

## بررسی و تأیید مکانیسم افزایش ۱، ۲ ترکیبات آلی مس بر سیستمهای سیر نشده فعال

دکتر کریم کوشا

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی

### چکیده

مطالعات پلاروگرافی برخی ترکیبات سیر نشده فعال مورد بررسی قرار میگیرد، تا مکانیسم پیشنهاد شده جهت افزایش کوپراتها بر سیستمهای سیر نشده بعنوان مکانیسم بنیادی مورد تأیید قرار گیرد. به همین منظور نتیجه مطالعات حاصل از محاسبات تقریب CNDO و فعالیت شیمیائی این ترکیبات نیز مورد مقایسه قرار میگیرند. در نتیجه یک افزایش ۱، ۲ کوپراتها بر سیستمهای مورد مطالعه به عنوان واقعیت مکانیسمی پذیرفته می شود.

*J. of Sci. Univ. Tehran, Vol 20 (1991), no 2, p. 87-92*

### The Investigation of the Mechanism of the 1,2-Addition of cuprates to the unsaturated organic Systems.

**Dr. Karim Kousha**

*Chemistry, Dep. Faculty of Science, University of Shahid Beheshti*

#### Abstract

In order to clarify the addition mechanism of the cuprate to the unsaturated compounds, the polarography of some active unsaturated compounds were studied. The results from CNDO approximation and chemical activities were compared. 1,2-addition of cuprates to the unsaturated systems were concluded.

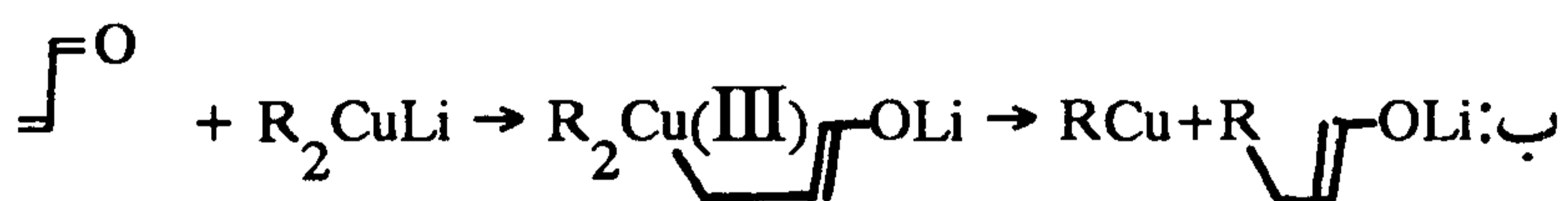
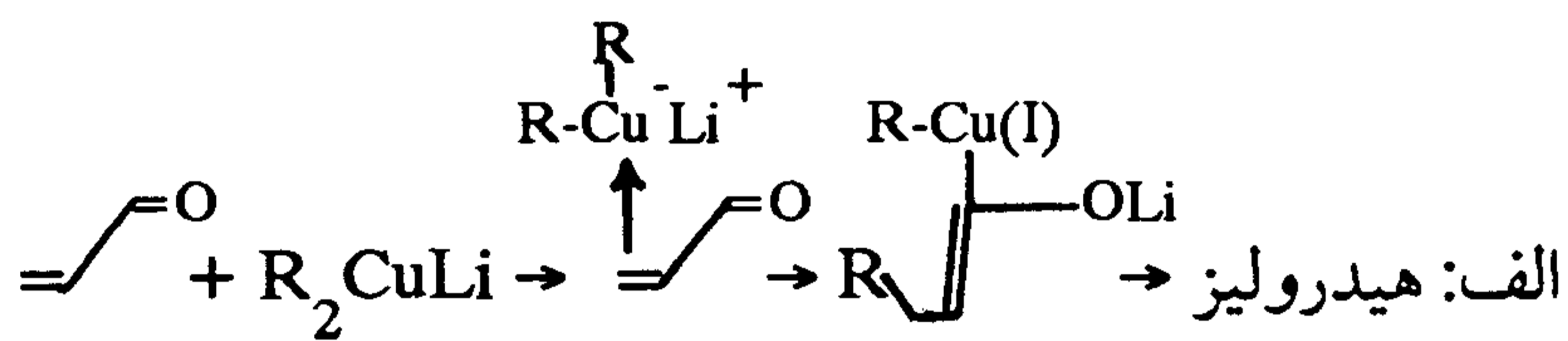
## مقدمه

مورد سولفون و سولفوکسید به حداقل می‌رسد و ما آن را ناشی از تشکیل کربانیون یا واکنش کوپرات واسطه می‌دانیم).

$E^+$  (ICH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH-C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ...)

تعیین مکانیسم این افزایش در کاربرد سنتزی این ترکیبات و به ویژه جهت تولید ترکیبات فعال نوری حائز اهمیت فراوان است و تعداد زیادی از مطالعات انجام شده را به خود اختصاص داده است.

واکنش کوپراتها با ترکیبات کربونیلی  $\alpha-\beta$  سیر نشده موجب گردیده است تا چند نوع مکانیسم زیر ارائه گردد:

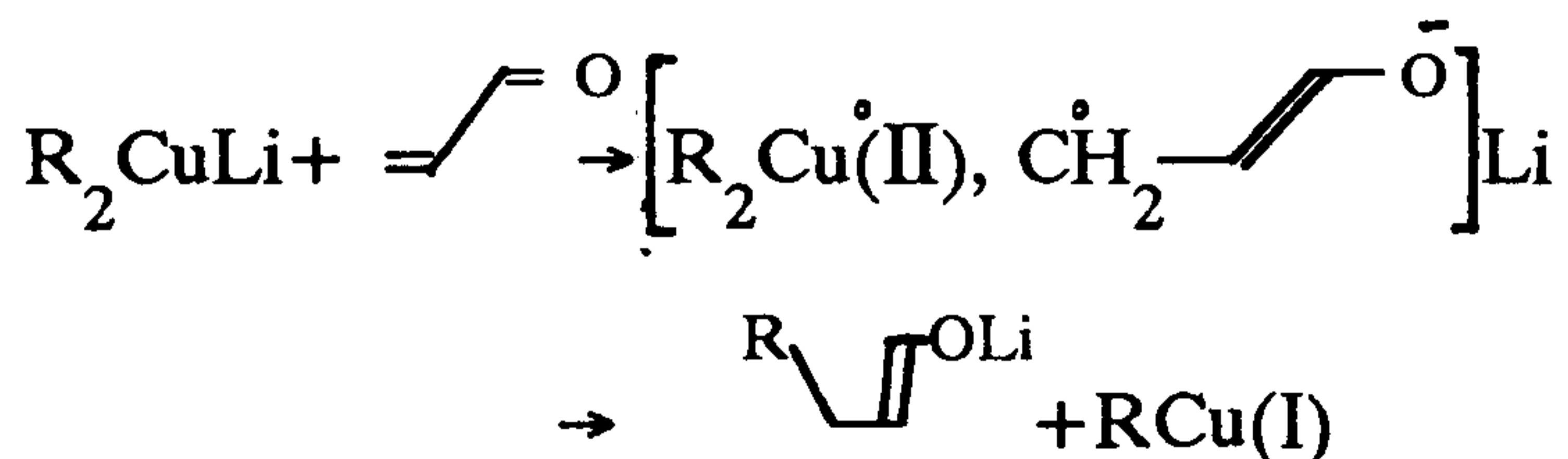


این دو مکانیسم توسط Hannah و Kendalle Whitesides مطرح گردید که با هیچ نتیجه تجربی تأیید نشده‌اند.  
ج: مکانیسم تولید رادیکال



این حالت با بررسی واکنش Cu(x) (endo-2-norbornyl) با مزیتل اکسید و لیتیم دی پروپیل کوپرات با سیکلو هگزانون رد شد، حتی وجود ایزوپرن (بعنوان عامل برای به دام انداختن رادیکال آزاد) تأثیری در سرنوشت واکنش نداشت.

د: این مکانیسم توسط پرفسور H.O. House و همکارانش پیشنهاد گردید:

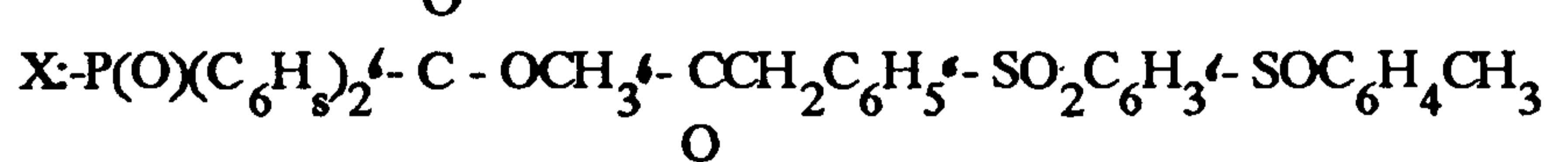
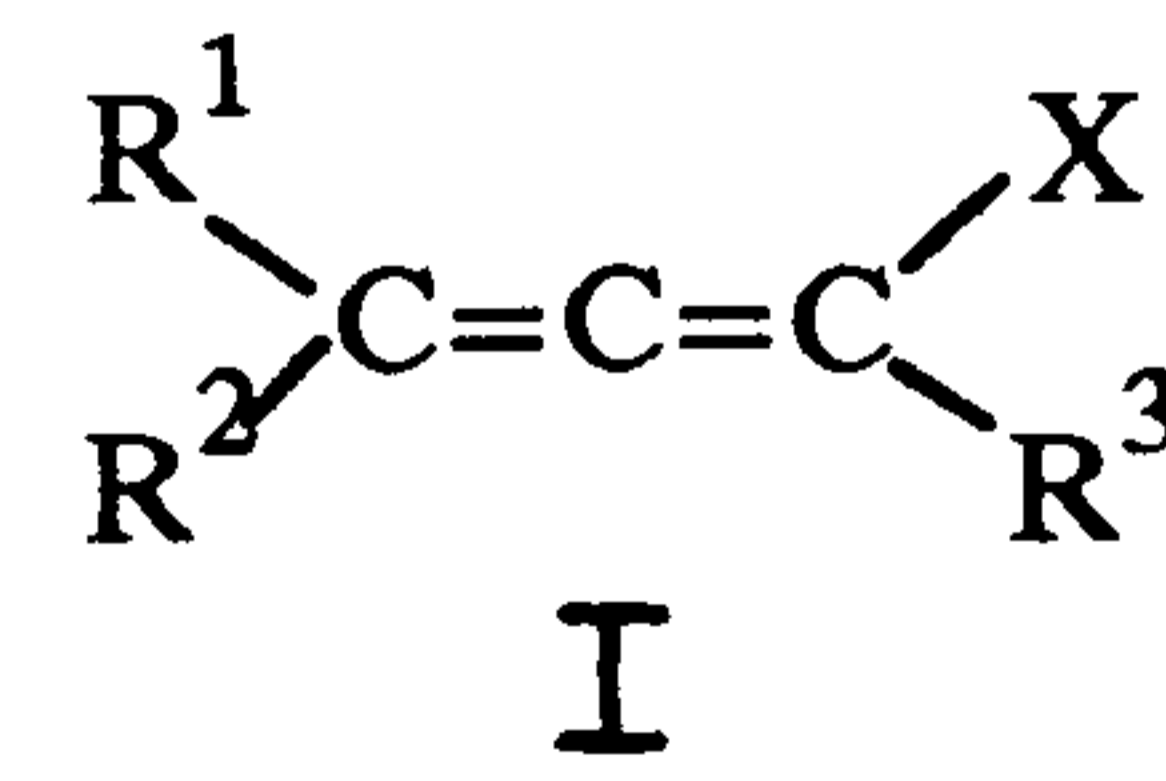


نکته اساسی انتقال يك الكترون بروی ترکیب کربونیلی است که با انتقال R و آزاد شدن RCu ادامه می‌یابد.

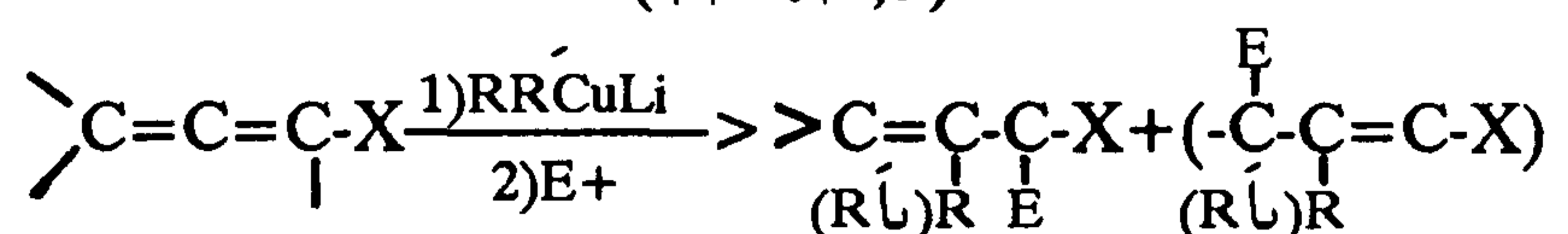
در سال ۱۹۵۲، Gilman لیتیم دی متیل کوپرات  $\text{CuLi}(\text{CH}_3)_2$  را تهیه کرد اما ویژگیهای این ترکیب تا اواسط دهه ۱۹۶۰ مورد توجه چندانی قرار نگرفت. از آن پس تحقیقات دامنه‌داری در مورد کاربرد، قابلیت‌های سنتزی و تعیین مکانیسم واکنشهای ترکیبی آلی مس صورت گرفت. (۱۰، ۱۶a,b، ۱۷a,b)

ترکیبات آلی مس که به طور متداول کوپرات نامیده می‌شوند امروز دارای فرمولهای بسیار متنوعی هستند از آن جمله میتوان از  $\text{LiCN}$ ,  $\text{RRCuLi}$ ,  $\text{ArRCuLi}$ ,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ ,  $\text{RCu(CN)ZnI}$ ,  $(\text{RRCu})_2\text{Cd}$ ,  $\text{R}_2\text{CuLi}$  و... نام برد. (۱۰، ۱۶a,b، ۱۷a,b، ۱۱، ۱۲a، ۱۵، ۲۰ و ۲۲)

گروههای R و R' یا Ar می‌توانند دارای عامل‌های مختلفی نیز باشند. ترکیبات مذکور به علت انجام سنتزهای مختلف جزء مفیدترین واکنشگرهای آلی فلزی موجود محسوب می‌شوند. با استفاده از این واکنشگرها، تشکیل پیوندهای  $\delta$  بین کربن‌ها به طور انتخابی و با راندمان بالا صورت می‌گیرد. بخشی از این واکنشها از طریق استخلاف و بخش عمده دیگر با افزایش بر پیوندهای سیر نشده انجام می‌گیرند. مطالعه اصلی ما در مورد افزایش کوپراتها بر سیستم آلی فعال شده توسط گروههای سولفون، سولفوکسید، فسفین اکسید، استروکتونی میباشد. تجربه‌های قبلی ما را قانع کرده‌است که این نوع ترکیبات برای تعیین مکانیسم واقعی افزایش کوپراتها مدلهای بسیار مناسبی هستند:

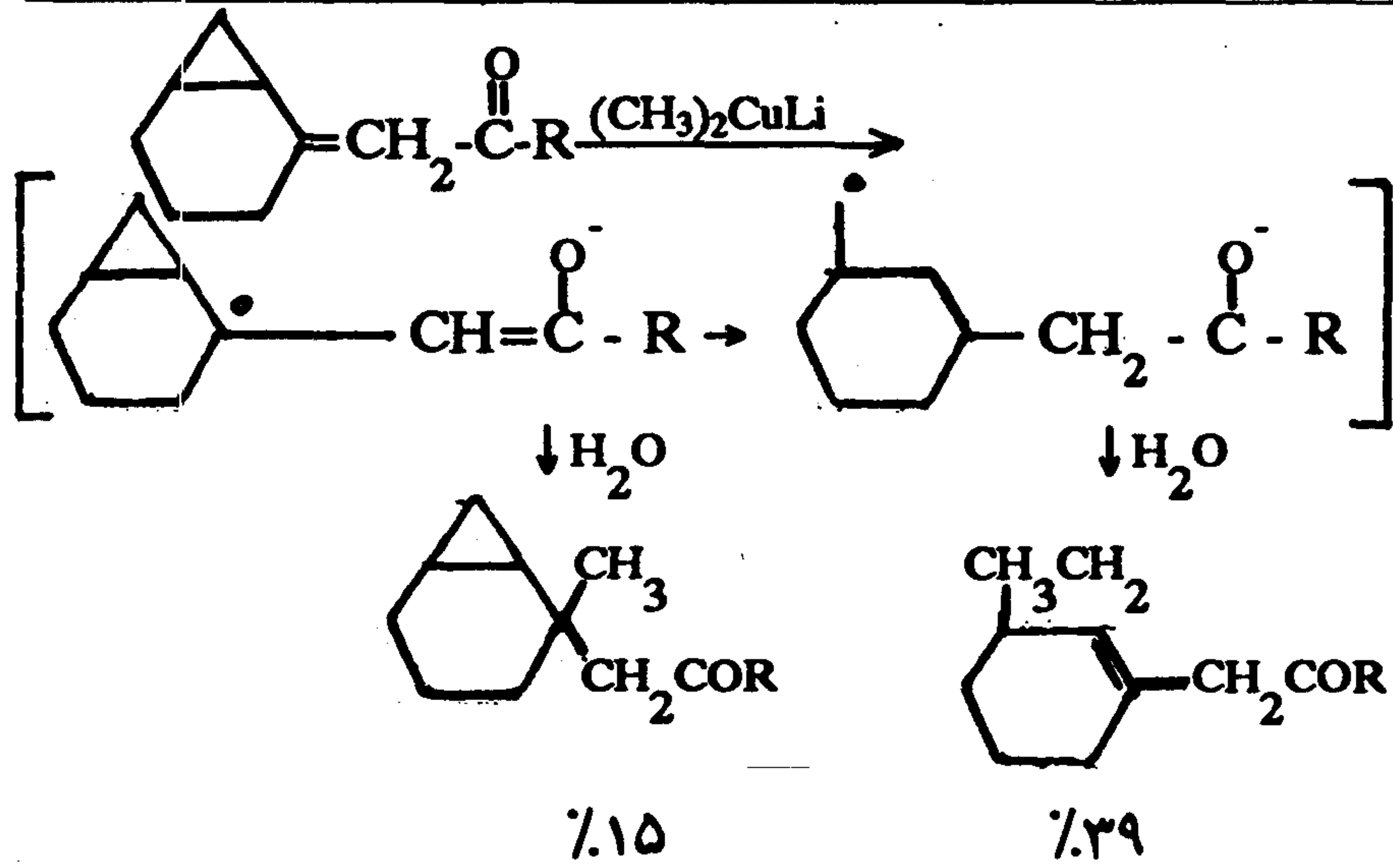


قبلاً نشان داده‌ایم که افزایش کوپراتها بر این گونه ترکیبات سیر نشده يك افزایش ۱،۲- است و تولید محصولات زیر را می‌نماید:

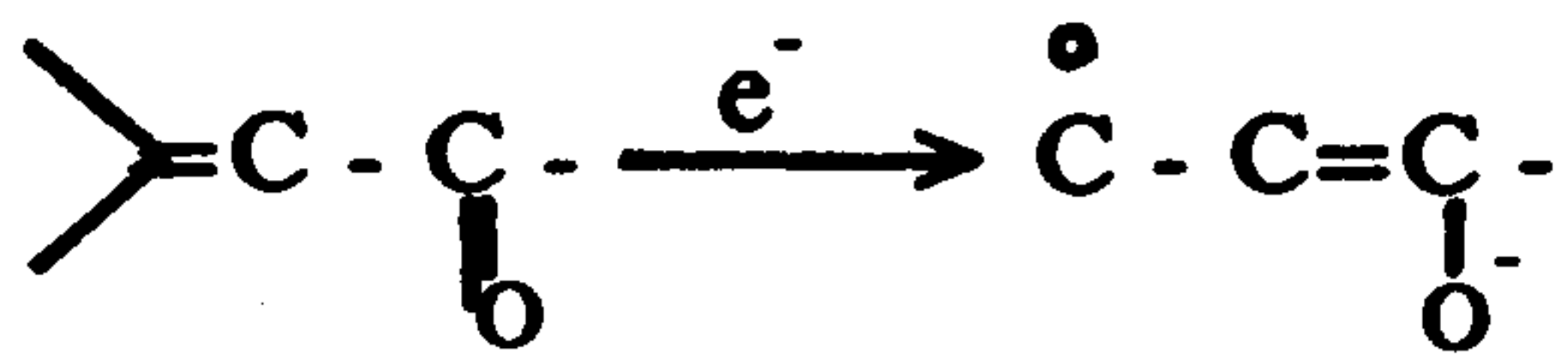


(این محصول به مقدار بسیار کمتری تولید می‌شود که در



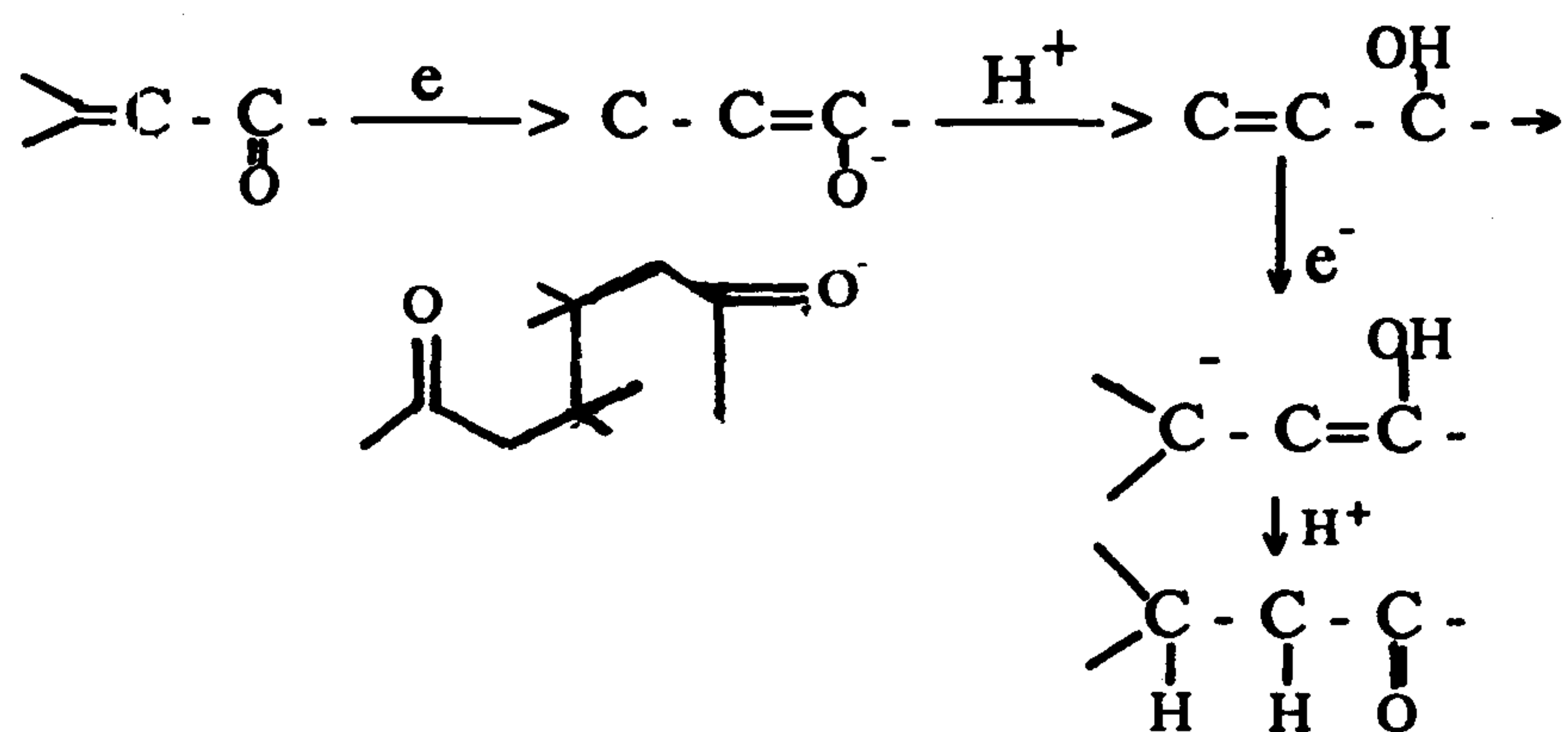


بایستی برای عمومیت بخشیدن به آن پتانسیل E<sub>1</sub> واکنش کلی زیر را به عنوان میزانی از تفاوت انرژی یون رادیکال و ماده اولیه تلقی کرد:



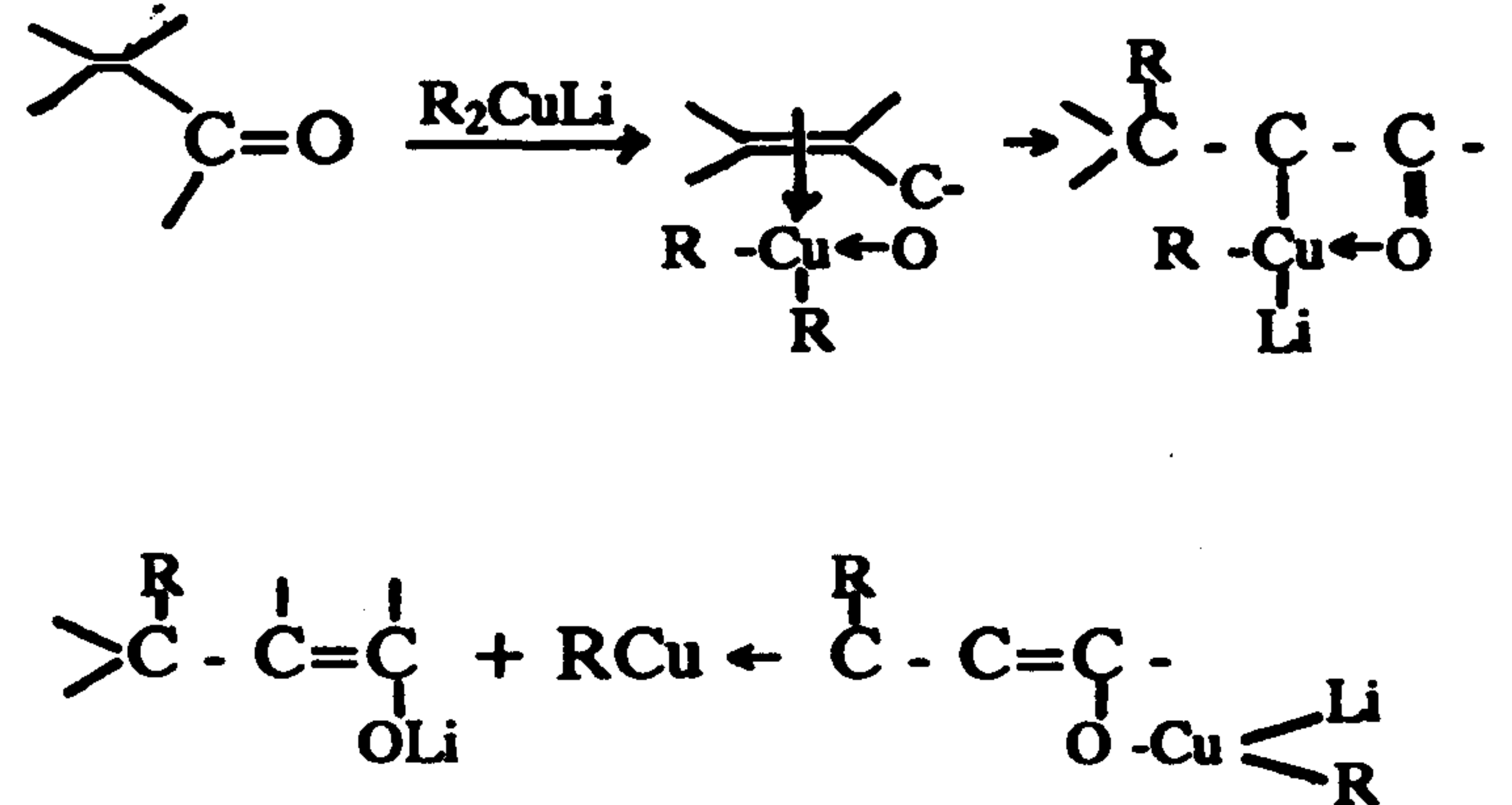
علاوه بر آن در برخی از دسته‌ها، ارتباطی بین پتانسیل E<sub>1</sub> و انرژی LUMO ترکیب مشاهده شده است، بنابراین می‌توان آن را بعنوان یک پارامتر مرتبط کننده در واکنشهای نوکلئوفیلی مانند افزایش ترکیبات آلی فلزی بر ترکیبات سیر نشده به حساب آورد.

انتقال الکترون در ترکیبات کربونیلی α-β اتیلنی یا استیلنی غالباً در محیط پروتون‌دار (اتانول، اتانول-آب، آب-دی‌اکسان) توسط پلاروگرافی قابل توجیه می‌باشد:

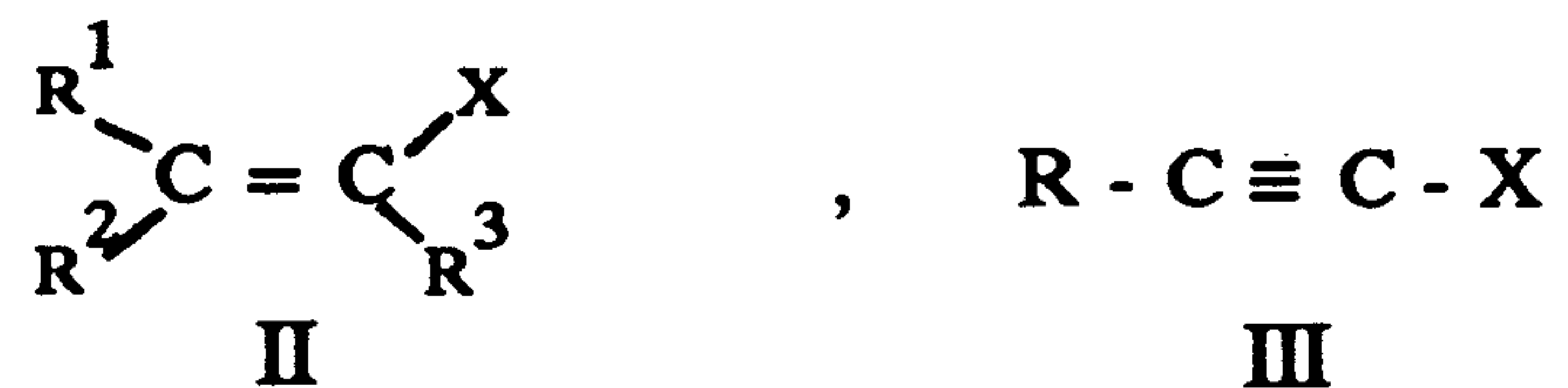


بر حسب PH و ماهیت اجزاء عمل کننده دوپله در پلاروگرافی ملاحظه می‌شود که هر یک نماینده نقش يك الکترون است. اما ممکن است فقط یک پله مشاهده شود که نشان‌دهنده انتقال دو الکترون است. در چنین موردی تعیین انتقال هم‌زمان و یا دو مرحله‌ای الکترونها امکان‌پذیر نیست. ولی در هر صورت مرحله انتقال اولین الکترون به عنوان مرحله کند واکنش الکتروشیمیایی مورد قبول قرار گرفته است.

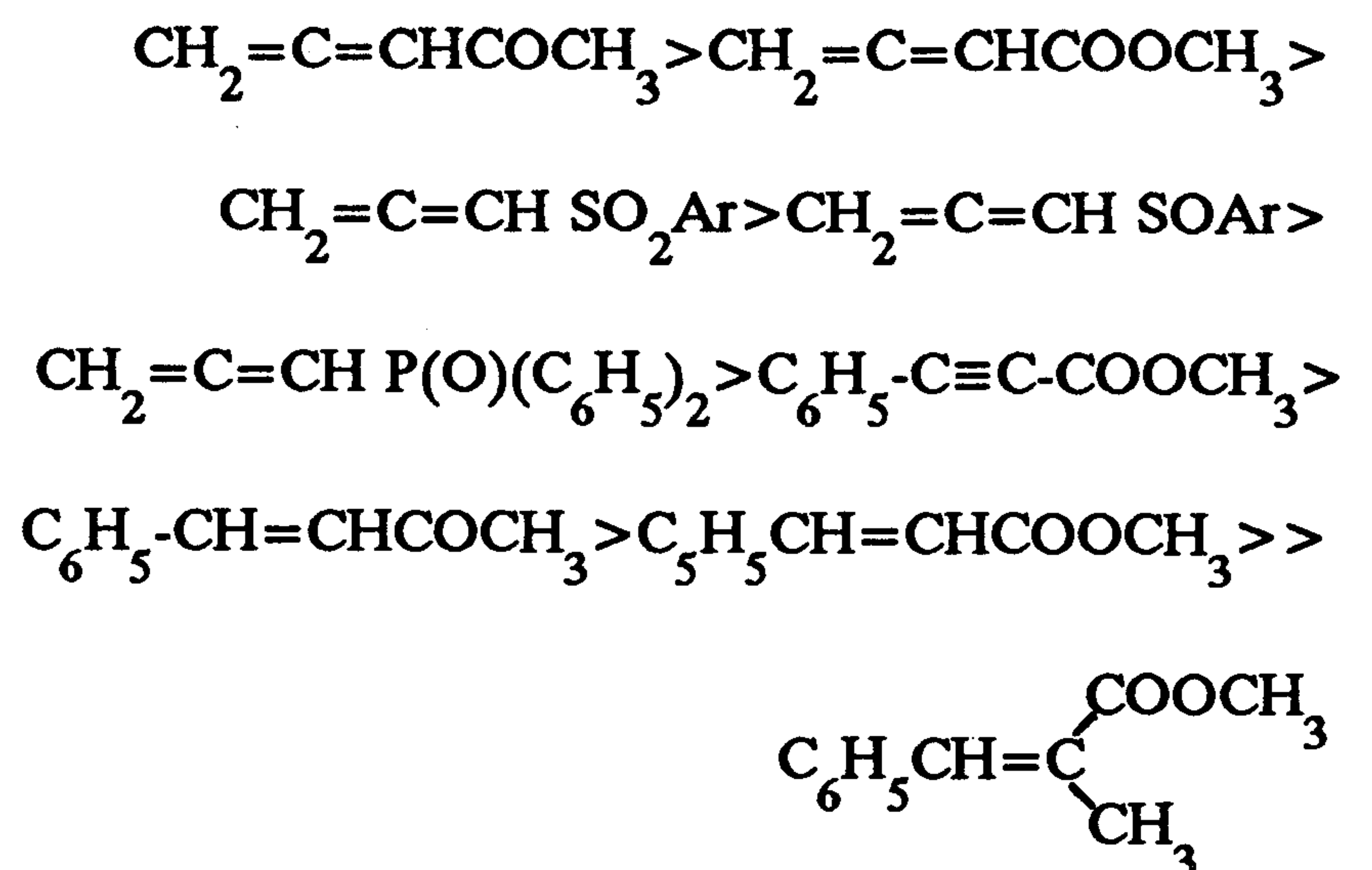
ه: این مکانیسم بوسیله H.Rivier مطرح شد:



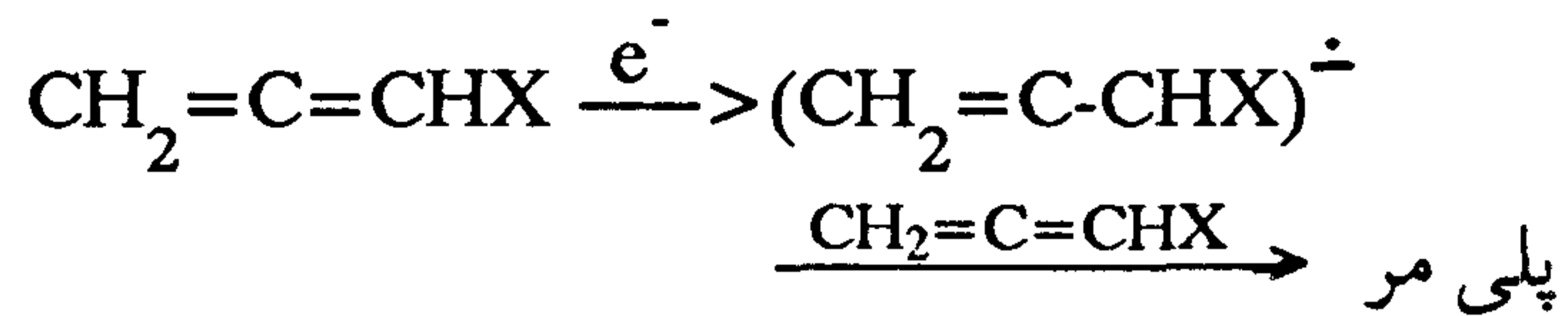
ما پس از مطالعه محصولاتی که از افزایش کوپراتها بر سیستمهای سیر نشده فوق بدست آمده بودند توجه خود را معطوف به تعیین مکانیسم واقعی واکنش که تا بحال مورد بررسی قرار نگرفته بود، نمودیم. برای این منظور نخست از طریق واکنش رقابتی فعالیت شیمیایی ترکیبات مورد نظر را بر اساس نوع سیر نشدگی و هم‌چنین نوع گروه فعال کننده دسته‌بندی نمودیم. و برای عمومیت بخشیدن و کامل بودن نتایج، ترکیبات اتیلنی و اتیلنی فعال را نیز مورد بررسی قرار دادیم:



نتیجه این واکنشها از قرار زیر است:



در صورتی که مکانیسم House بر مبنای انتقال یک الکترون به صورت زیر درست باشد:



**بخش تجربی**

ما با اتکاء به واقعیت فوق و تعیین مکانیسم حقیقی افزایش کوپراتها بر سیستمهای سیر نشده، ترکیبات مورد مطالعه خود را پلاروگرافی نمودیم. عمل پلاروگرافی در تحت شرایط متفاوت یعنی محیط اپروتیک و پروتیک انجام گرفت. محیط اپروتیک شرایط متناسب تری برای مقایسه با شرایط افزایش کوپراتها میباشد ولی در محیط دوم E<sub>p</sub> بستگی به حالت حلال پوشی ترکیب (به ویژه گروه فعال کننده X) دارد.

بررسی در محیط پروتیک با ویژه گی های زیر انجام شد:

- حلال آب- اتانول به نسبت ۸۰/۲۰

- غلظت 10<sup>-3</sup> M

- الکترو لیت حامی: KCl

- محیط بافری یا PH=۷

- الکترو د قطره ای جیوه

شرایط محیط اپروتیک مورد آزمایش

-- حلال DMSO، استونیتریل، DMF

- الکترو لیت لیتیم پرکلرات، تتراپروپیل پرکلرات

- الکترو د چرخشی پلاتین، الکترو د قطره ای جیوه

در این سری آزمایشات هیچ نتیجه ای که بتواند برای دسته بندی سهولت انتقال الکترون و ارتباط آن با فعالیت شیمیائی مورد استفاده قرار گیرد، بدست نیامد.

در عوض الکترودها شدیداً آلوده شدند که ما آن را در نتیجه پلی مریزاسیون ترکیبات ناشی از تخریب مواد سیر نشده مورد آزمایش (به ویژه در گروه آلنی) می دانیم:

**بحث و نتیجه گیری**

همان طور که قبلاً اشاره شد به نظر Streitwieser بین پتانسیل کاهش ترکیبات سیر نشده آلنی و تراز اوربیتال LUMO و فعالیت شیمیائی در واکنش نوکلئوفیلی ارتباط وجود دارد. اما در مطالعه پلاروگرافی ترکیبات مورد مطالعه ما یک رشد پتانسیل E<sub>p</sub> که متناسب با رشد فعالیت شیمیائی سیستم آلنی باشد ملاحظه نمی شود. بعنوان مثال در حالیکه فسفین اکسید دارای منفی ترین مقدار E<sub>p</sub> است ولی همان طور که قبلاً ذکر شد از نظر فعالیت شیمیائی بسیار سریع تر از استر استیلنی یا اتیلنی عمل می نماید.

**نتایج پلاروگرافی ترکیبات آلنی نوع I**

X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	ولت E <sub>p</sub> sce - محیط پروتیک	an	ولت E <sub>p</sub> sce - محیط آپروتیک	an
POPh <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-1.52	1.4	-	-
POPh <sub>2</sub>	H	H	H	-1.46	1.2	-	-
POPh <sub>2</sub>	H	H	Ph	-1.37	1.1	-	-
SOAr	H	H	H	-1.22	0.9	-	-
SO <sub>2</sub> Ar	H	H	H	-1.25	1.1	-	-
-COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	-1.02	0.8	-	-
-COCH <sub>3</sub>	H	H	H	-0.96	0.55	-	-

**نتایج پلاروگرافی ترکیبات اتیلنی نوع II**

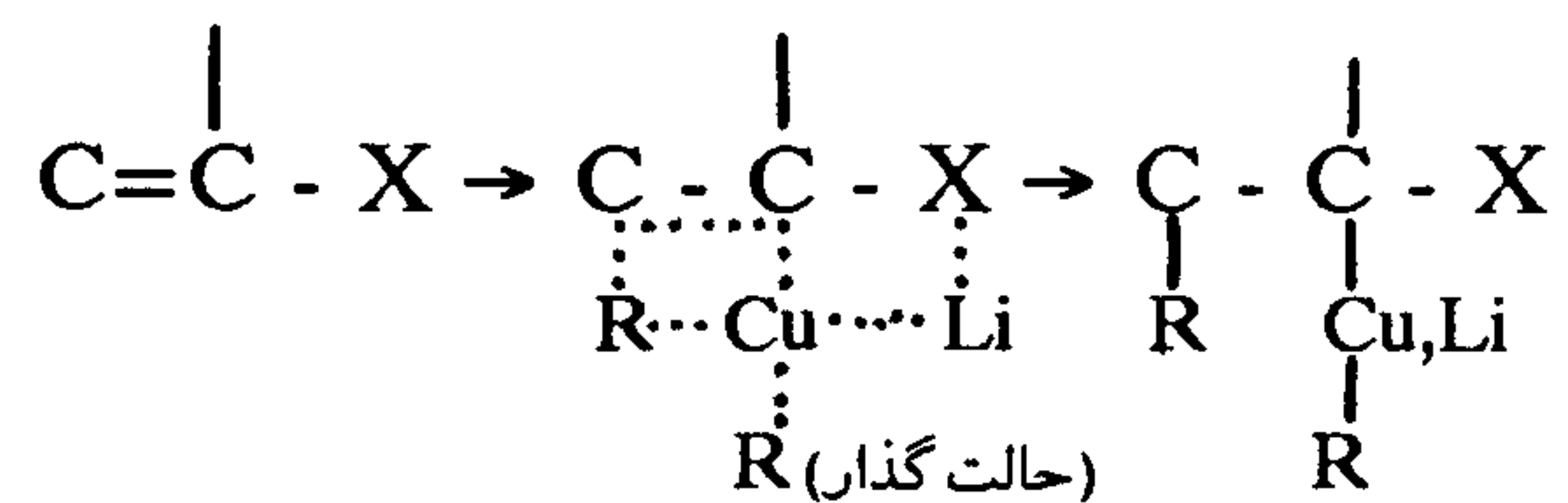
X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	ولت E <sub>p</sub> sce - محیط پروتیک	an	ولت E <sub>p</sub> sce - محیط آپروتیک	an
-COOCH <sub>3</sub>	ph	H	CH <sub>3</sub>	-1.3	1.8	-1.9	1.2
-COOCH <sub>3</sub>	ph	H	ph	-1.2	1.7	-1.7	-
-COOCH <sub>3</sub>	ph	H	H	-1.25	1.5	-1.8	1.1
-COCH <sub>3</sub>	ph	H	H	-1.125	1	-1.64	1.5



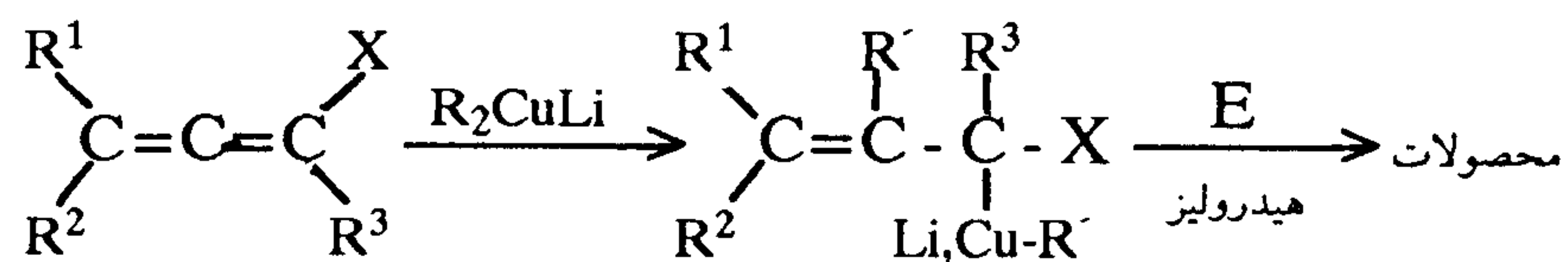
## نتایج پلاروگرافی ترکیبات استیلنی نوع III

X	R	ولت $E_{\text{p}}^{\text{sce}}$ - محیط پروتیک	$\alpha n$	ولت $E_{\text{p}}^{\text{sce}}$ - محیط آپروتیک	$\alpha n$
-COOCH <sub>3</sub>	ph	-1.3	0.5	1.96	0.8
-COOph	ph	-0.95	0.55	-	-

افزایش *in situ* الکتروفیل‌های مختلف، مطالعه سینتیک واکنش از طریق NMR و IR مورد بررسی قرار گرفته‌اند و در نتیجه ایجاد ترکیبات واسطه از نوع زیر پیشنهاد گردیده‌اند:



آنها به نوبه خود نوعی کوپرات جدید واسطه بشمار می‌روند:

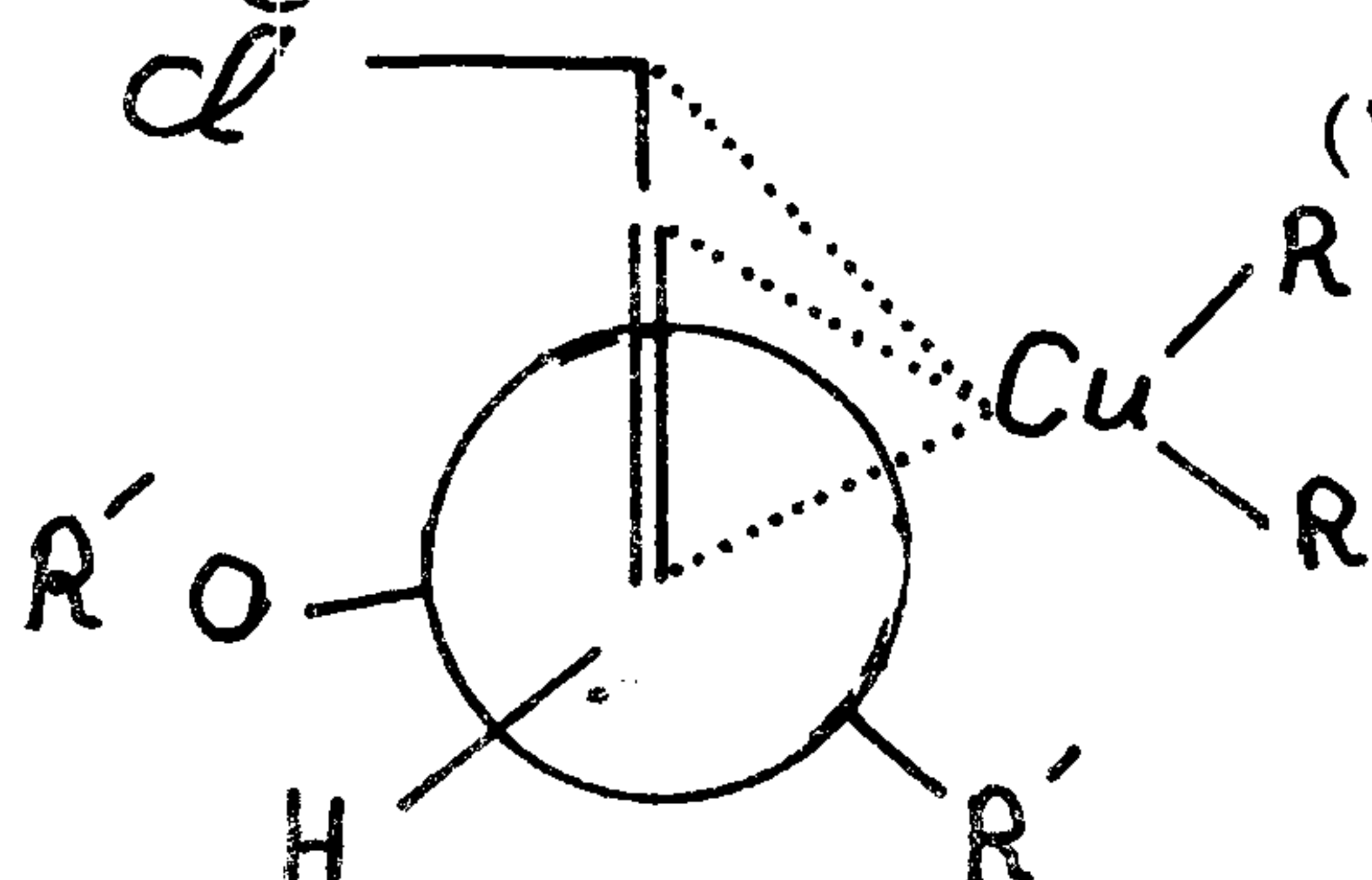


از طرف دیگر محاسبات تقریب CNDO به ما نشان می‌دهد که این نوع ترکیب واسطه با پخش هر چه بیشتر بار جزئی واقع بر کربن  $\alpha$  پایدارتر می‌شود. شدت این پدیده به نوع X و میزان غیر اشباع بودن ترکیبات مورد مطالعه بستگی دارد. برای یک X معین میزان پایداری به ترتیب زیر تغییر می‌نماید:

اتیلنی > استیلنی > آلنی

همین محاسبات نشان می‌دهد که کمپلکس شدن گروه X با یون همراه (مثلاً  $\text{Li}^+$ ) در کاهش تراز انرژی اوربیتال‌های مرزی مؤثر است. قبلاً نیز گزارشات مشابهی انتشار یافته‌است. در حال حاضر، بجز در موارد خاص، کلیه مقالات انتشار یافته درباره کوپراتها بر مبنای حاکمیت مکانیسم تأیید شده توسط ما قرار دارد. (۱۷c، ۱۸b)

اخیراً مقالاتی انجام استخلاف  $\text{SN}_2$  و  $\text{SN}_2^-$  ترکیبات آلکیلی با واکنشگرهای نوع کوپرات را به علت تشکیل کمپلکسی از نوع زیر توجیه نموده‌اند. (۱۴a,b، ۱۵)



در حالی که می‌بایستی  $E_{\text{p}}$  در محیط آپروتیک برای ارتباط بین ترکیبات مختلف بکار گرفته می‌شد ولی نتایج حاصل از محیط بافری پروتیک (در یک pH کاملاً معین) معتبرتر به نظر می‌رسند. در اینجا نیز در حالیکه بین استرهای سینامیک اسید و  $\alpha$ -متیل سینامیک اسید تفاوت  $E_{\text{p}}$  کمی ملاحظه می‌شود ولی از نظر فعالیت شیمیایی بسیار متفاوت هستند.

با در نظر گرفتن مقادیر فوق و با به کارگیری فرمول نرنست:

$$E = E_{\text{p}} + \frac{0.06}{\alpha n} \log \frac{i}{i_{\text{D}} - i}$$

و با رسم E بر حسب  $\log \frac{i}{i_{\text{D}} - i}$  در مورد تمام ترکیبات مورد بررسی یک خط بدست می‌آید. به طوریکه در جداول فوق ملاحظه می‌شود  $\alpha n$  یک عدد صحیح نیست که بعلت خطای دستگامی و سایر مشکلات می‌باشد: اگر در بعضی موارد اعدادی متفاوت از انتقال یک یا دو الکترون را مشاهده می‌شود به علت آن است که جزء تشکیل شده در الکتروود به سرعت و قبل از نفوذ در محلول با یک یا چند مولکول ترکیب اولیه وارد واکنش می‌شود.

مطالعه برگشت‌پذیری فرآیند از طریق پیمایش ولتاژ در الکتروود مربوطه نشان می‌دهد که (برگشت  $E_{\text{p}}$  - رفت  $E_{\text{p}}$ )  $\Delta E_{\text{p}} =$  در حدود ۱۵ تا ۲۵ میلی ولت است بنابراین با توجه بنابراین با توجه به خطی بودن منحنی حاصل واضح است که سیستمهای مورد مطالعه به حالت برگشت پذیری بسیار نزدیک هستند.

تناقض آشکار در نتایج این بررسی باعث می‌شود تا تعمیم مکانیسم پیشنهادی House مورد تردید قرار گیرد. ظاهراً جز در حالات بسیار خاص مکانیسم مذکور قابل توجیه نیست این نتایج بر عکس، موجب تأیید مکانیسمی است که قبلاً پیشنهاد گردید (مرجع و مراجع ذکر شده در آن) در این سری مقالات محصولات ناشی از افزایش، شیمی فضائی افزایش، مقایسه محصولات با محصولات بدست آمده از طریق ایجاد کربانیون،

آنچه که می توان از این کار تحقیقاتی نتیجه گرفت تثبیت نوع ترکیبات میانی در واکنش افزایش است که تأثیر قاطعی بر روند تحقیقات با ترکیبات آلی فلز مس دارد. اثبات افزایش ۱ و ۲ باعث می گردد تا در سنتزهای القای بی تقارنی قدم بزرگی برداشته شود.

$^{13}\text{C-NMR}$  تشکیل کمپلکس  $\pi$  در افزایش مزدوج  $\text{R}_2\text{CuLi}$  بر  $t$ - بوتیل سینامات را مورد تأیید قرار داده است (۶).

دوگانگی این مکانیسم ما را متوجه امکان استفاده از نظریه اسیدها و بازها سخت و نرم نموده است. در ترکیبات آلی (X یکسان) با افزایش خصلت P اوربیتالهای هیبریدی، خصلت نرمی اضافه می شود ( $SP^3 > SP^2 > SP$ ) که در انطباق با دسته بندی فعالیت شیمیائی است که ما آن را مطرح نموده ایم. ترتیب تأثیر گروههای X مورد مطالعه در افزایش کوپراتها با میزان سختی و نرمی آنها مطابقت دارد.

12-a) K.Kousha; unpublished results

b) K.Kousha, j.Berlan, M.L.Capmau, W. Chodl; Bull. Soc. Chim. Fr; (1975), 1284 and c) 1291

d) K.Kousha; unpublished results

e) K.Kousha; to be published

13) F. Mangeney, A. Alexakis, J.F. Normant; Tetrahedron lett, (1983), 24, 373

14-a) J.P.Marino, M.G. Kelly; J. Org. Chem (1981), 46,4389

b) J.P.Marino, H.Abe; J. Am. Chem. Soc (1981), 103, 2907

15) Makamu a, Sekiya, Arai, Aoki; J Am Chem Soc. (1989), 111, 3091

16-a) J.F.Normant; Synthesis; (1972), 63

b) J.F.Normant; J.Organomet. Chem (1976), 1, 219

17-a) G.H. Posner; Org. Reaction; (1972), 1, 19

b) G.H. Posner; Org. Reaction; (1975), 22,253

c) G.H. Posner; C.M. Lentj ; Tetrahedron lett. (1977)32,5

18-a) H. Rivier, P.W. Tang; Bull. Soc. Chim. Fr; (1971), 2455

b) H. Riviere, P. Four, P.W.Tang; Tetrahedron lett; (1977), 44, 3679

19) A. Streitwieser J; "Molecular Orbital theory for organic chemist": wiley, 1961, 173-185

20) Y. Tamaju, H. Ochiai, Y.Yamada; (1983), 24, 3869

21) G.M. Whites ides, P.F.Kendav. J. Org. Chem, (1972), 37, 3718

22) G.Wittig, F.J.Meyer, L.Lange; Ann; (1951), 57,167

23-a) P.Zuman, C.L.Perrin; "Organie polarography", interscience 1969

b) P .Zunan, "Topics in Organic polarography", plenum, 1976

## References

1) J. Berlan, J.P.Battioni, K.Kousha; Tetrahedron lett; (1976) a)37,3351 and b)3355

c) j. Berlan, K. Kousha, j.p. Battioni, Bull. Soc. Chim Fr; (1978) II- 575

d) j. Berlan, J.P.Bettioni, K.Kousha; Bull. Soc. chim. Fr; (1979) , II183

e) J.Berlan. J.P.Battioni, K.Kousha; J.Organomet. Chem (1978); 152,359

2) C.P. Casey, R.A. Boggs; Tetrahedron lett. (1971). 2455

3) J.M. Chong. Tetrahedron lett. (1989), 42,623

4-a) E.J. Corey, N.W.Boaj ; Tetrahedron lett. (1985), 26,60,5

b) 6019

5) H. Gilman, R.G.Jones. L.A.Woods ; J.Org Chem. (1952), 17, 1630

6) G.Hallenemo, T. Olsson, Ch. Ullenius; J. Org Chem (1984), 265

7) D.j. Hannah. R.A.J.Smith, Tetrahedron lett (1975),18

8-a) H.O.House, W.L.Repass, G.M.Whitesides ; J.Org. Chem (1966), 31,3188

b) H.O.House, W.F.Fisher; J.Org Chem (1968) , 33, 949

c) H.O.House; Ace. chem. Res; (1976), 9, 59

d) H.O.Hause, K.A.Snoble; J.Org.Chem; (1976), 4, 3076

9) T.S.HO. "Hard and soft acids and Bases principle in organic chemistry." Academic press, 1974.

10) A.E. Jukes; The Organic chemistry of copper; Adv. in Organomet. Chem; (1974), 12, 215

11) P. Knochell, M.G. Yeh, S. Berk; J. Org. Chem (1988), 53, 2390