

فصل سیزدهم

هتروسیکل‌ها

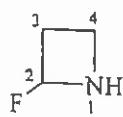
هتروسیکل‌ها

هتروسیکل‌ها ترکیبات حلقوی هستند که در حلقه آن‌ها اتم دیگری غیر از کربن حضور دارد.

نامگذاری هتروسیکل‌ها:



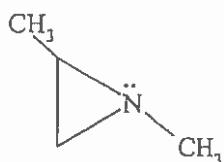
اکساسیکلوبروپان



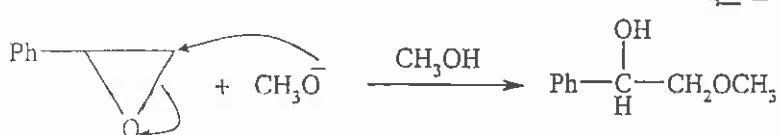
۲-فلونور آزاسیکلوبوتان

نکات :

✓ ۱- در ترکیب زیر نیتروژن به دلیل قرار گرفتن در حلقه ~~سه~~ ضلعی امکان وارونگی ~~(ندارد)~~ و ترکیب کایرال است.



۲- هتروسیکل‌های سه تایی به دلیل کشش حلقه نایابدارند و در مقابل واکنش‌گرها شکسته می‌شوند.

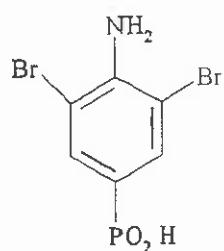
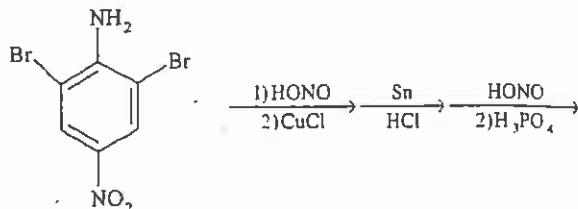


www.ShimiPedia.ir

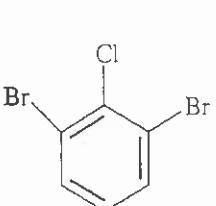
هتروسیکل‌های چهارتایی نیز در اثر کشش حلقه نایابدارند.

۱۱ - محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

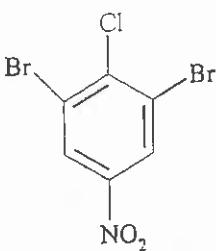
(ورودی)



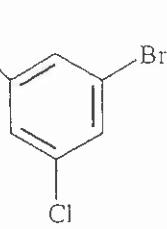
(B)



(C)

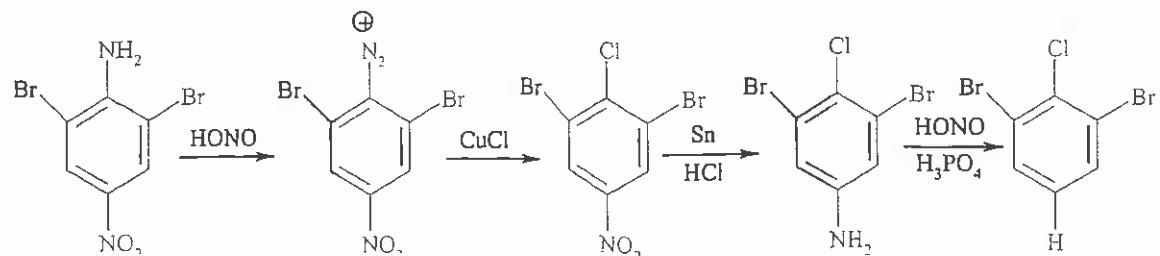


(D)



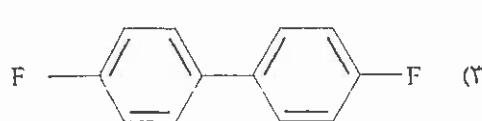
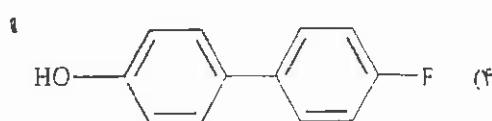
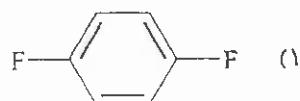
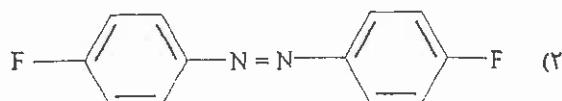
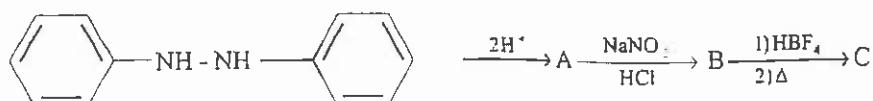
(E)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

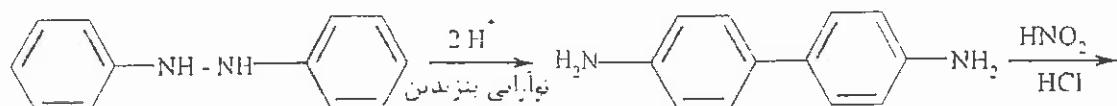


(ورودی)

۱۲ - در سنتز زیر محصول C کدام است؟

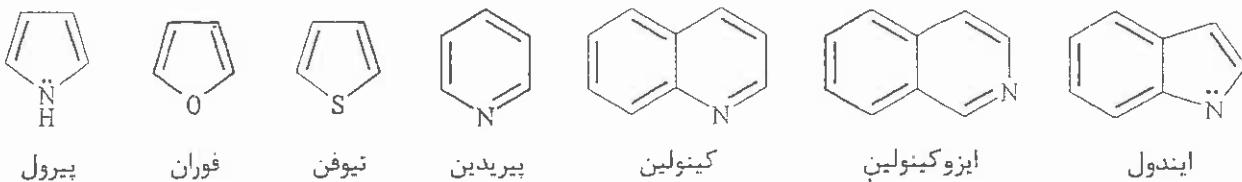


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



هتروسیکل‌های آромاتیک

بعضی از انواع هتروسیکل‌های آромاتیک عبارتند از:



تمامی این ترکیبات با داشتن 6 یا 10 الکترون از قاعده هوکل بیروی می‌کنند و آروماتیک هستند. این ترکیبات در واکنش‌های جانشینی الکترووفیلی شرکت می‌کنند. ترتیب واکنش‌بیزیری آن‌ها در مواجهه با الکترووفیل‌ها به صورت:

پیریدین > بنزن > تیوفن > فوران > پیرول

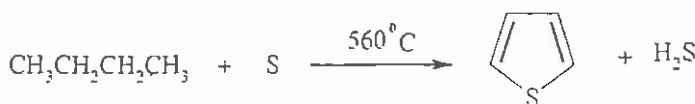
است.

نیتروزن (کمترین) الکترونگاتیوی را دارد و مشارکت جفت الکترون آن در رزونانس پیشتر است. بنابراین آرماتیسته پیرول پیشتر است.

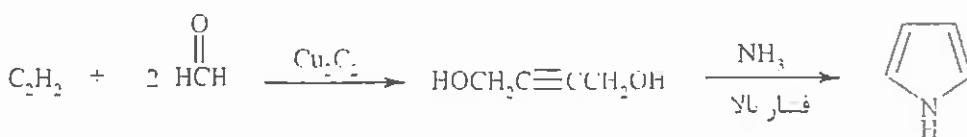
در مورد تیوفن چون گوگرد (شعاع بزرگ) تری از کربن دارد همپوشانی آن با کربن حداکثر نیست در نتیجه میزان مشارکت جفت الکترون آن، در فرآیند آرماتیسته کمتر است.

منبع پیرول - فوران و تیوفن:

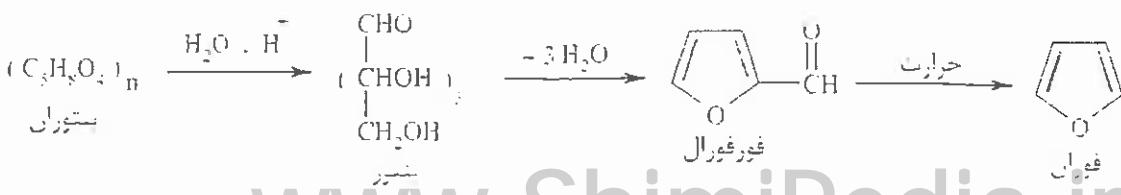
در قطران زغال سنگ پیرول و تیوفن به مقدار کمی وجود دارد. در صنعت تیوفن را از واکنش زیر تهیه می‌کنند.



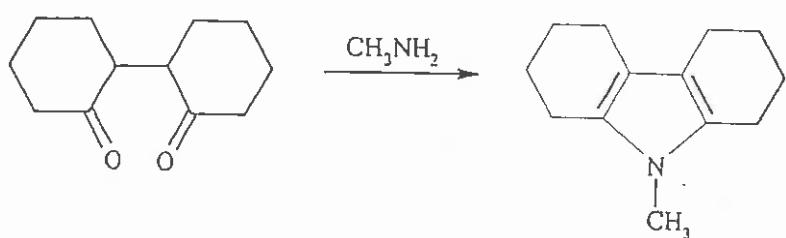
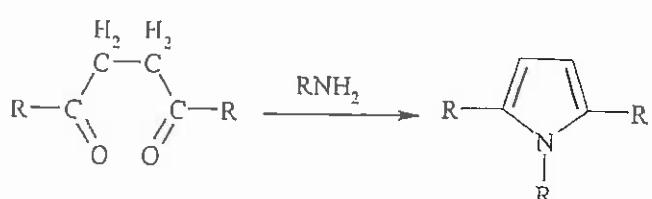
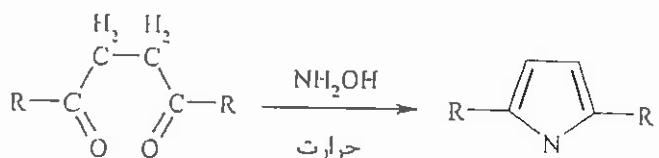
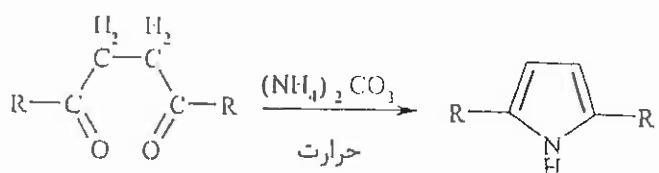
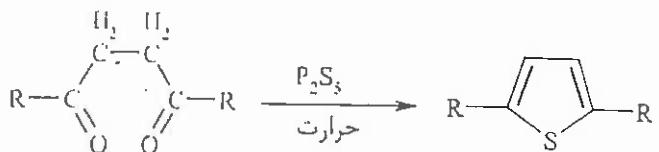
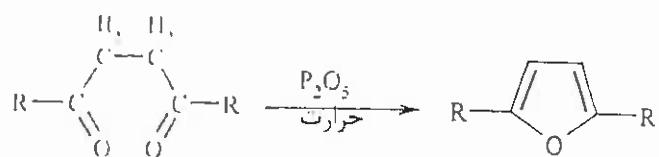
پیرول را بیز می‌توان به روش‌های مختلف تهیه کرد. مثلاً:



فوران را بیز نه سادگی از کربنات زدایی (حدف CO) از آلکئید غیرغورال تهیه می‌کنند.



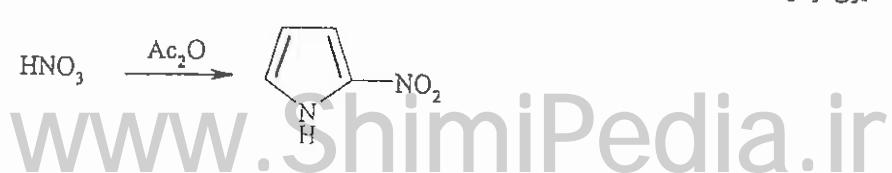
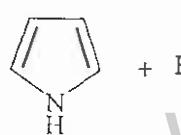
رُزق دبَّکر مپسَد این ترکیبات به صبرت زیر است



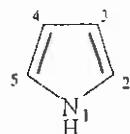
مثال :

واکنش‌های پیرول-تیوفن-فوران:

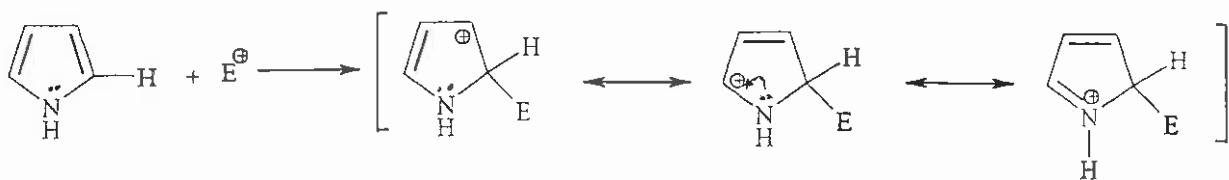
- جایگزینی الکتروفیلی: با توجه به واکنش‌پذیری بالای این ترکیبات، در بسیاری از موارد باید واکنش‌گرهای ملایم‌تری برای واکنش آن‌ها به کار برد. این ترکیبات به محیط‌های اسیدی (غایظ) حساس بوده و در این محیط‌ها شکسته می‌شوند. بنابراین در واکنش مثل نیتراسیون یا سولفوناتیون از H_2SO_4 یا HNO_3 در حضور استیک انیدرید استفاده می‌شود.



نکته: این ترکیبات جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۲ انجام می‌دهند. زیرا جانشینی در این موقعیت حد واسطی را به وجود می‌آورد که سه فرم رزونانسی دارد و پایدارتر از حد واسطه جانشینی در موقعیت ۳ است. زیرا جانشینی در موقعیت ۳ حد واسط با دو فرم رزونانسی ایجاد می‌کند.

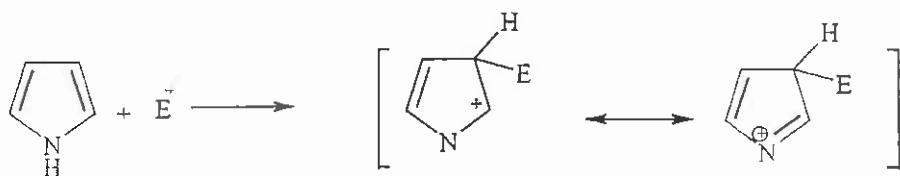


حد واسط جانشینی الکتروفیلی موقعیت ۲:



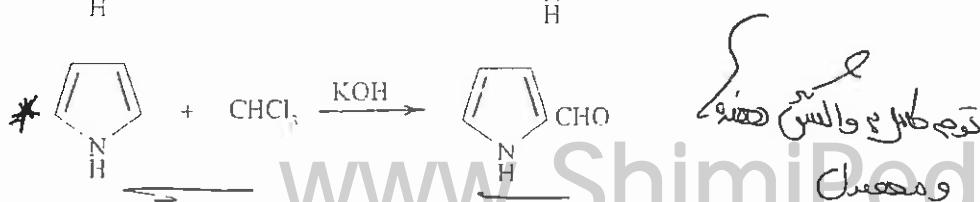
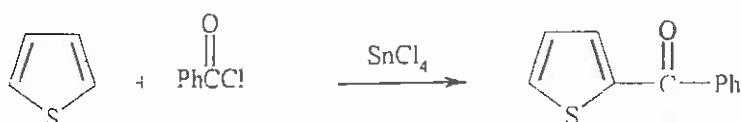
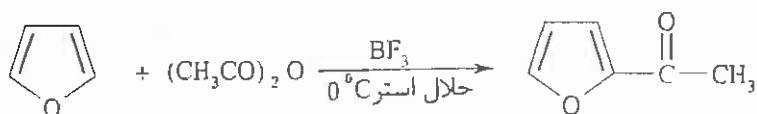
سه فرم رزونانسی

حد واسط جانشینی الکتروفیلی در موقعیت ۳:



دو فرم رزونانسی

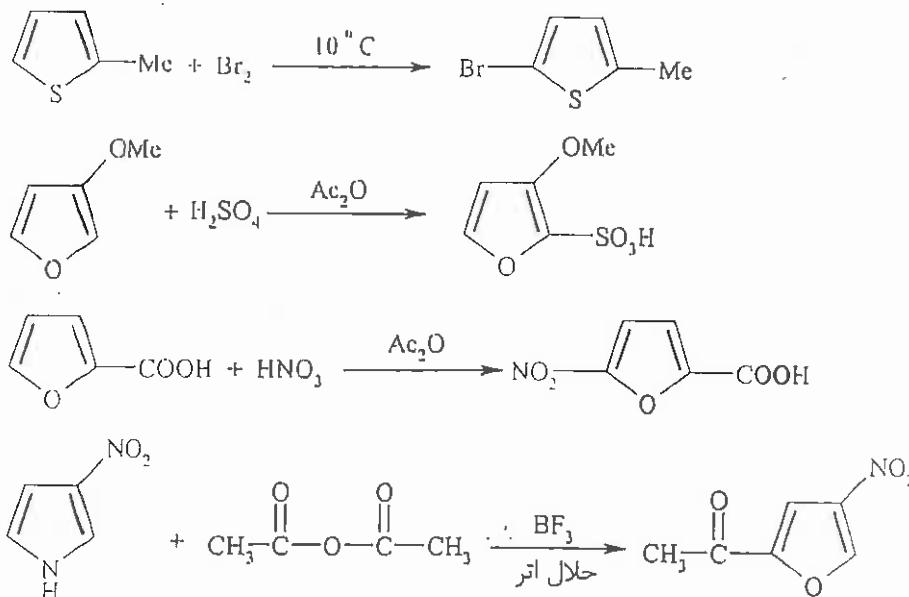
مثال:



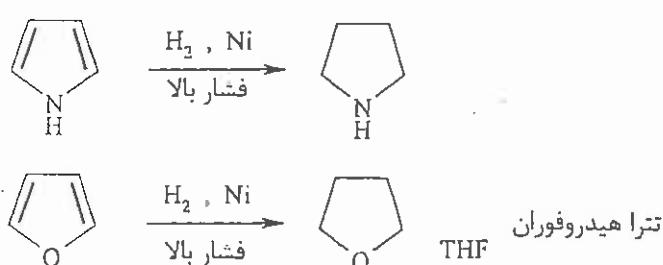
۱- استخلاف روی جهت گیری حمله الکتروفیل در این ترکیبات:

- * الف - اگر استخلاف الکترون کشنه یا الکترون دهنده در موقعیت ۲ باشد، هدایت کننده موقعیت ۵ است.
- * ب - اگر استخلاف الکترون دهنده در موقعیت ۳ باشد، هدایت کننده موقعیت ۲ است.
- * ج - اگر استخلاف الکترون کشنه در موقعیت ۳ باشد، هدایت کننده موقعیت ۵ است.

مثال :



۲- احیاء این ترکیبات : این ترکیبات در حضور گاز هیدروژن و کاتالیزور Ni به هتروسیکل‌های اشباع شده پنج عضوی تبدیل می‌شود.



نکته : تراهیدروفوران یک حللا اپرتویک مهم در شیمی آلی است.

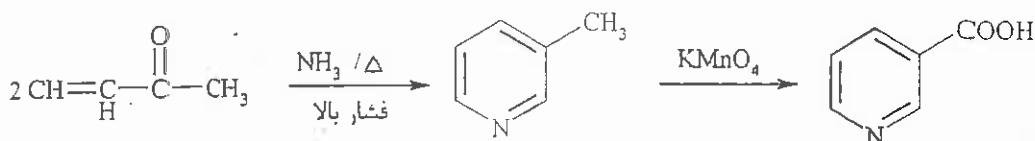
حلقه‌های شش عضوی

مهم‌ترین این هتروسیکل‌های شش عضوی، پیریدین است که با داشتن ۶ الکترون آромاتیک است.

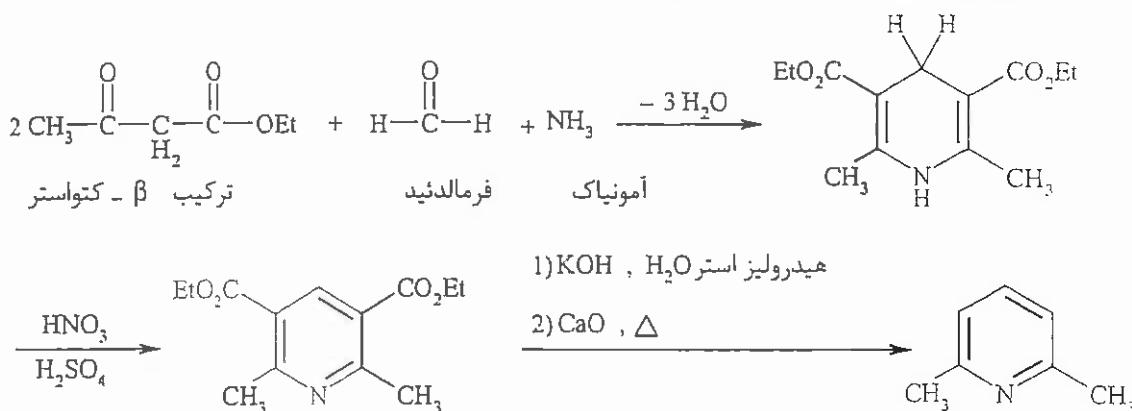


روش تهیه پیریدین:

۱- در روش صنعتی پیریدین را از واکنش زیر تهیه می‌کنند.



۲- در آزمایشگاه می‌توان پیریدین را از روت سنتر هانش - پیریدین تهیه کرد.

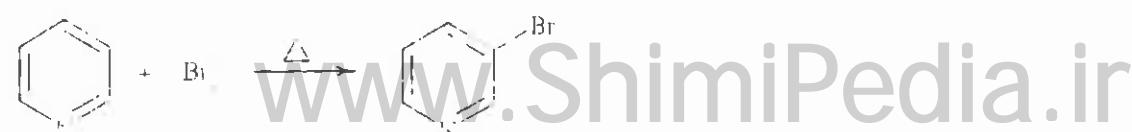
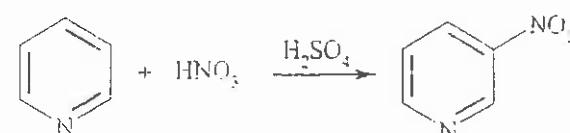


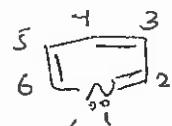
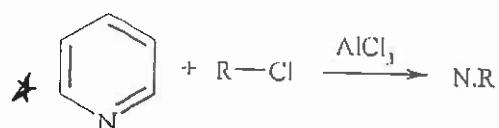
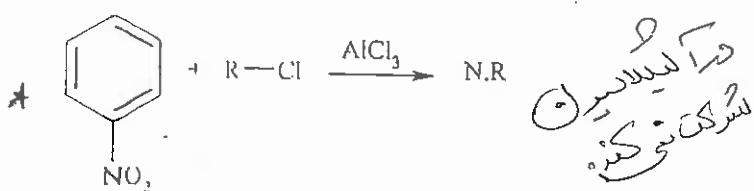
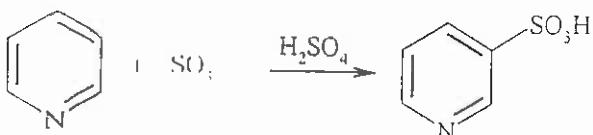
نکته: در این مخلوط H_2SO_4 و HNO_3 نقش اکسیدکنندگی (هیدروژن‌گیری) را دارد.

واکنش‌های پیریدین:

۱- قدرت بازی: از آن جایی که جفت الکترون پیریدین مثل بیرون در رزونانس حلقه شرکت نمی‌کند، قدرت بازی آن از بیرون بیشتر است همچنین بازقویی بری از آلیاتیک است اما از آمین‌های آلیاتیک قدرت بازی کمتری دارد.

۲- واکنش جانشینی الکتروفیلی: پیریدین از نظر تمايل به واکنش جانشینی الکتروفیلی مثل نیتروبتن عمل می‌کند. پیریدین واکنش‌های جانشین الکتروفیلی را عموماً در نقیبت (3) انجام می‌دهد.





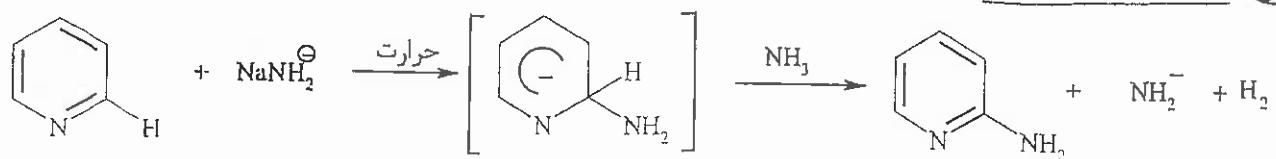
۱- السلسیلیک اتروفیلی هم موقعیت ۳

۲- همچنان فلکلیکی هم موقعیت ۵

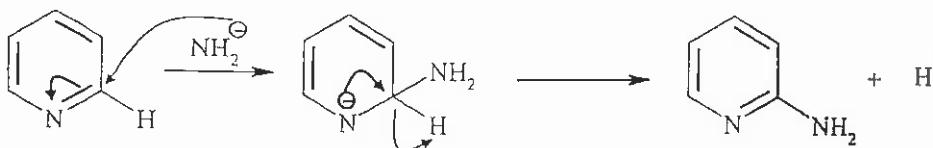
۳- همچنان فلکلیکی هم موقعیت ۶

۴- همچنان فلکلیکی هم موقعیت ۷

۳- واکنش جانشینی نوکلئوفیلی پیریدین: برخلاف بنزن پیریدین واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی را انجام می‌دهد و مانند حلقه بنزنی دارای گروه‌های الکترون کشنده قوی عمل می‌کند. پیریدین و واکنش‌های جایگزین نوکلئوفیلی را به طور عمده در موقعیت ۴ به صورت فرعی در موقعیت ۴ انجام می‌دهد.



mekanisim این واکنش به صورت زیر است:

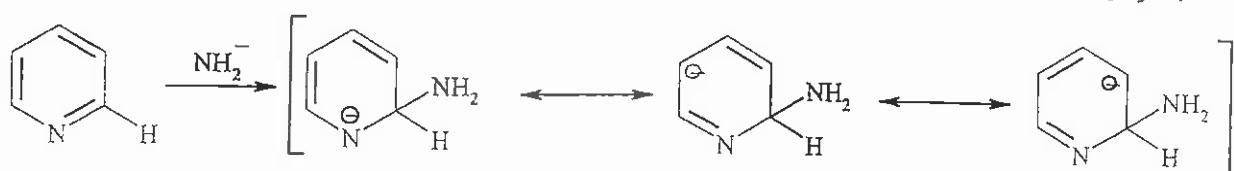


مرحله اول که در آن آروماتیسیته حلقه به هم می‌خورد مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

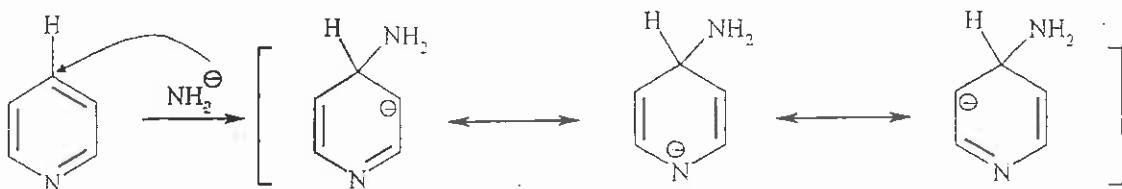
نکته: حد واسط حمله نوکلئوفیل به موقعیت ۲ و ۴ هیبریدهای رزونانسی دارد که در یکی از آنها بار منفی روی اتم الکترونگاتیو

نیتروژن است و پایدار است:

حمله به موقعیت ۲

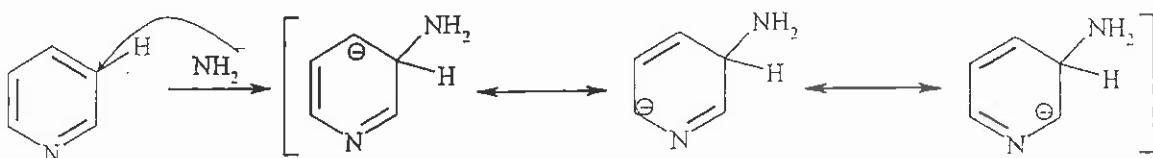


حمله به موقعیت ۴

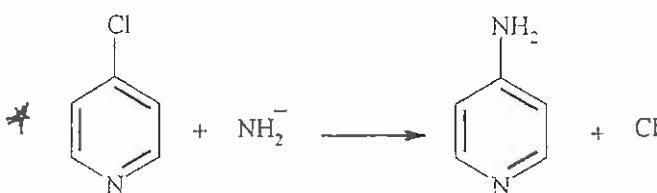
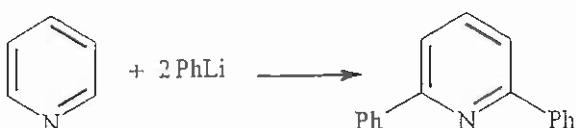
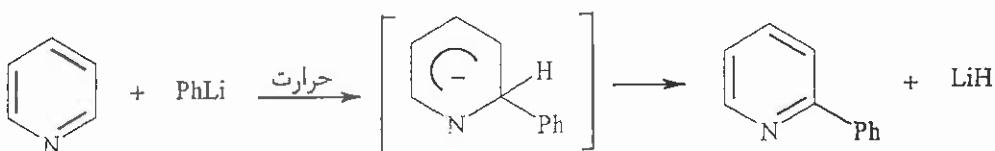


بار منفی روی نیتروژن - پایدار

اما حمله به موقعیت ۳ چنین فرم رزونانسی را ایجاد نمی‌کند.

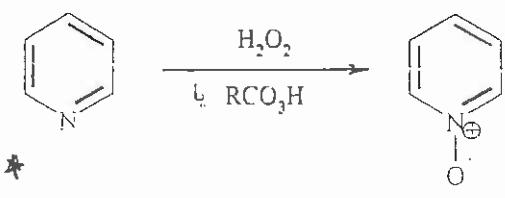


مثال :



نکات:

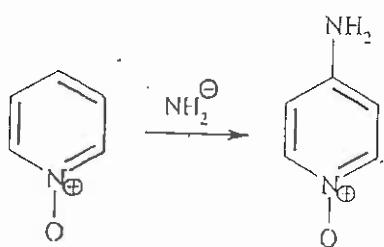
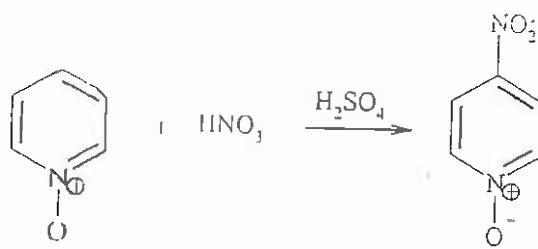
۱- از اکساین بیریدین شر حضور آب اکسیرزه یا پراسید بیریدین اکسید حاصل می‌شود.



پرسن السد
در اکسید کردن تریولی و فلوروپیریدین هم می‌تواند
که در موقعیت ۴ و ۶ باشد

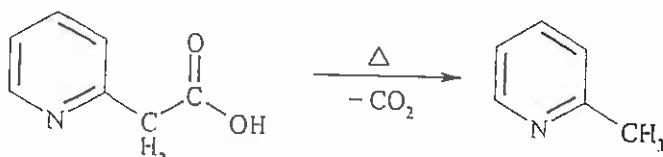
بیریدین اکسید جاسیسی الکترو-غیلی و نوکلوفیلی را خود به صور غمده در موقعیت ۴ و ۶ به شکر غیرتی شر بیفعیت ناخوا

نمی‌دهد.

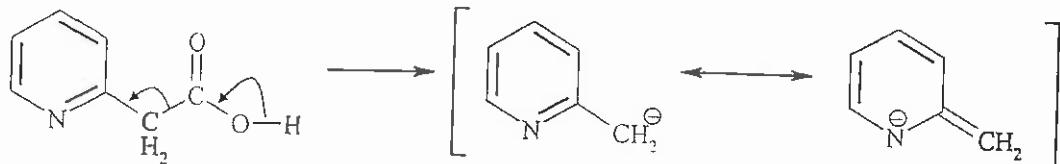


۲- ترکیبات زیر در اثر حرارت به راحتی CO_2 از دست می‌دهند. زیرا در اثر رزونانس بارمنفی وی نیتروژن پیریدین قرار می‌گیرد

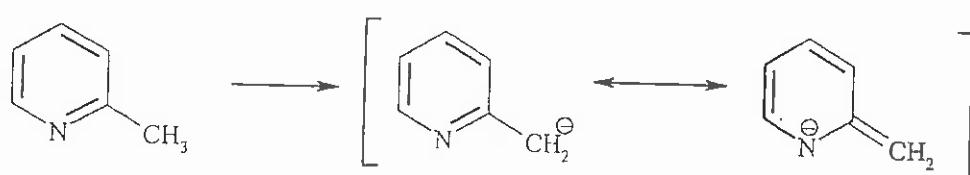
و پایدار می‌شود.



مکانیسم:



بار منفی روی اتم الکترونگاتیو نیتروژن
با توجه به مکانیسم گفته شده، پروتون گروه آلکیل ترکیب زیر می‌تواند خاصیت اسیدی داشته باشد. زیرا آنیون حاصل دارای یک فرم رزونانسی پایدار است.



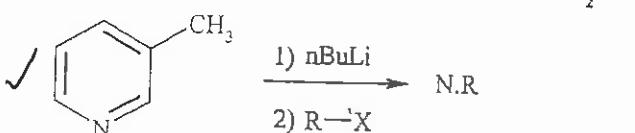
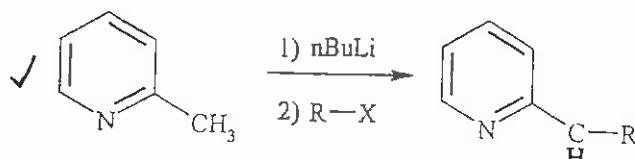
بار منفی روی اتم الکترونگاتیو نیتروژن

اسکولفت سده

مثال :

- هاکوکور در روی C همراه با C همراه با C

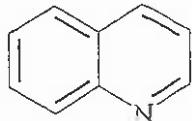
۱) فعله حاصلیت اسیدی طلبی



کینولین

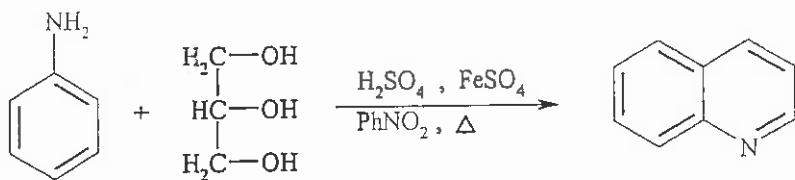
این ترکیب با داشتن ۱۰ الکترون π در حال رزونانس آروماتیک است.

۸ درجه عیتی^۱ فردر.

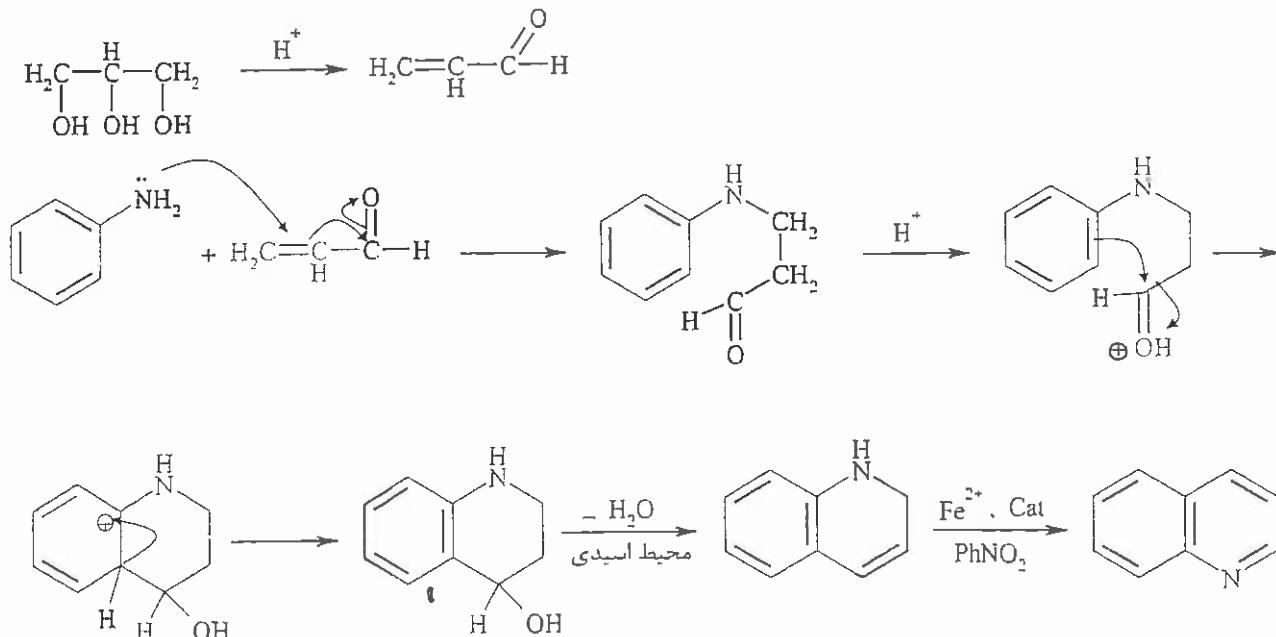


روش تهیه کینولین:

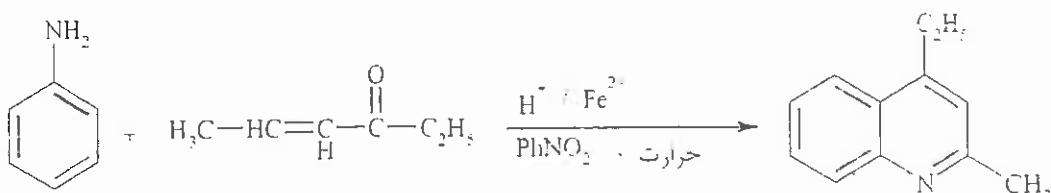
کینولین را می‌توان از واکنش آنیلین با گلیسرین در محیط اسیدی و در حضور سولفات آهن II و نیتروبنزن تهیه کرد.



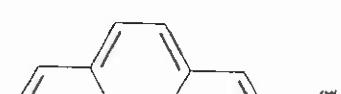
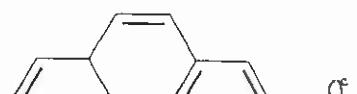
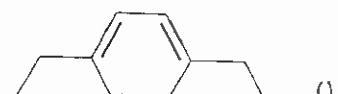
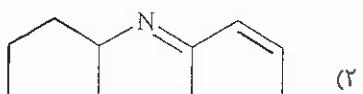
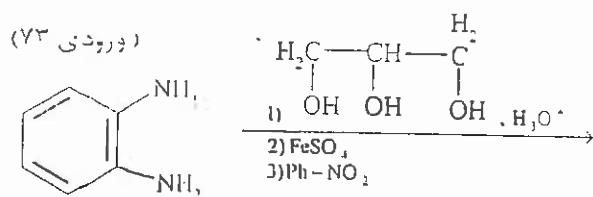
در مکانیسم این واکنش ابتدا گلیسرین در حضور اسید به آلدید α و β -غیراشباعی تبدیل می‌شود.



مثال:

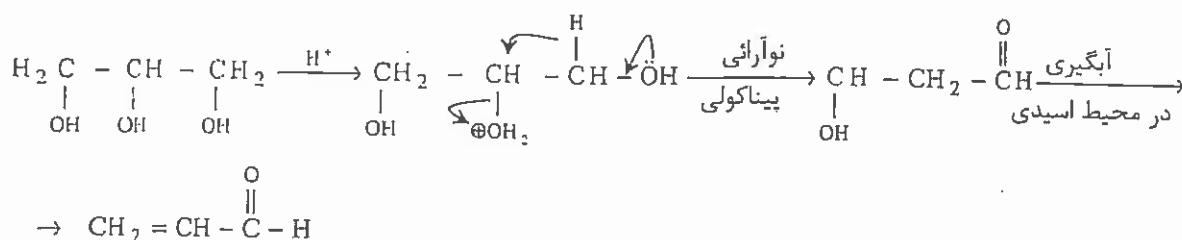


تمرین: محصول حاصل از واکنش مقابله چیست؟

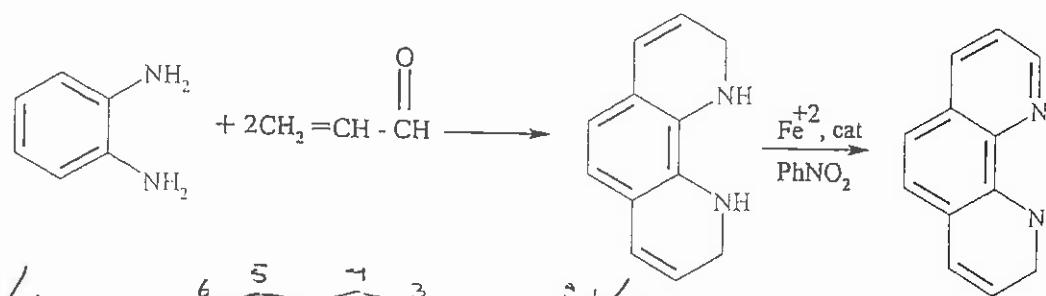


حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

ابتدا گلیسرین طبق مکانیسم زیر در حضور اسید به ترکیب α و β غیراشباعی تبدیل می‌شود.



پس کینولین طبق مکانیسم گفته شده تولید می‌شود. در اینجا ایجاد کینولین از دو طرف است.



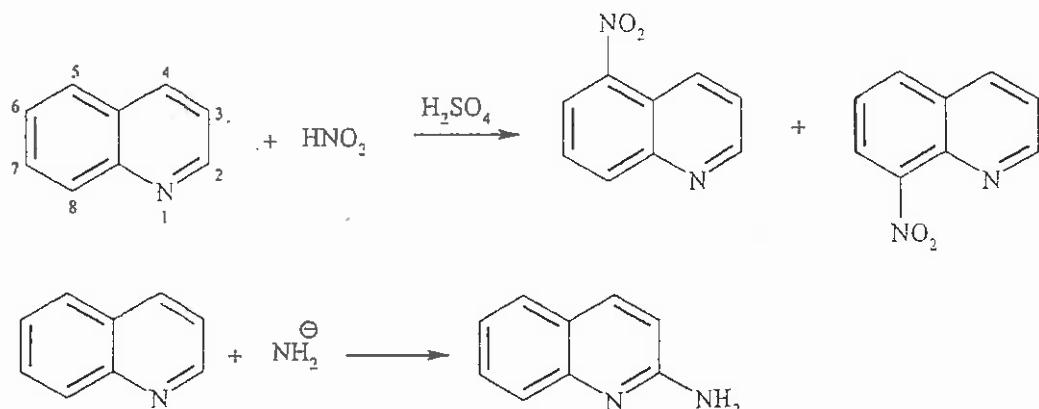
واکنش‌های کینولین:

۱- کینولین یک حلقه بنزنی دارد که واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهد و یک حلقه پیریدینی دارد که واکنش‌های جایگزینی نوکلوفیلی را انجام می‌دهد.

کینولین واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۵ و ۸ انجام می‌دهد ولی جایگزین نوکلوفیلی را در موقعیت ۲ انجام می‌دهد.

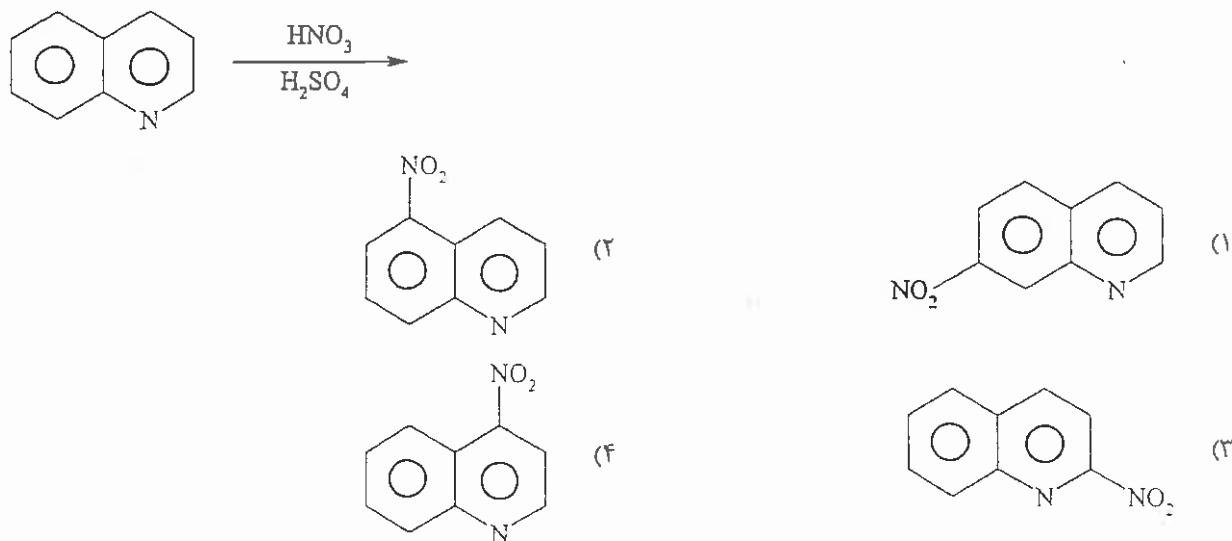
۲- اکسایش شدید کینولین با KMnO_4 : حلقة بنزن که فعالیت پیشتری دارد KMnO_4 می‌باشد.

مثال :



(ورودی ۸۶)

تمرین: محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

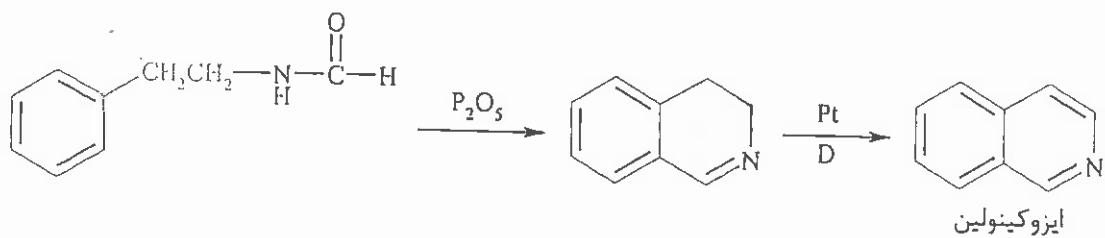
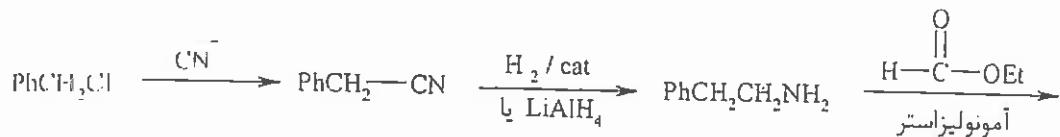


حل : با توجه به این که حلقه پیریدین مانند نیتروبیتزن عمل می‌کند و لذا الکتروفیل $\left(\text{NO}_2^+\right)$ در حلقه مجاور وارد می‌شود لذا محصول گزینه ۲ حاصل می‌شود.

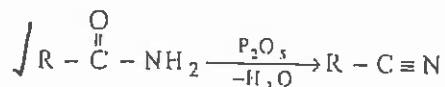
ایزوکینولین:

این ترکیب نیز با داشتن ۱۰ الکترون π در حال ریزونانس اروماتیک است.

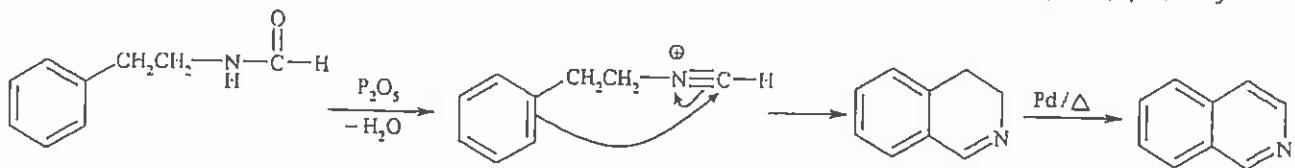
روش تهیه ایزوکینولین:



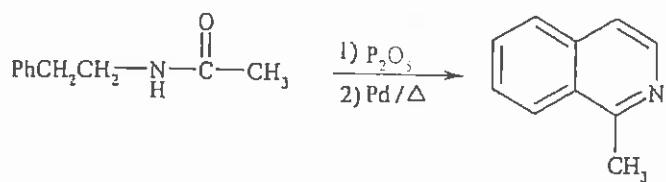
یادآوری:



در مکانیسم تهیه ایزوکینولین نیز وقتی P_2O_5 به کار ببریم آبگیری صورت می‌گیرد.

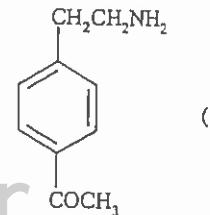
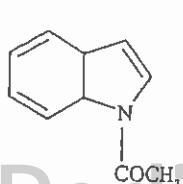
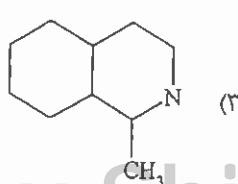
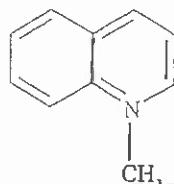
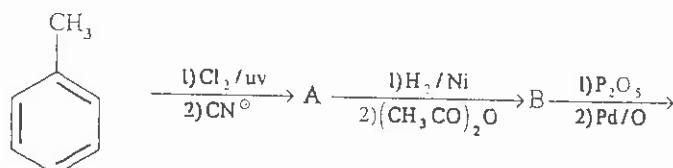


مثال :

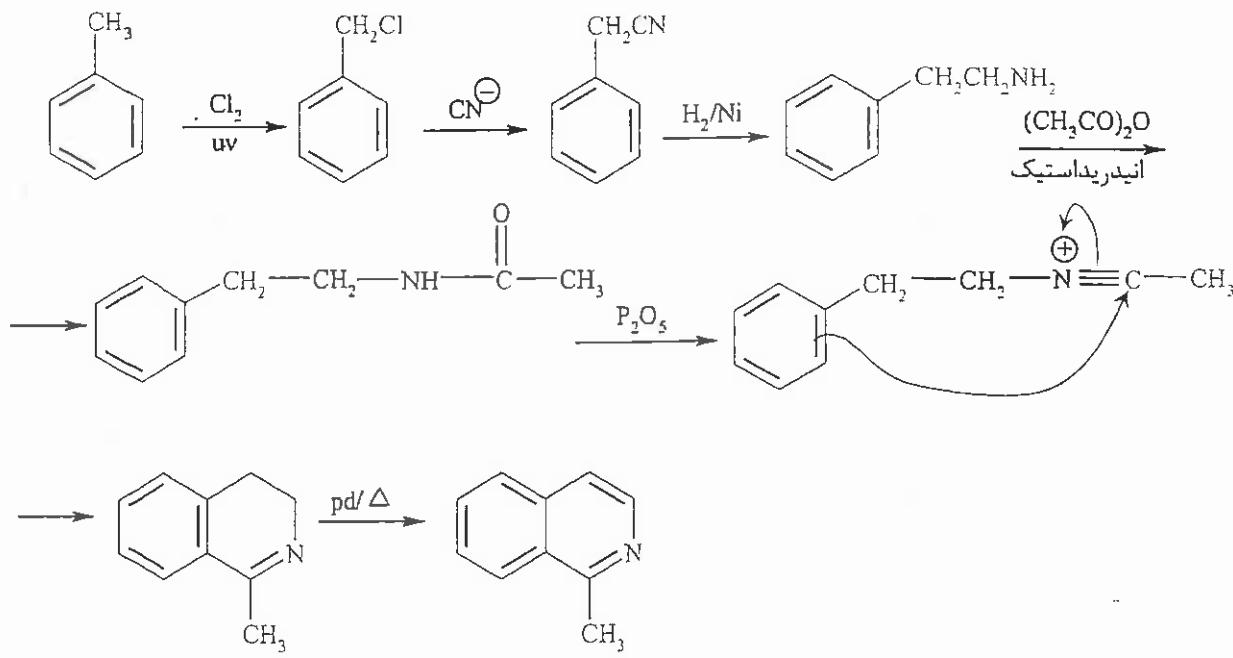


(ورودی)

تمرین : در واکنش مقابل محصول C کدام است؟

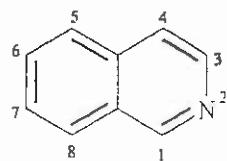


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



واکنش‌های ایزوکینولین:

این ترکیب واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۵ و واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی را در موقعیت ۱ انجام می‌دهد.

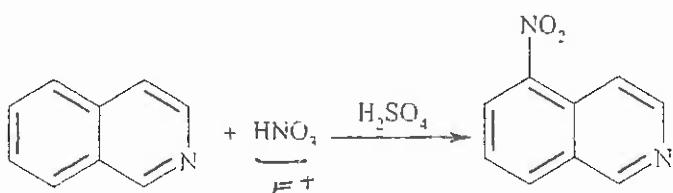
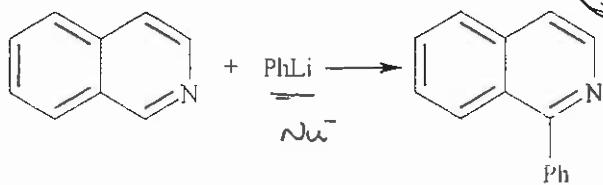


۱ در موقعیت ۲ فعال است.

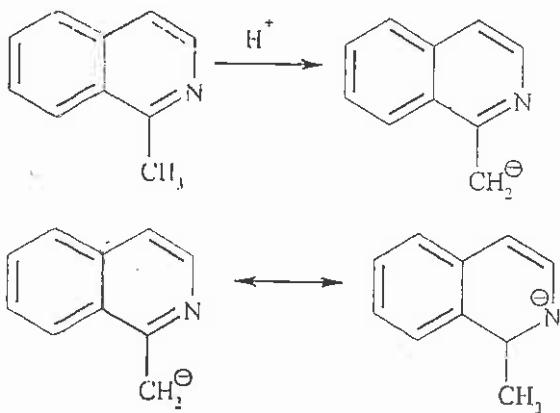
۲ هاست کینولین اسفلنی الکتروفیلی در موقعیت ۵ است.

حل چون N در موقعیت ۲ دارد کرکره، در ایزوکینولین

مثال: اسفلنی خطا رویی در موقعیت ۱ اسفلنی لسترد.

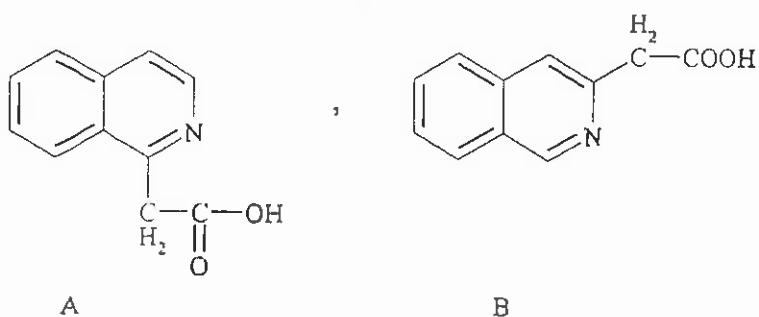


نکته: ترکیب زیر دارای بروتون اسیدی است. زیرا آنیون حاصل پایدار است.

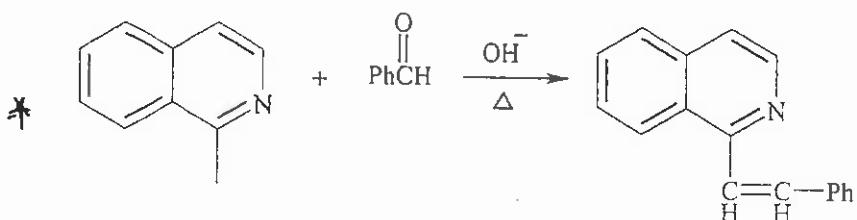


فرم رزونانسی پایدار، بارمتفی روی اتم الکترونگاتیو نیتروژن

به همین علت در مقایسه دو ترکیب زیر، ترکیب A به راحتی CO_2 از دست می‌دهد.

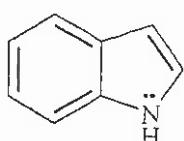


مثال:

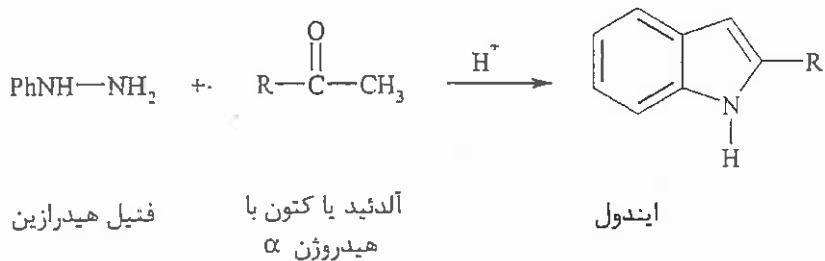


بنزوپیروول یا ایندول:

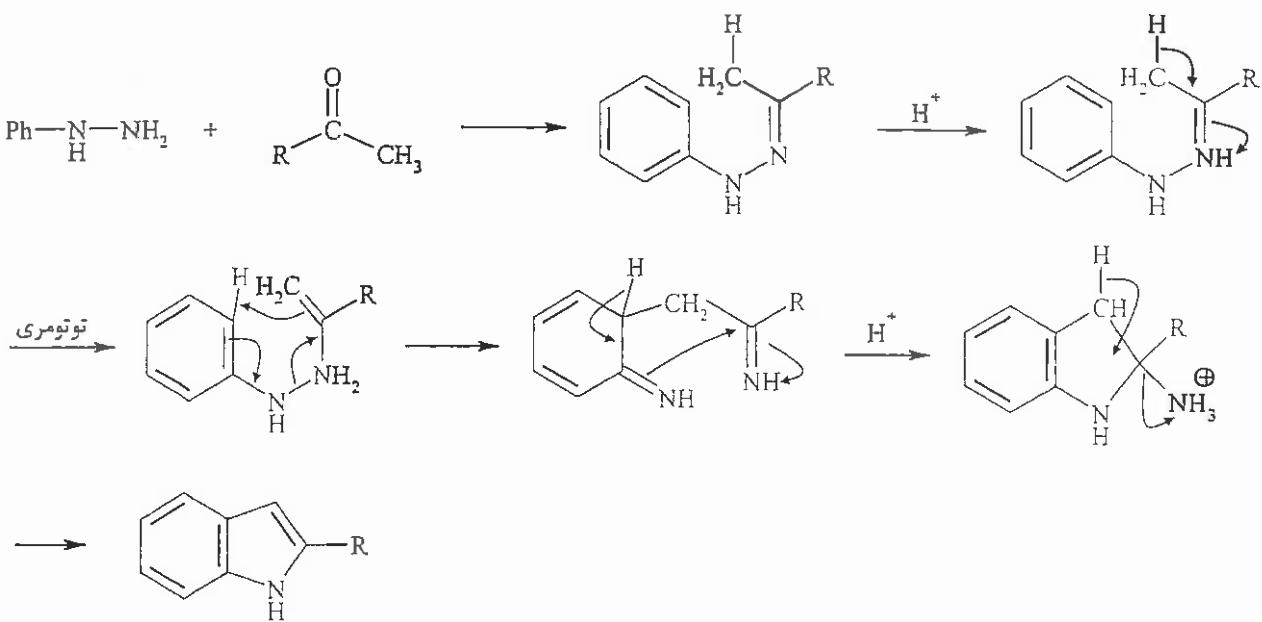
این ترکیب با داشتن ۱۰ الکترون π در حال رزونانس آروماتیک است.



روش تهیه ایندول:

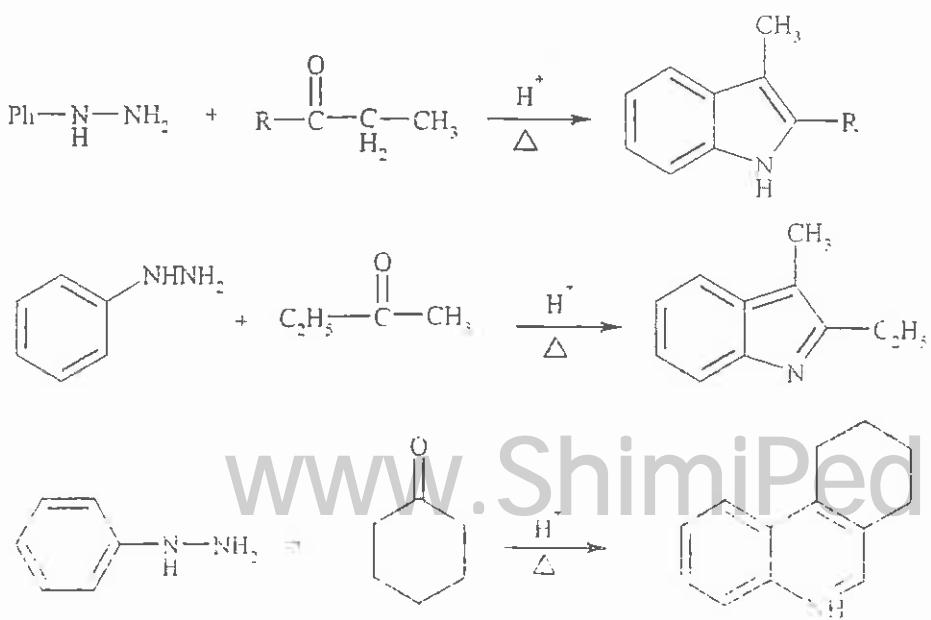


mekanizm ayni waknesh be chowrt zir ast:



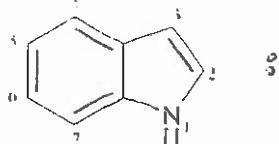
نکته: این مکانیزم در واقع نوآرایی فیشر - ایندول است.

مثال:

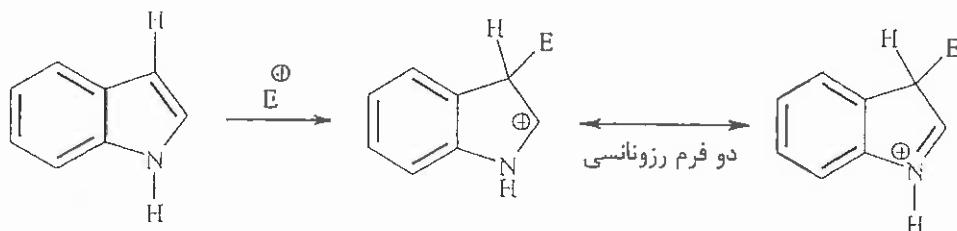


واکنش‌های ایندول:

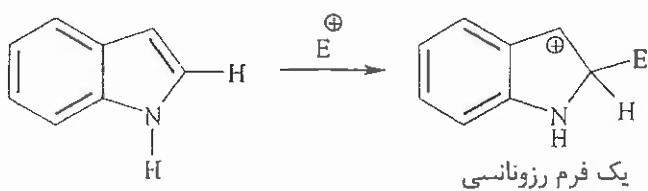
(هندلیک اترولی) : رعله پیروی و درهوفت



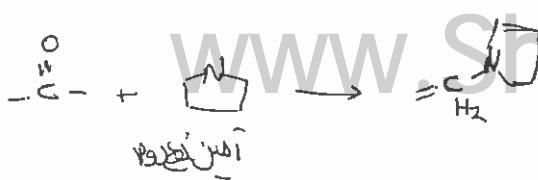
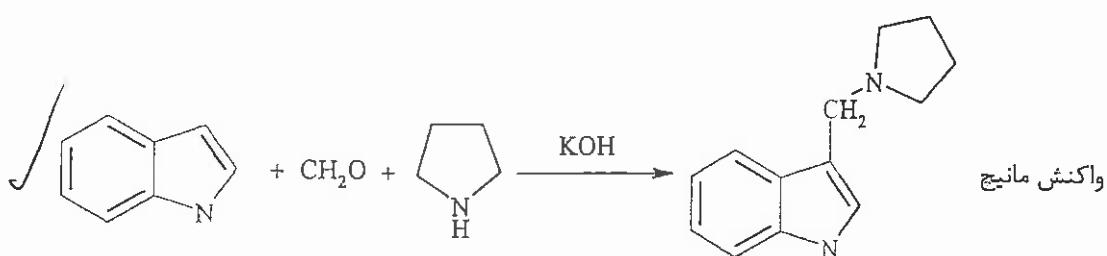
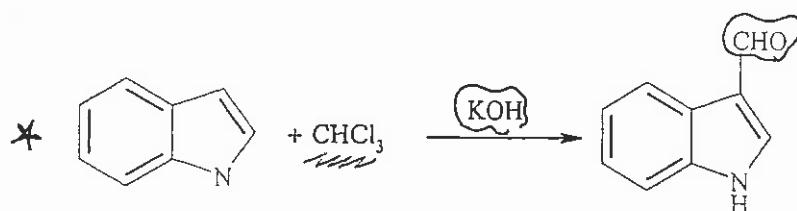
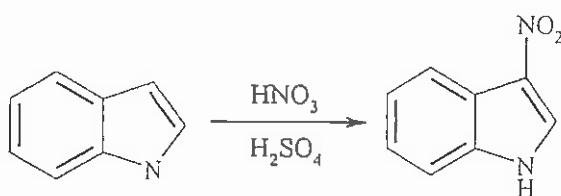
در ایندول یک حلقه بنزنی و یک حلقه پیروی حضور دارد که حلقه پیروی در واکنش جانشینی الکتروفیلی سریع بر سر کرت می‌کند. این واکنش‌ها در موقعیت 3 حلقه پیروی انجام می‌شود. زیرا حدواسط جانشینی الکتروفیلی در موقعیت 3 دو فرم رزونانسی دارد که آروماتیسته حلقه کناری نیز حفظ شده است.



ولی با جانشینی در موقعیت 2 فقط یک فرم رزونانسی دارد که آروماتیسته حلقه کناری در آن حفظ شده است.



مثال :



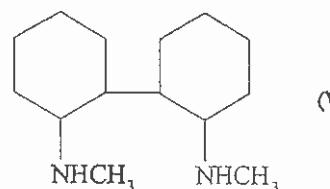
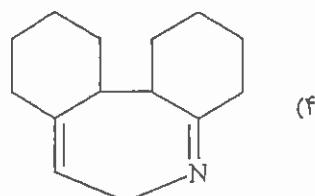
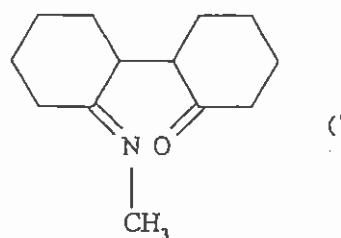
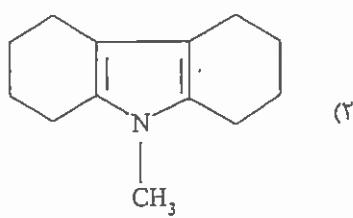
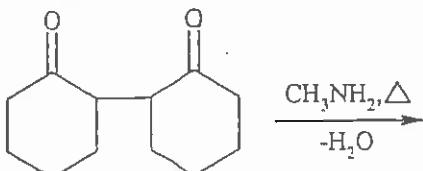
www.ShimiPedia.ir

آهنگ های

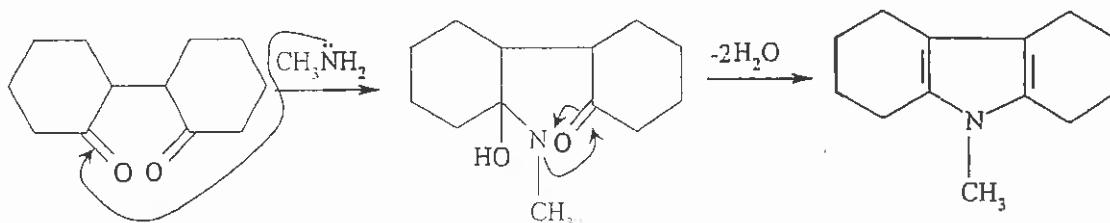
سوالات پایان فصل سیزدهم

۱ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۰)

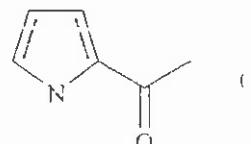
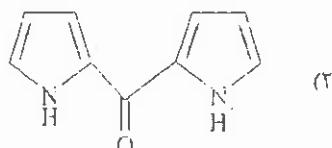
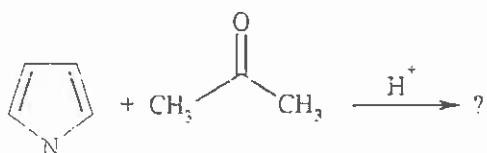


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۶۸)

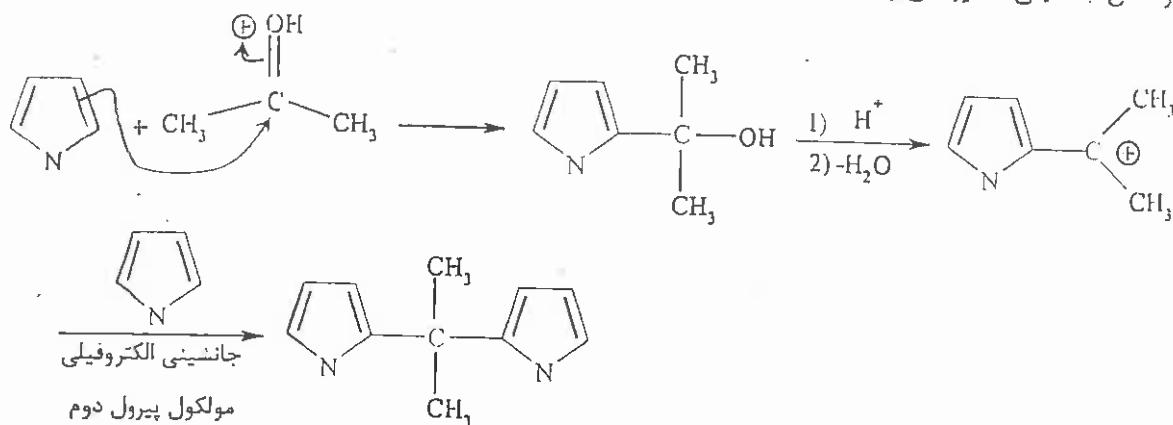
۲ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



شیمی آلی | موسسه امیرس عالی آزاد بارسه | ۱۰۴

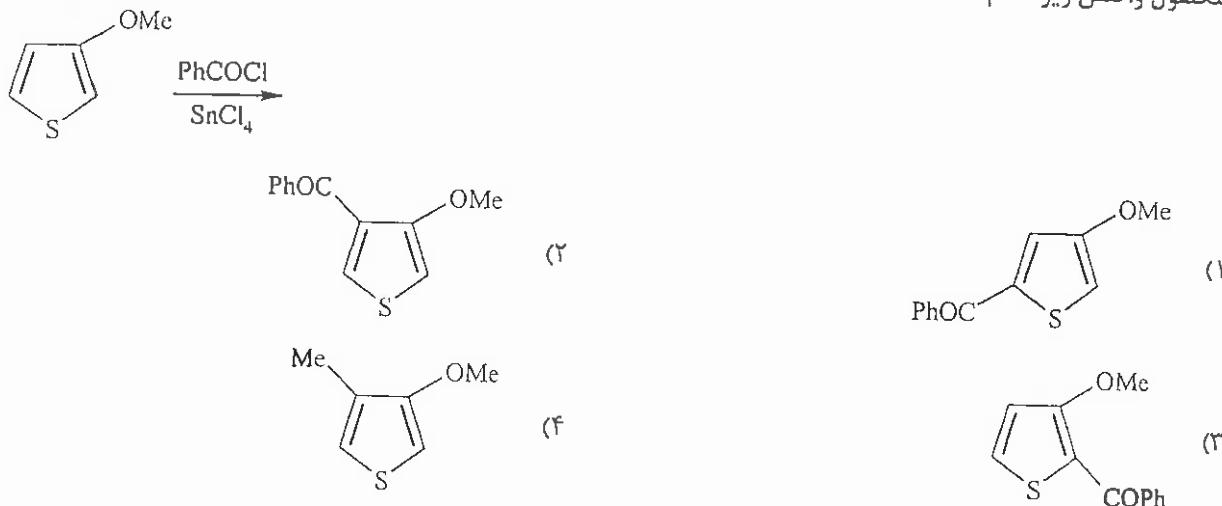
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

پیروول واکنش جانشینی الکتروفیلی را روی موقعیت ۲ انجام می دهد.



(ورودی ۷۱)

۳ - محصول واکنش زیر کدام است؟



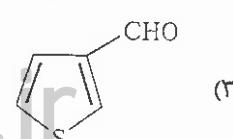
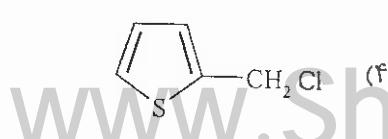
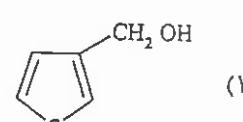
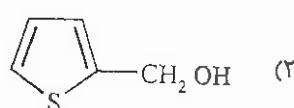
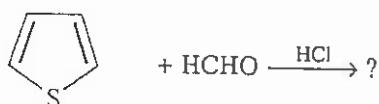
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

اگر استخلاف الکتروندهنده روی موقعیت ۳ تیوفن باشد واکنش جانشینی الکتروفیلی (مانند آسیلاسیون فریدل کرافتس) در

موقعیت ۲ صورت می گیرد.

۴ - عده محصول واکنش مقابله کدام است؟

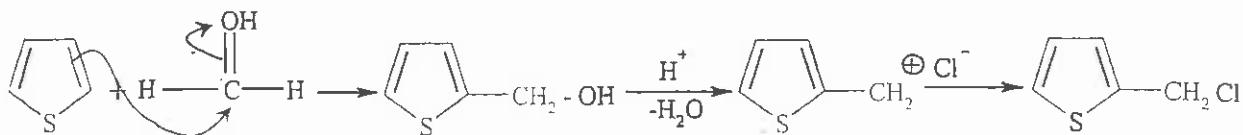
(ورودی ۷۴)



www.ShimiPedia.ir

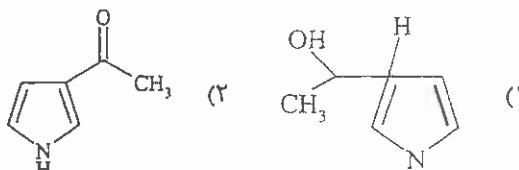
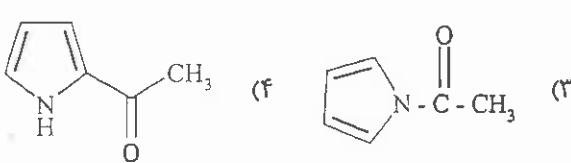
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

جانشینی الکتروفیلی روی تیوفن در موقعیت ۲ صورت می‌گیرد.



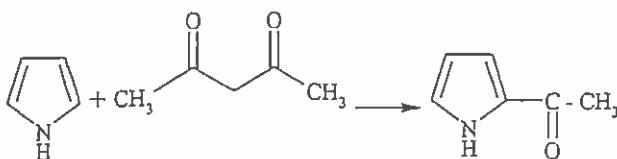
(ورودی ۷۶)

۵ - محصول واکنش زیر چیست؟



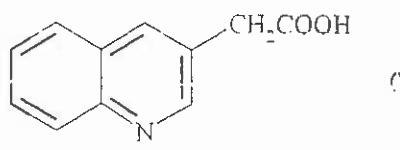
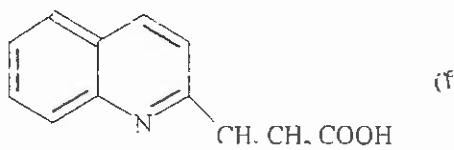
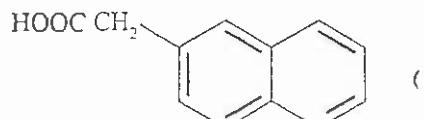
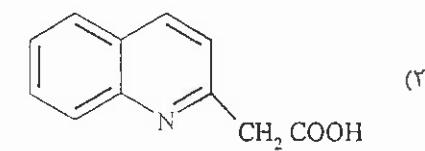
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

واکنش جانشینی الکتروفیلی روی پیروول در موقعیت ۲ صورت می‌گیرد. (آسیلاسیون فریدل - کرافتس روی حلقه آромاتیک فعال پیروول با استفاده از انیدرید استیک اسید).

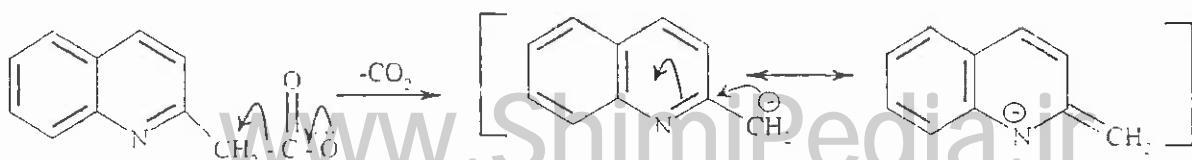


(ورودی ۷۵)

۶ - کدام ترکیب گاز CO2 را آسان‌تر آزاد می‌کند؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

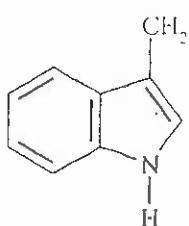
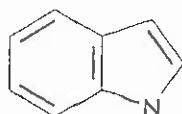


سازگاری روی این الکتروسیانی - نامدار

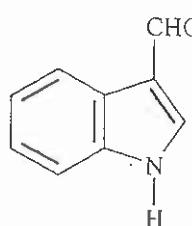
آن بکست ناخوبی CO_2 آسیبی حاصل می‌نماید که بکی از عزم‌های آن نامدار است

(ورودی ۸)

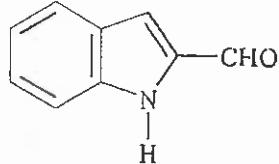
۷ - نتیجه واکنش زیر کدام یک از ترکیبات داده شده است؟



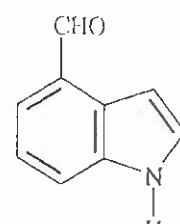
(f)



(g)



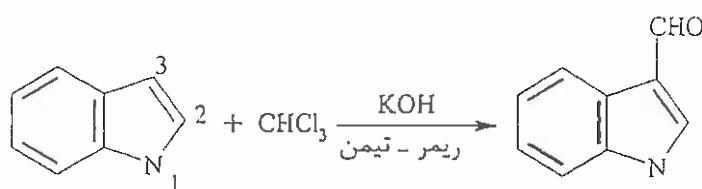
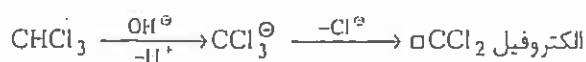
(h)



(i)

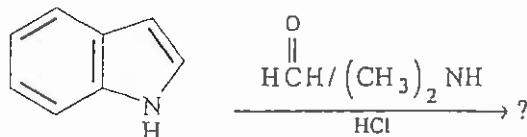
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش ریمر - تیمن یک واکنش جانشینی الکتروفیلی است که برای ایندول در موقعیت ۳ حلقه پیروی روی می‌دهد.

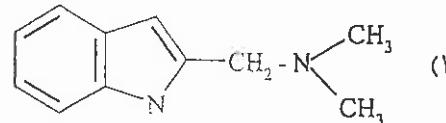
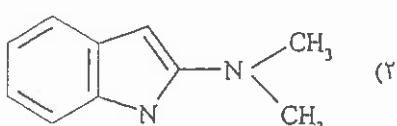


(ورودی ۶۹ و ۷۸ و ۶۵)

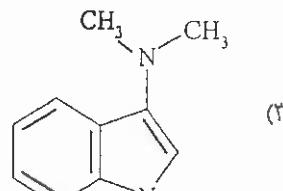
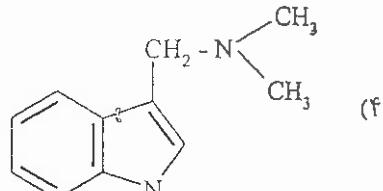
۸ - محصول واکنش مقابله کدام است؟



(۲)



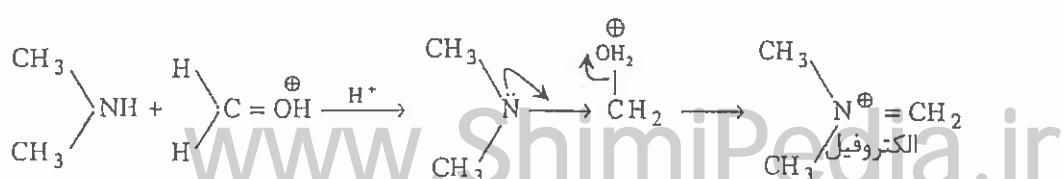
(i)



(h)

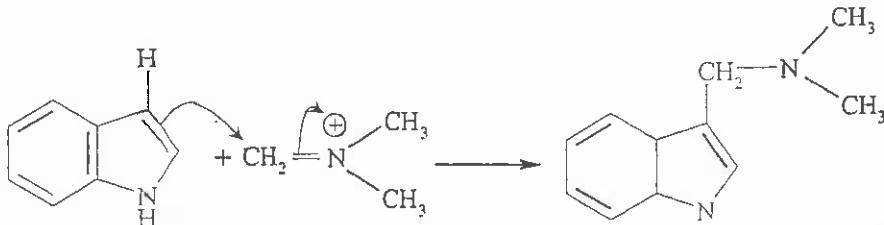
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

واکنش مانیچ روی ایندول صورت می‌گیرد. در واکنش مانیچ نمک ایمینیوم حد واسطه به عنوان الکتروفیل عمل می‌کند.

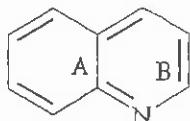


www.ShimiPedia.ir

می‌دانیم که واکنش‌های جانشینی الکتروفیل روی ایندول در موقعیت ۳ حلقه بیرون روی می‌دهد.



۹ - در واکنش جانشینی الکتروفیلی روی کینولین الکتروفیل روی کدام حلقة در کدام موقعیت قرار می‌گیرد؟ (ورودی ۷۱)

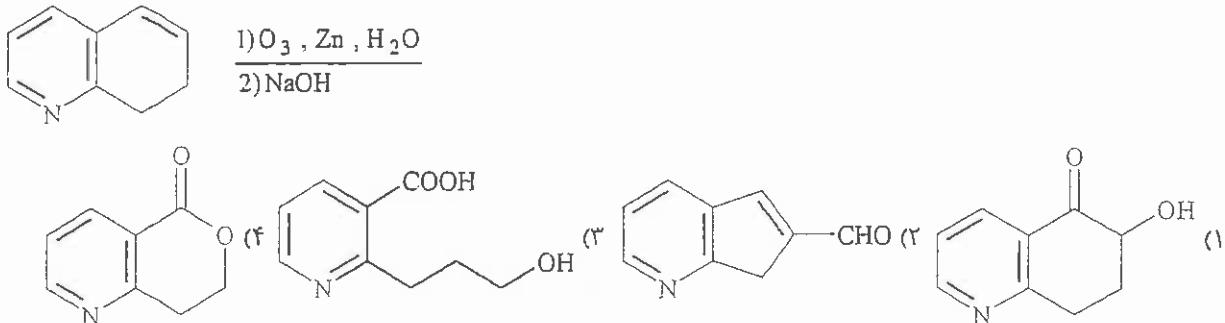


(۱) حلقة B - موقعیت ۳ (۲) حلقة A - موقعیت ۵ و ۸ (۳) حلقة A - موقعیت ۸ (۴) حلقة A - موقعیت ۵

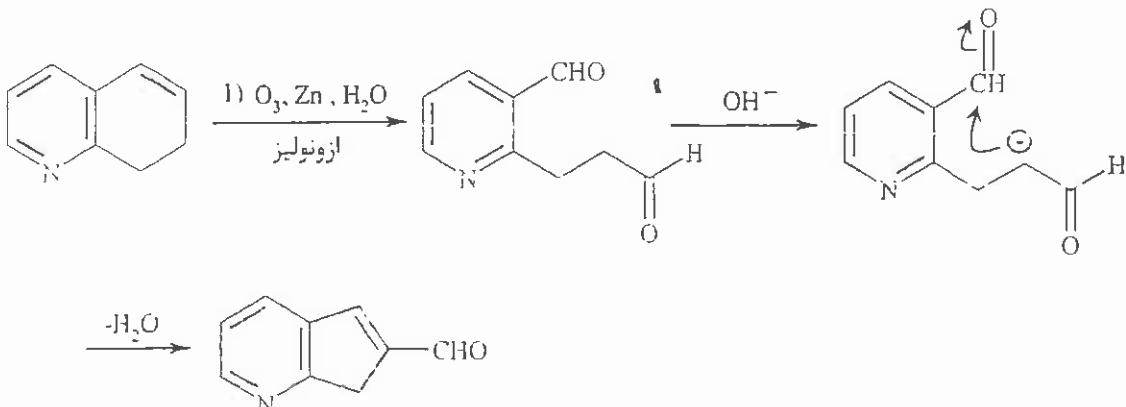
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

واکنش‌های جانشینی الکتروفیل کینولین روی حلقة بنزنی و در موقعیت ۵ و ۸ انجام می‌شود.

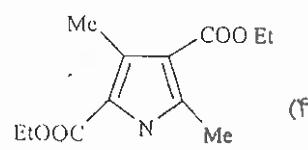
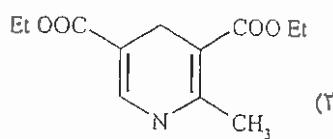
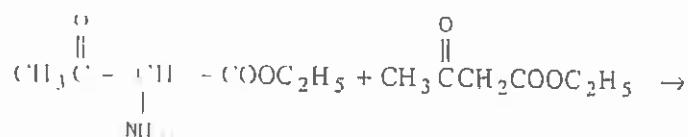
۱۰ - محصول واکنش مقابله چیست؟ (ورودی ۸۱)



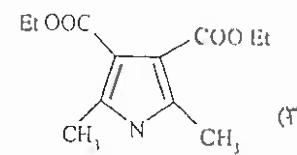
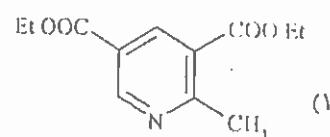
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



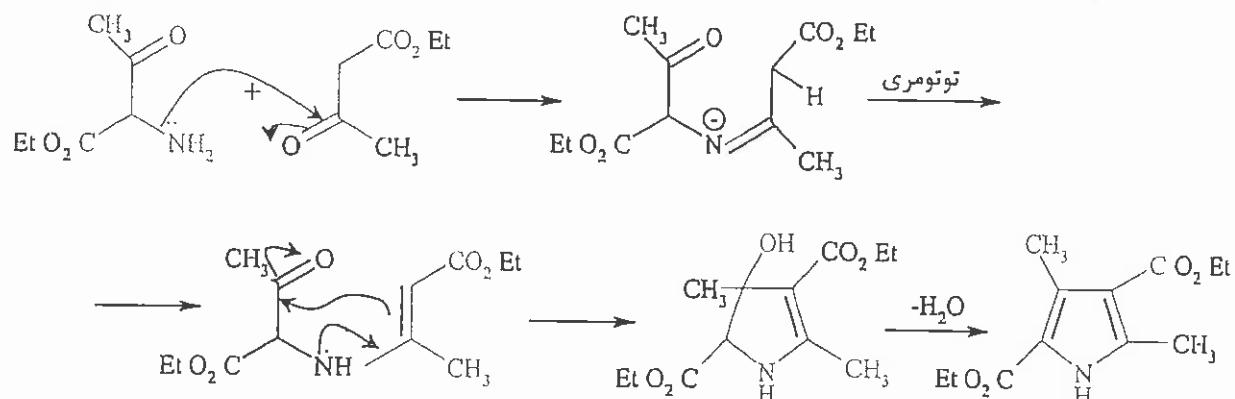
(۸۱) درودی



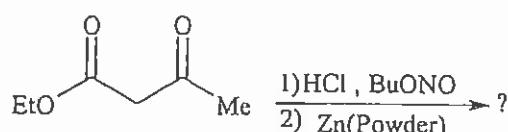
۱۱ - محصول واکنش زیر کدام است؟



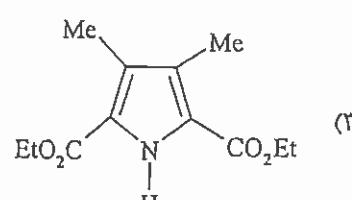
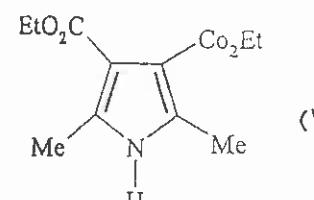
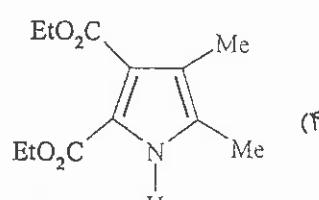
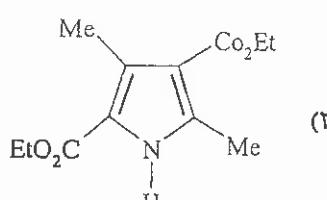
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(۸۲) درودی



۱۲ - محصول واکنش زیر کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

مکانیسم:

