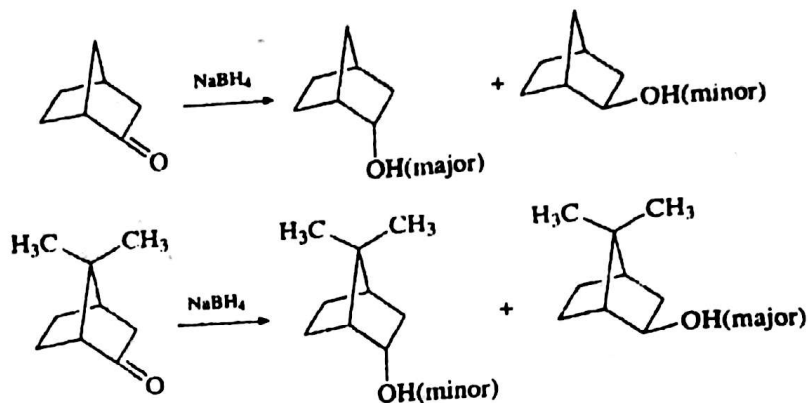
در تفسیر این نتیجه عوامل ساختاری گوناگون مد نظر قرار گرفته اند: عمومی ترین روش رضایت بخش بر یک مدل حالت گذار مبتنی است که توسط فلکین و همکاران بسط داده شده است و در آن جهت گیری بزرگترین گروه عمود بر گروه کربونیل است. افزایش هسته دوستی به گروه کربونیل از طرف مقابل رخ می دهد.



محاسبات STO-3G معلوم کرده است که حالت گذار مربوط به این واکنش به میزان چند کیلوکالری برمول از صورت بندی های ممکن دیگر پایدارتر است. علت ارجحیت این صورت بندی حالت گذار، پایدار شدن LUMO در پیوند $C=O$ به وسیله اوربیتال σ^* استخلافی است که نسبت به آن جهت گیری عمودی دارد.



هرچه LUMO پایدارتر باشد، برهمکنش با HOMOی هسته دوستی که نزدیک می شود، قوی تر می شود. در آن صورت، فضاگزینی مشاهده شده (قاعدہ کرام) ترکیبی از اثرات فضالکترونی که استخلاف عمودی را ارجح می سازند و اثری فضایی است که نزدیک شدن از جهتی را ارجح می سازد که کوچکترین استخلاف آن را اشغال کرده است. سیستم دیگری که در آن عوامل کنترل کننده جهت واکنش گر به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفته است، سیستم حلقوی بی سیکلو [۲-۲-۱] است. شیمی فضایی تعدادی از واکنش های سیستم مادر و مشتق ۷،۷-دی متیل آن مورد بررسی قرار گرفته است. برخی از این نتایج در جدول ۳-۱۳ داده شده است. این واکنش ها نشان می دهند که با وارد شدن استخلاف های متیل، جهت مطلوب حمله وارون می شود. در سیستم مادر، جهت حمله اگزو مطلوب است. علت آن است که یک گروه $-CH_2-$ تنها در $C-7$ از واحد $-CH_2-CH_2-$ در طرف اندوی مولکول مقاومت فضایی کمتری ایجاد می کند. رابطه هیدروژن های اندو با جایگاه واکنش مشابه برهمکنش ۳،۱-دومحوری در حلقه سیکلو هگزان صندلی است. هنگامی که یک گروه سین-۷-متیل وجود داشته باشد، حجم فضایی نسبی دو پل وارونه می شود. گروه های متیل در کنترل شیمی فضایی کاهش کتون های مربوط دارای اثری مشابه هستند.^{۱۳۳}



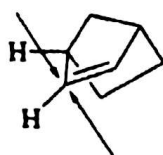
جدول ۳-۱۳ مقایسه فضازینی واکنش‌ها با بی‌سیکلو[۲-۲-۱]هپتان و ۷،۷-دی‌متیل‌بی‌سیکلو[۲-۲-۱]هپتن^a

Reagent	Bicyclic		Dimethyl-substituted	
	exo	endo	exo	endo
B ₂ H ₆ (hydroboration)	99.5	0.5	22	78
RCO ₃ H (expoxidation)	99.5	0.5	12	88
H ₂ , Pd (hydrogenation)	90	10	10	90

a. H. C. Brown, J. H. Kawakami, and K. T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 95:2209 (1973).

ارجحیت برای حمله اندو در ۷،۷-دی‌متیل‌نوربورنن قطعاً مبنایی فضایی دارد به طوری که استخلاف ۷-متیل، جهت‌آگزورا برای نزدیک شدن محافظت می‌کند. مبنای ارجحیت حمله آگزورا در نوربورنن جای بحث بیشتری دارد. در یک توضیح فضایی محض، فرض می‌شود هیدروژن‌های اندو در C-5 و C-6 به لحاظ فضایی نزدیک شدن از طریق اندو را مانع می‌شوند. احتمالاً یک اثر پیچشی عمده نیز وجود دارد. مقایسه حالت‌های اندو و آگزورا برای نزدیک شدن نشان می‌دهد که کشش پیچشی بزرگتر باعث می‌شود که نزدیک شدن از طریق اندو رخ دهد^{۱۳۴}.

حمله آگزورا در این کربن باعث افزایش زاویه میان دو پیوند C-H و کاهش کشش پیچشی در رسیدن به حالت گذار می‌شود.



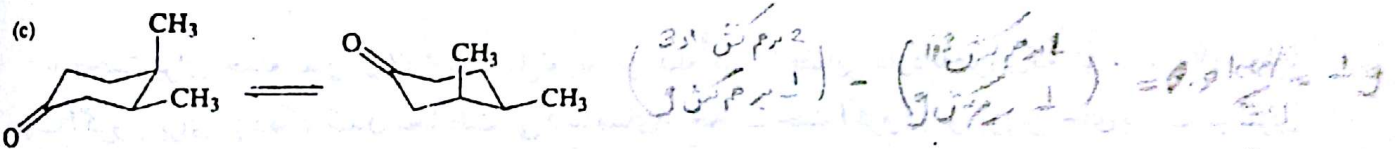
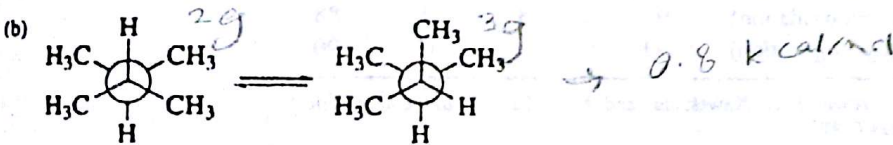
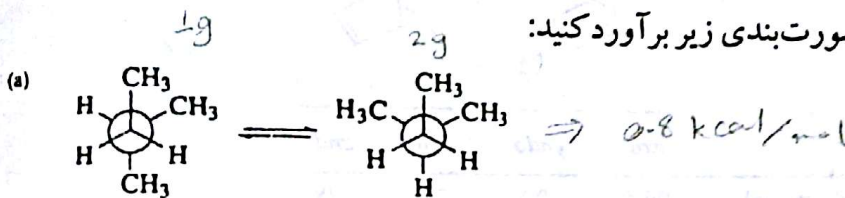
حمله اندو در این کربن باعث می‌شود پیوند آن با هیدروژن در رفتن به حالت گذار، پیوند C-H دیگر را بپوشاند.

مراجع کلی

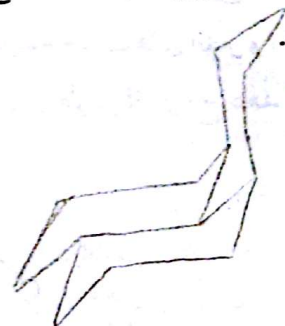
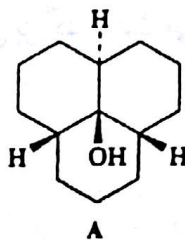
J. Dale, *Stereochemistry and Conformational Analysis*, Verlag Chemie, New York, 1978.
 E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, and G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Wiley-Interscience, New York, 1965.
 E. L. Eliel, S. H. Wilen, and L. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
 A. Greenberg and J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
 L. M. Jackman and F. A. Cotton, eds., *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975. Chapters 3, 6, 7, and 14.
 E. Juaristi and G. Cuevas, *The Anomeric Effect*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.
 A. J. Kirby, *Stereoelectronic Effects*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1996.
 A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, New York, 1983.
 M. S. Newman, ed., *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1956.
 M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, 1983.

مسائل

۱. ΔH° را برای هریک از تعادل‌های صورت‌بندی زیر برآورد کنید:



۲. یک تصویر سه‌بعدی واضح رسم کنید که صورت‌بندی ارجح سیس، ترانس، پرهیدرو-9b-فنانونول (A) را نشان دهد.



۳. نسبت ترانس به سیس در حالت تعادل برای ۴-۱-بوتیل سیکلو هگزانونول برای چند حلال در نزدیکی 80°C مشخص شده است:

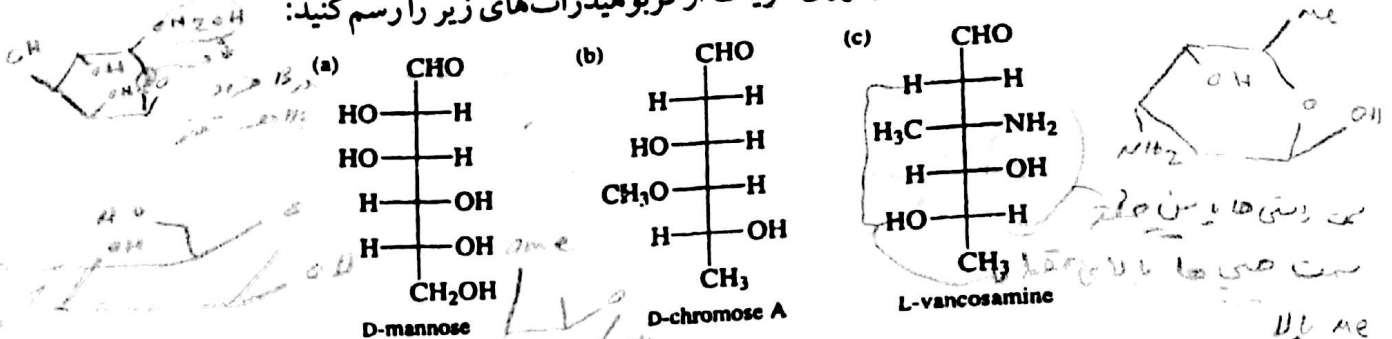
Solvent	trans (%)	cis (%)
Cyclohexane	70.0	30.0
Benzene	72.5	27.5
1,2-Dimethoxyethane	71.0	29.0
Tetrahydrofuran	72.5	27.5
t-Butyl alcohol	77.5	22.5
i-Propyl alcohol	79.0	21.0

$\Delta G = -RT \ln K$
 $\Delta G = -1.97 \times 3.53 \ln \frac{70}{30}$

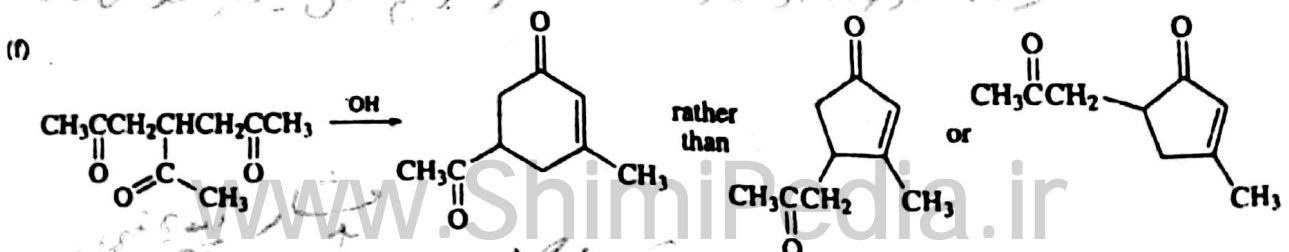
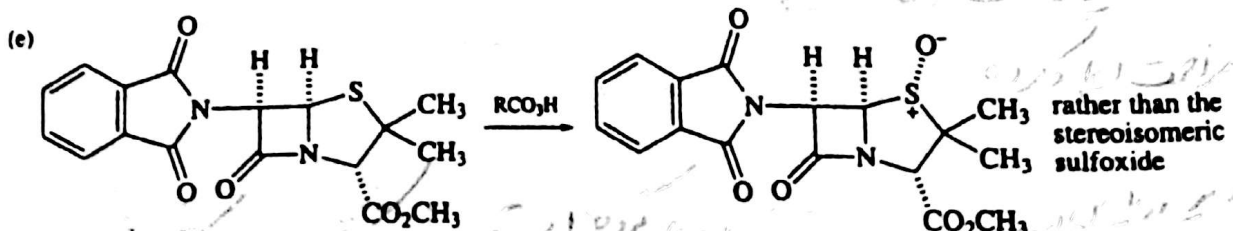
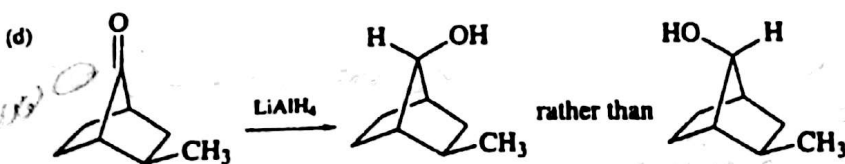
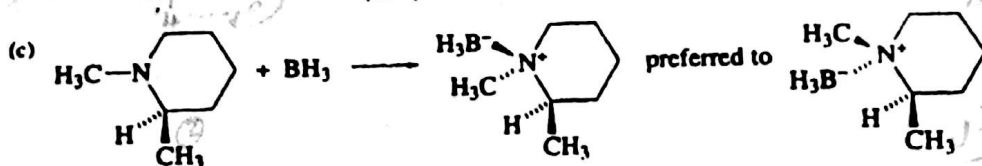
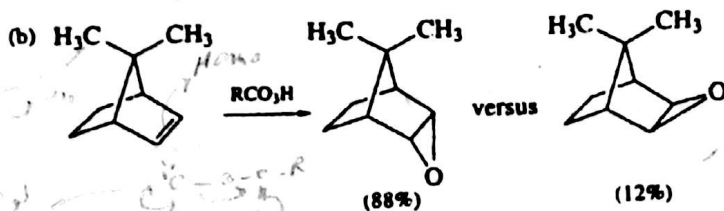
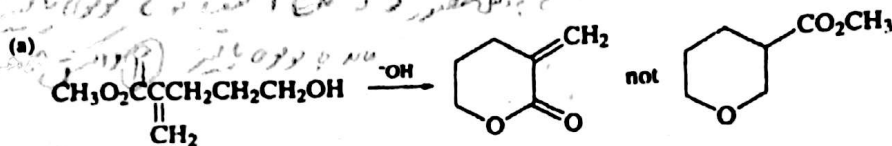
با استفاده از این داده‌ها، انرژی صورت بندی گروه هیدروکسیل را در هر حلال محاسبه کنید. آیا متوجه همبستگی خاصی میان ارجحیت صورت بندی مشاهده شده و خواص حلال شده‌اید؟ توضیح دهید.

۴. در صورت بندی‌های ارجح برای هر دو ترکیب ۱-متیل-۱-فنیل سیکلو هگزان و ۲-متیل-۲-فنیل-۱،۳-دی‌اکسان، گروه فنیل در جهت گیری محوری قرار دارد هر چند که انرژی آزاد صورت بندی گروه فنیل (2.9 kcal/mol) از انرژی آزاد صورت بندی متیل (1.8 kcal/mol) بزرگتر است. چرا؟

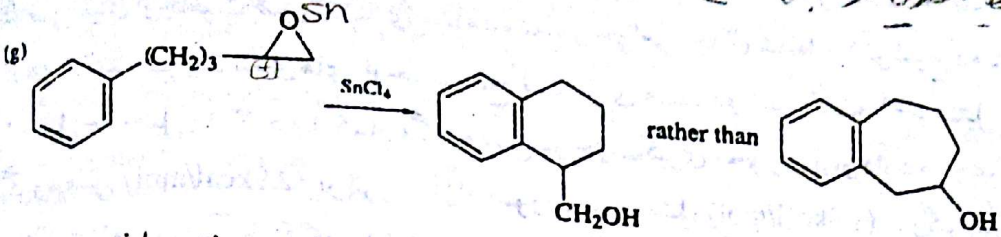
۵. نمایش صورت بندی شکل‌های β -پیرانوزی هریک از کربوهیدرات‌های زیر را رسم کنید:



۶. مبنای تشکیل گزینشی محصولات نشان داده شده را شرح دهید.

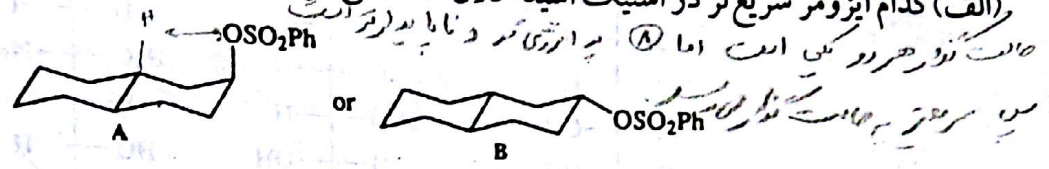


پولیدها در محیط اسید از جایی شروع می شود - در ضمن اینجا سیدم بر کرد کتون با ابر اسید

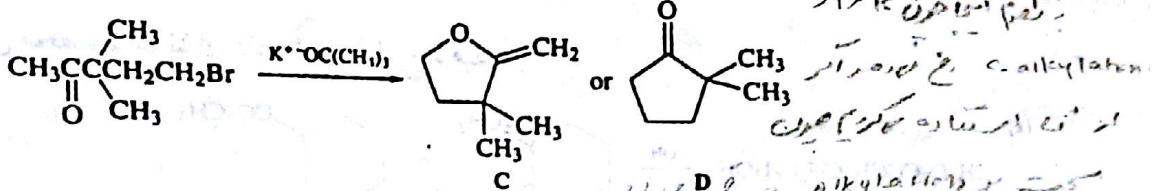


۷. برای جفت واکنش های زیر، کدام محصول را مطلوب تر تشخیص می دهید و مبنای پیش بینی خود را شرح دهید.

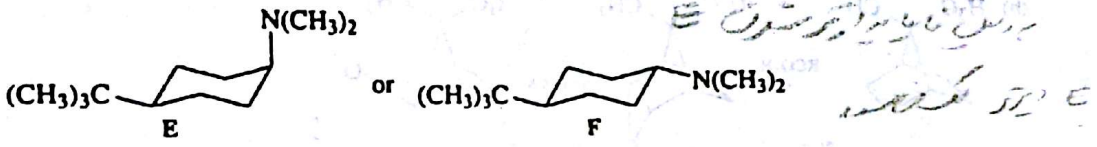
(الف) کدام ایزومر سریع تر در استیک اسید حلال یافت می شود؟



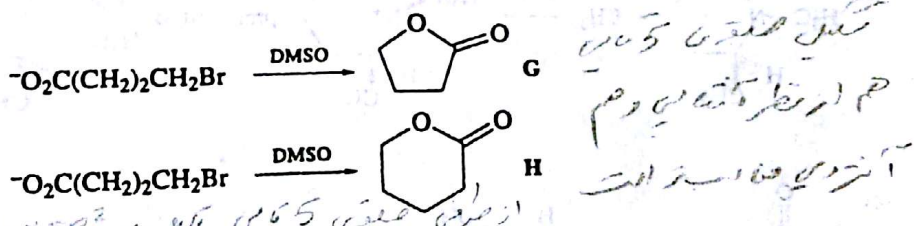
(ب) کدام یک محصول اصلی است؟



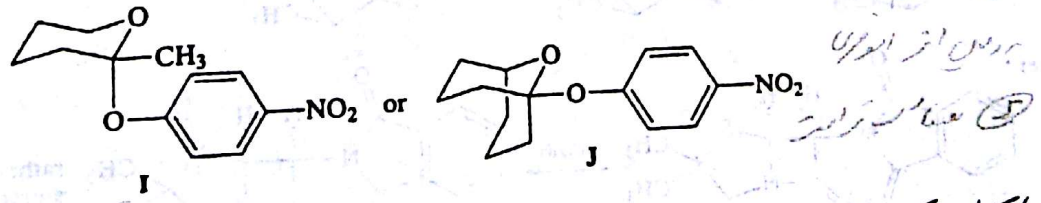
(پ) کدام ایزومر سریع تر به یک نمک چهار تایی تبدیل می شود؟



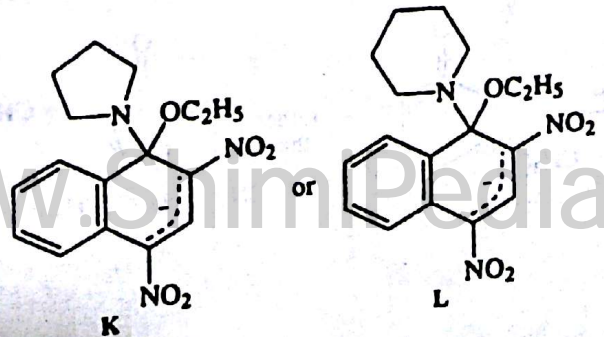
(ت) کدام لاکتون سریع تر تشکیل می گردد؟



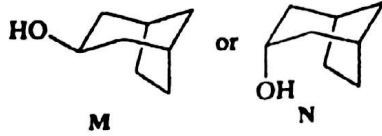
(ث) کدام ترکیب سریع تر دستخوش هیدرولیز می شود؟



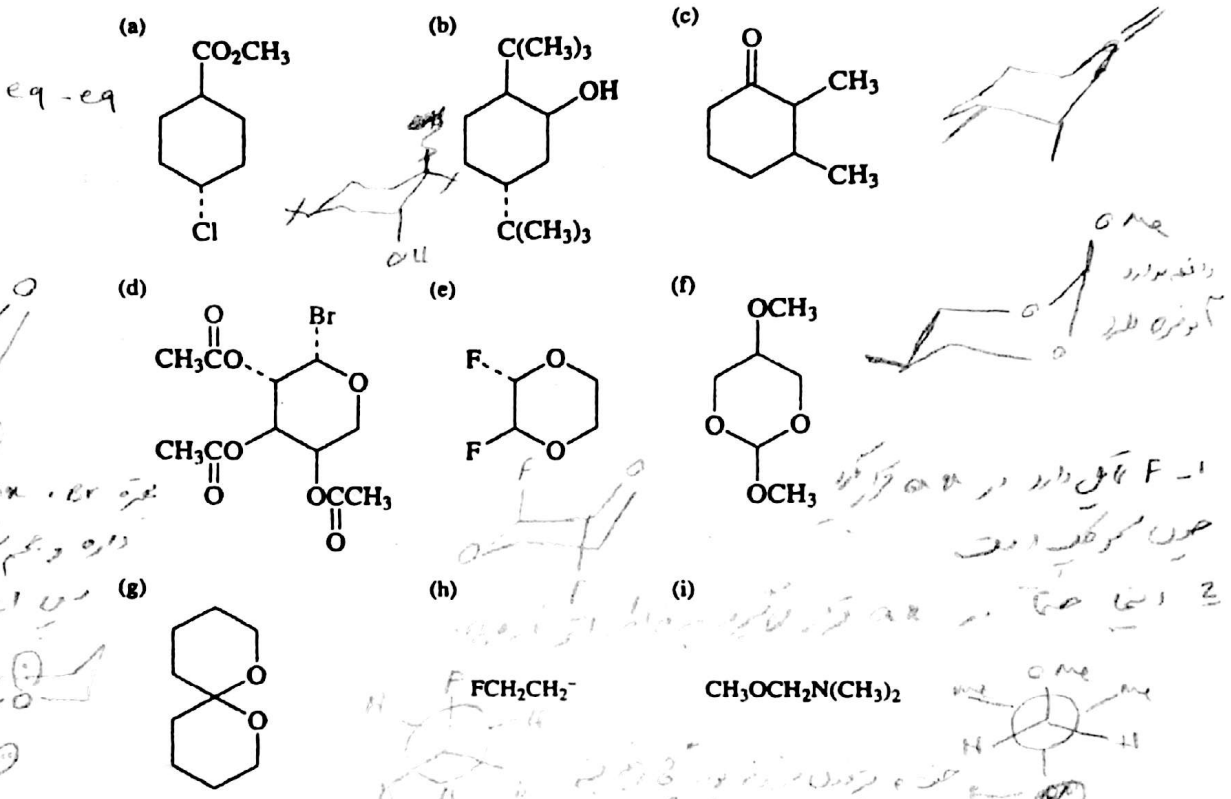
(ج) کدام ترکیب با از دست دادن یون اتوکسید، آروماتیک می شود؟



(چ) کدام ترکیب سریع تر توسط کرومیک اسید اکسایش می یابد؟
Handwritten: ds شکست پیوند ایزوپروپیل است
Handwritten: هر چه ایزوپروپیل و قهوه ای بیشتر باشد
Handwritten: فرم این در صورت است پس نه



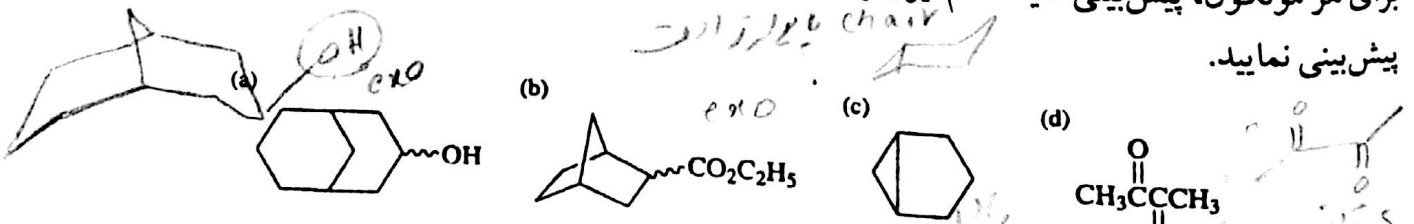
۸. پایدارترین صورت بندی هر یک از مولکول های زیر را پیش بینی کنید و اساس پیش بینی خود را شرح دهید.



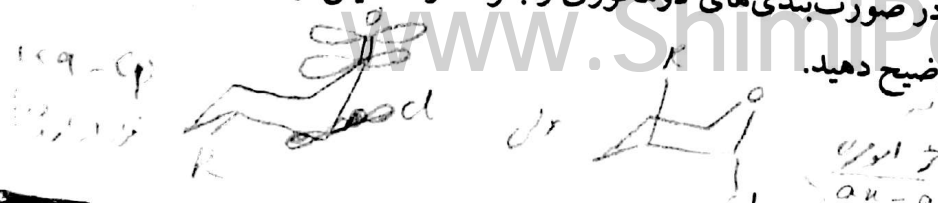
۹. با این فرض که سد انرژی برای پیوند C-C در استون حدود 0.75 kcal/mol باشد، (الف) نمودار رابطه انرژی و صورت بندی ها را با استفاده از فرمول تقدیر نیومن برای مشخص کردن زوایای چرخش رسم کنید و (ب) نشان دهید این منحنی انرژی صورت بندی با افزودن اولین متیل (اتیل متیل کتون) و سپس دومین استخلاف متیل (ایزوپروپیل متیل کتون) روی گروه متیلی که در حال چرخش است، چگونه تغییر خواهد کرد.

۱۰. با استفاده از داده های موجود در شکل ۳-۳ و با فرض قابلیت افزایش برهمکنش های گوش و پوشیده مشابه، یک نمودار انرژی چرخشی برای ۲،۳-دی متیل بوتان رسم کنید.

۱۱. مولکول های زیر، حالت های ممکن برای ایزومرهای فضایی و یا وجود صورت بندی های دیگر نشان می دهند. برای هر مولکول، پیش بینی کنید کدام ایزومر فضایی پایدارتر از همه خواهد بود و صورت بندی ارجح آن را پیش بینی نمایید.



۱۲. ترانس-۳-آلکیل-۲-کلروسیکلو هگزانون ها (آلکیل=متیل، اتیل، ۲-پروپیل) در صورت بندی دواستوایی وجود دارد. برعکس، اکسیم های O-متیل در صورت بندی های دوماحوری وجود دارند. این ارجحیت برای صورت بندی دوماحوری اترهای اکسیم را توضیح دهید.

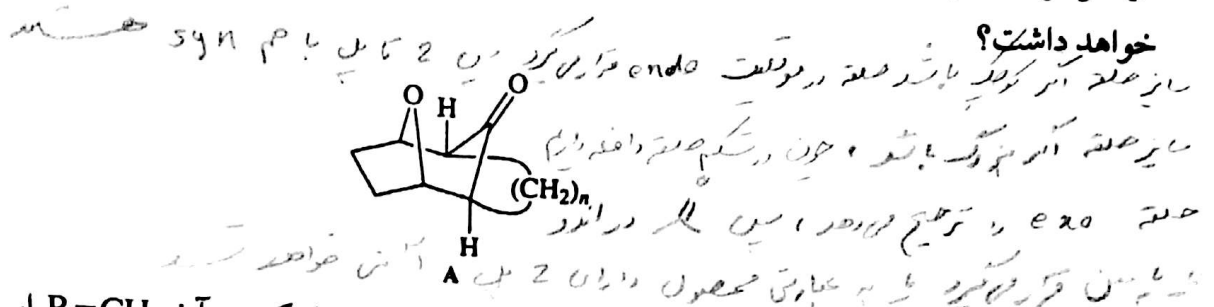


۱۳. سه مشتق از بوتادی‌ان وجود دارد که یک استخلاف ۱-بوتیل و نه مشتق دی-۱-بوتیل دارد. صورت‌بندی

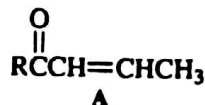
ارجح را برای هر یک از این ۱۲ ترکیب پیش‌بینی کنید.

۱۴. صورت‌بندی‌های ممکن برای متیلن سیکلو هگزان‌های استخلاف شده در موقعیت ۳ را در نظر بگیرید. آیا انتظار دارید استخلاف‌های متداول نسبت به همان استخلاف‌ها روی حلقه سیکلو هگزان ارجحیت بیشتر یا کمتری

برای جهت‌گیری استوایی از خود نشان دهند؟ *مگر ارجحیت کمتر چون ایزو است*
 ۱۵. جنبه‌های صورت‌بندی و فضاشیمیایی را که باید برای توصیف کامل ساختار مولکول‌های دارای ساختار کلی A در نظر گرفت، مورد بحث قرار دهید. اندازه پل $(CH_2)_n$ چه تأثیری بر تعادل‌های صورت‌بندی در این مولکول‌ها



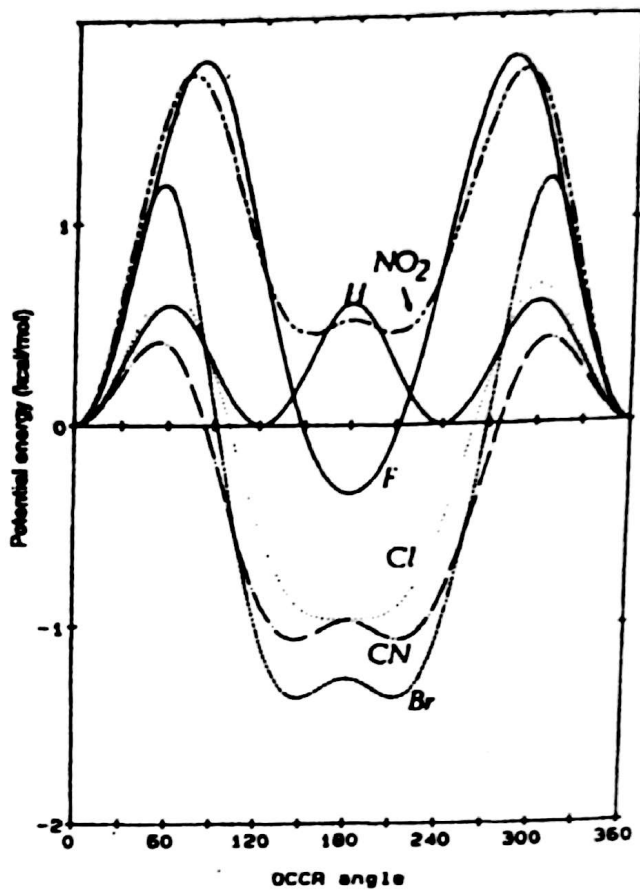
۱۶. صورت‌بندی ارجح را برای دو ایزومر Z و E-۳-پنتن-۲-اون (A) که در آن $R=CH_3$ است، پیش‌بینی کنید. انتظار دارید با افزودن شدن بر اندازه R، تصویر صورت‌بندی این دو ایزومر چگونه تغییر کند؟



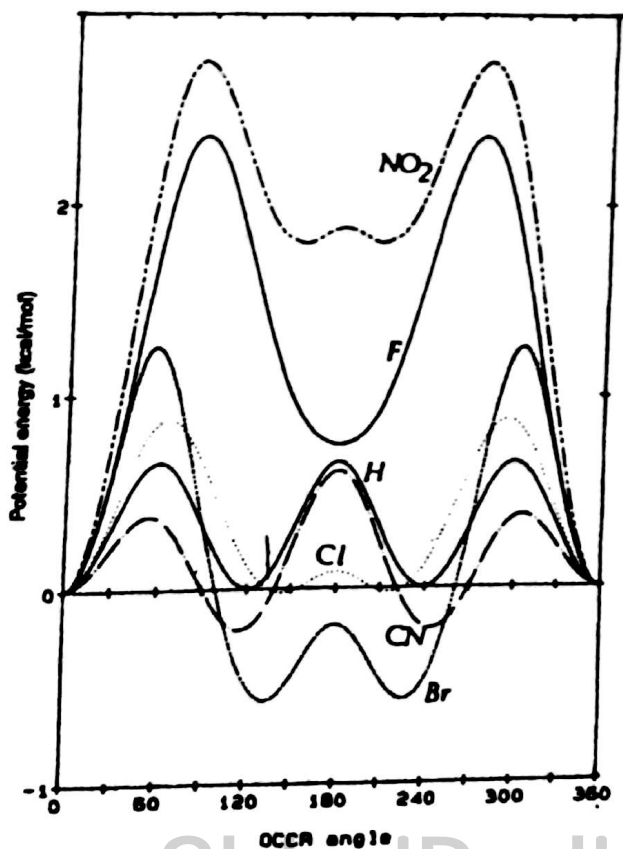
۱۷. در دو شکل ۱۷-الف و ۱۷-ب انرژی به صورت تابعی از چرخش برای استالدهیدهای استخلاف شده در موقعیت ۲ داده شده است که $\theta=0^\circ$ با صورت‌بندی سین و $\theta=180^\circ$ با صورت‌بندی آنتی متناظر است. محاسبات با استفاده از روش MP3 انجام شده‌اند. شکل ۱۷-الف به خلاء مربوط می‌شود در حالی که شکل ۱۷-ب برای حفره حلالی با ثابت دی‌الکتریک ۴.۷ است. در جدول زیر، سدهای محاسبه شده ارائه گردیده است. جنبه‌های زیر را مورد بحث قرار دهید: (الف) ترتیب $F > Cl > Br$ را برای صورت‌بندی‌های سین توجیه کنید. (ب) جابه‌جایی به سمت پذیرش صورت‌بندی آنتی در محیط‌های قطبی‌تر را توجیه کنید.

پایداری نسبی صورت‌بندی‌ها و سدهای چرخشی برای استالدهیدهای استخلاف شده در موقعیت ۲ (kcal/mol).

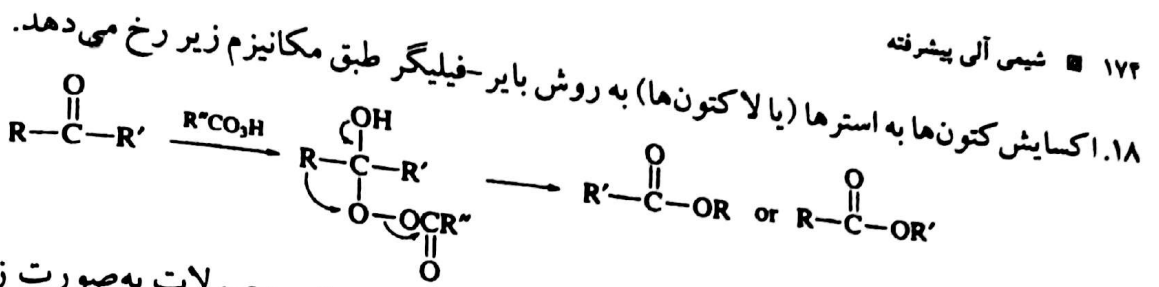
R	Rotational barriers					
	$E_{syn} - E_{anti}$	<i>syn</i> → <i>anti</i>		<i>anti</i> → <i>anti</i>		
		Vacuum	$\epsilon = 4.7$	Vacuum	$\epsilon = 4.7$	Vacuum
H	0.0	0.0	0.60	0.65	0.60	0.65
F	-0.34	+0.74	1.79	2.36	0.0	0.0
Cl	-0.97	-0.02	0.68	0.87	0.0	0.11
Br	-1.36	-0.57	1.20	1.25	0.10	0.39
CN	-1.07	-0.21	0.43	0.38	0.09	0.82
NO ₂	+0.46	+1.85	1.73	2.75	0.07	0.08



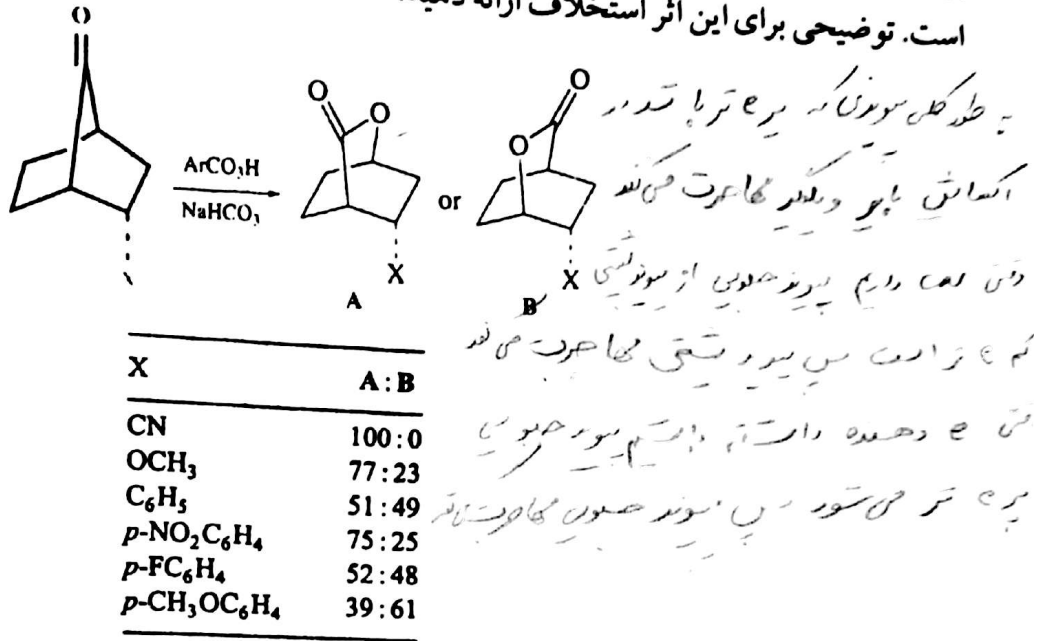
شکل ۱۷-الف انرژی پتانسیل استالدهیدهای استخلاف‌شده به صورت تابعی از زاویه OCCR نسبت به انرژی صورت‌بندی سین (∠OCCR = 0°): مولکول‌ها مجزا هستند.



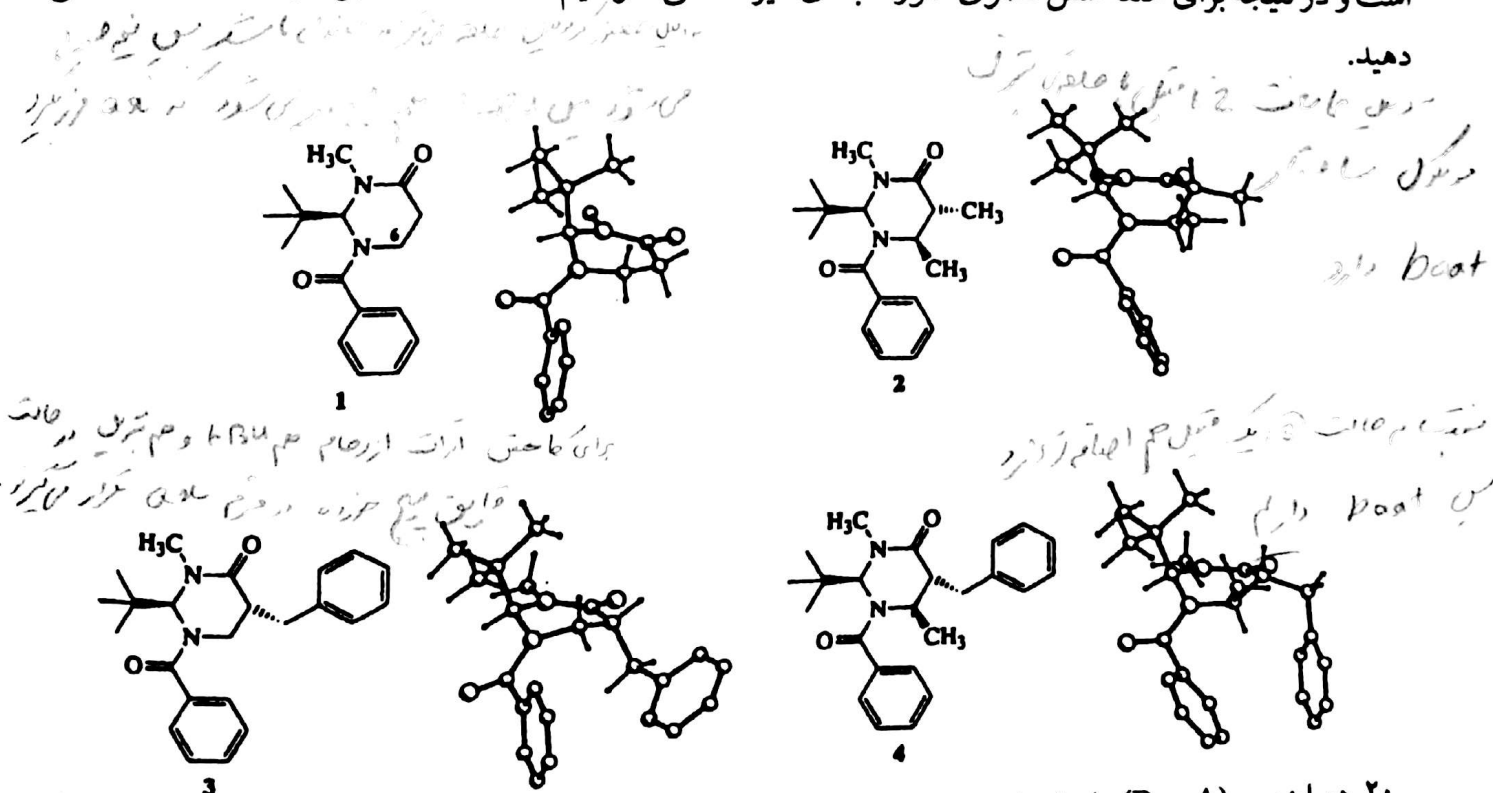
شکل ۱۷-ب انرژی پتانسیل استالدهیدهای استخلاف‌شده به صورت تابعی از زاویه OCCR نسبت به انرژی صورت‌بندی سین (∠OCCR = 0°): مولکول‌ها حلال پوشیده هستند.



برای بی‌سیکلو [۲-۲-۱] هپتان-۷-اون‌های دارای استخلاف اندو، نسبت محصولات به صورت زیر مشاهده شده است. توضیحی برای این اثر استخلاف ارائه دهید.

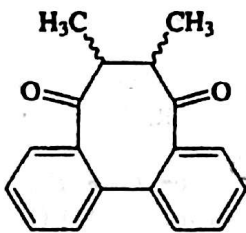


۱۹. آمیدهای ۱ تا ۴ همگی صورت‌بندی‌هایی را اختیار می‌کنند که در آنها گروه t-بوتیل دارای موقعیت شبه‌محوری است و در نتیجه برای حلقه شش‌عضوی صورت‌بندی غیرصندلی خواهیم داشت. منشاء این اثر ساختاری را توضیح دهید.



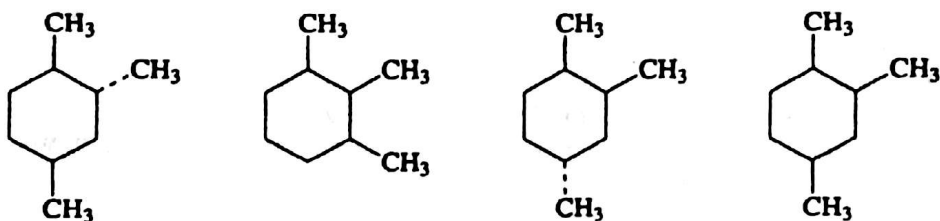
۲۰. دو ایزومر (A و B) با ساختار نشان داده شده در زیر به دست آمده و جداسازی شده‌اند. طیف NMR یک ایزومر (A) دو پیک متیل (دوتایی) در ۱.۰۳ppm و ۱.۲۲ppm و دو پیک چهارتایی (۳.۴۷ppm و ۲.۶۸ppm) برای گروه‌های C-H نشان می‌دهد. طیف ایزومر دیگر (B) یک علامت برای متیل (دوتایی) در ۱.۲۵ppm و

پروتون های متین (چهارتایی پهن در 2.94ppm) نشان می دهد. طیف های هردو ترکیب با دما تغییر می کنند. برای ایزومر A در 95°C، جفت های دوتایی متیل و چهارتایی متین هردو به یک علامت تبدیل می شوند (که البته هنوز به ترتیب دوتایی و چهارتایی هستند). طیف دمای پایین (-40°C) با طیف دمای اتاق تفاوتی ندارد. برای ایزومر B در 40°C-، علامت های متیل به دوتایی با شدت نامساوی (1.38ppm و 1.22ppm به نسبت 9 به 5) شکافته می شوند. سیگنال متین نیز به دو سیگنال پهن در 3.07ppm و 2.89ppm شکافته می شود که آن نیز به نسبت 9 به 5 است. با استفاده از اطلاعات بالا، شیمی فضایی دو ایزومر A و B را مشخص کنید و دلیل وابستگی طیف NMR هر کدام از ایزومرها به دما را شرح دهید.

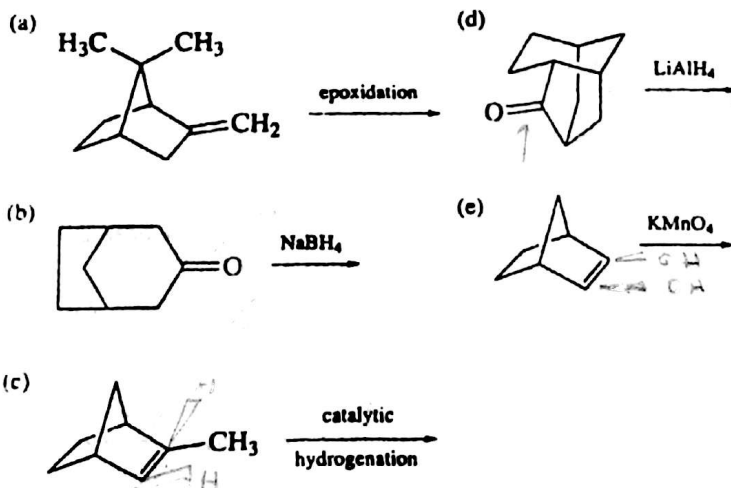


در ایزومر A در دمای اتاق به یک علامت تبدیل می شوند (که البته هنوز به ترتیب دوتایی و چهارتایی هستند). طیف دمای پایین (-40°C) با طیف دمای اتاق تفاوتی ندارد. برای ایزومر B در 40°C-، علامت های متیل به دوتایی با شدت نامساوی (1.38ppm و 1.22ppm به نسبت 9 به 5) شکافته می شوند. سیگنال متین نیز به دو سیگنال پهن در 3.07ppm و 2.89ppm شکافته می شود که آن نیز به نسبت 9 به 5 است.

برآورد کنید. اختلاف انرژی میان صورت بندی های صندلی پایدار و ناپایدار هر کدام از تری متیل سیکلو هگزان های زیر را برآورد کنید.



۲۲. شیمی فضایی هر کدام از واکنش های زیر را پیش بینی کنید:



endo
exo
endo
exo

از این عملیات
exo

مراجع کلی

1. For a review of the concept of strain, see K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25:312 (1986).
2. F. H. Westheimer, in *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman, ed., John Wiley & Sons, New York, 1956, Chapter 12; J. E. Williams, P. J. Stang, and P. v. R. Schleyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 19:531 (1968); D. B. Boyd and K. P. Lipkowitz, *J. Chem. Educ.* 59:269 (1982); P. J. Cox, *J. Chem. Educ.* 59:275 (1982); N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13:1 (1976); E. Osawa and H. Musso, *Top. Stereochem.* 13:117 (1982); U. Burkett and N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982.