



بررسی اثرگذاری هایپرکانجوگیشن ایفکت بر تعاملات کیمیای و ثبات مرکبات

پوهندوی گل نظیر تنظیمی^{۳۱}

تقریظ دهنده: پوهاند طاهره نبی

مجله‌ی علمی-تحقیقی حوزه‌ی علوم
طبیعی پوهنتون کابل، ۲ (۴) ۱۴۰۰

چکیده

طوری که خداوند (ج) انسان‌ها را با طرز دید متفاوت (درک، فهم، سلوک، رفتار، توانایی و نفوذ در جامعه) خلق نموده اند و هیچ انسان با انسان دیگر در همه خواص یک‌سان نیست، بعضی از آن‌ها هرچیز را از دید خود منفی و بعضی مثبت می‌بینند که این خواص مجموعی انسان‌ها اثرگذار بر جامعه است و تأثیرات متعدد را بالای جامعه وارد می‌کند. به همین‌گونه تأثیرات الکترونی متعدد موجود اند که اثرگذار بر تعاملات کیمیای که محصول تولید شده را ثابت و مرکبات تعامل‌کننده را کم و یا زیاد وادار به تعامل می‌سازد. این تأثیرات الکترونی تعاملات کیمیای را مشکل و یا آسان می‌سازد. هم‌چنان بالای فیصدی محصولات تولید شده، بالای طول رابطه، دای پول مومنت، ثبات الکن‌ها، ثبات کاربوکسیون، تیزابیت و قلویت اثرگذار می‌باشند. تأثیرات الکترونی عبارت از میزومیرایفکت، اندوکنیف ایفکت، سترییک ایفکت و هایپرکانجوگیشن ایفکت می‌باشند که از این تأثیرات الکترونی تنها هایپرکانجوگیشن ایفکت مورد بحث قرار می‌گیرد.

اصطلاحات کلیدی: هایپرکانجوگیشن ایفکت؛ میزومیرایفکت؛ اندوکنیف ایفکت؛ سترییک ایفکت؛ دای پول مومنت؛ ثبات الکیال رادیکال؛ هایپرکانجوگیشن معکوس

Investigation of Hyperconjugation Effect on Chemical Reactions and Compounds Stability

Asstt. Prof. Gulnazir Nazimi

Abstract

Allah created human beings with different perspectives (perception, understanding, behavior, ability, and influence in society) and no human being is the same as other human beings in all qualities. Some of them see everything negatively while some others see it positively. All of these collective properties of human beings affect society, which has multiple effects on society. In chemistry there are also numerous electronic effects that are affecting chemical interactions which has stabilizing effect on the production products and make interacting compounds more or less interested in reaction, these electronic effects make chemical interactions difficult or easy. They also have an effect on the percentage of products produced, length of the bonds, dipole moment, and the stability of the alkenes, the stability of the carbocation, acidity, and the strength. Electron effects are mesomeric effect, inductive effect, steric effect, and Hyperconjugation effect, here in this work the consideration will be only on Hyperconjugation effect.

Keywords: Hyperconjugation effect; Mesomeric effect; Inductive effect; Steric effect; Dipole moment; Radical alkyl stability; Reverse Hyperconjugation.

ارجاع

نظیر، گل نظیر. (۱۴۰۰). بررسی اثرگذاری هایپرکانجوگیشن ایفکت بر تعاملات کیمیای و ثبات مرکبات. مجله‌ی علمی-تحقیقی حوزه‌ی علوم طبیعی پوهنتون کابل، شماره ۲ (۴)، صص ۲۵۳ - ۲۶۸.

^{۳۱} استاد پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل

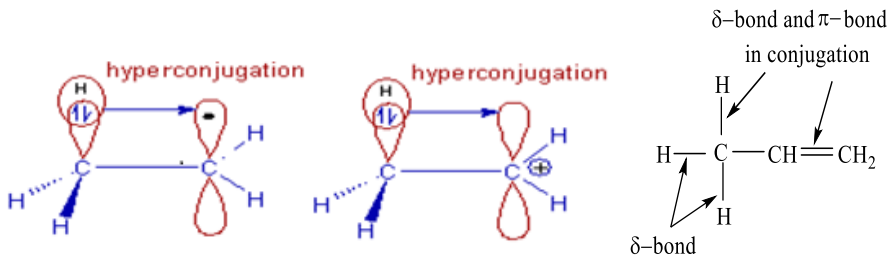
مقدمه

طوری که خداوند (ج) انسان‌ها را با طرز دید متفاوت خلق نموده اند و هیچ انسان با انسان دیگر در همه خواص یک‌سان نیستند. بعضی از آن‌ها هرچیز را از دید خود منفی و بعضی از آن‌ها مثبت می‌بیند. تمامی این خواص مجموعی انسان‌ها اثرگذار بر جامعه است که در نتیجه جامعه را به طرف ثبات، ترقی و یا به طرف بی‌ثباتی فلاکت و برپادی می‌برند. مانند این خواص مجموعی اجتماعی، تأثیرات الکترونی متعدد اثرگذار بر تعاملات کیمیاوی موجود اند که تعاملات کیمیاوی را مشکل و یا آسان، محصول تولید شده را ثابت و مرکبات تعامل‌کننده را کم و یا زیاد علاقه‌مند تعامل کردن می‌سازند. هم‌چنان فیصدی محصولات تولید شده را تغییر می‌دهند و بالای طول رابطه، دای‌پول مومنت، تیزابیت و قلویت اثرگذار می‌باشند. یکی از این تأثیرات الکترونی هایپرکانجوگیشن ایفکت می‌باشند که در مورد آن در مأخذهای بین‌المللی معلومات بسیار کم و در مأخذهای ملی هیچ موجود نیست ازین سبب درین مقاله‌ی علمی راجع به هایپرکانجوگیشن ایفکت، شرایط موجودیت هایپرکانجوگیشن ایفکت، تأثیرات هایپرکانجوگیشن ایفکت بالای ثبات الکترون‌ها، تأثیر هایپرکانجوگیشن ایفکت بالای طول رابطه، تأثیرهایپرکانجوگیشن ایفکت بالای ثبات کرب و کتیون، تأثیرهایپرکانجوگیشن ایفکت بالای ثبات رادیکال آزاد، تأثیرهایپرکانجوگیشن ایفکت بالای دای‌پول مومنت، تأثیرهایپرکانجوگیشن ایفکت بالای رهنمایی معاویضه‌ها، هایپرکانجوگیشن ایفکت معکوس در آن جا داده شده است. بعد از تحلیل و ارزیابی دریافت گردید که هایپرکانجوگیشن ایفکت به مانند تأثیرات الکترونی دیگری باعث ازدیاد قطیبت در رابطه‌ی کیمیاوی، ازدیاد ثبات الکترون‌ها، کرب و کتیون‌ها و رادیکال‌های آزاد می‌گردد. هم‌چنان با موجودیت هایپرکانجوگیشن ایفکت طول رابطه‌ی دوگانه بزرگ و طول رابطه‌ی یگانه کوچک می‌گردد. هایپرکانجوگیشن ایفکت یک شکل از ریزونانس ایفکت است اما مشخص در برگریونده‌ی دیلوکالیزیشن δ الکترون‌ها است. از این سبب بنام δ - π و یا δ -p دیلوکالیزیشن یاد می‌شود. اما میزومیر ایفکت یک شکل از ریزونانس ایفکت است؛ وقتی به وجود می‌آید که جوهری الکترون‌های آزاد بالای یک اتم و یا گروپ موجود باشد که این اتم و یا گروپ به یک کاربن غیر مشبوع وصل باشد.

هایپرکانجوگیشن ایفکت (Hyperconjugation-effect)

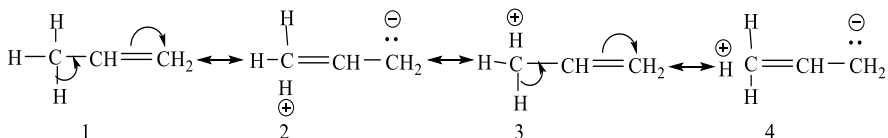
عمل متقابل الکترون‌های رابطه سگما (δ) معمولاً از الفا کاربن-هایدروجن α (C-H) با الکترون‌های رابطه دو گانه π و یا با اوربیتال p مجاور نیمه‌پر و یا خالی که سبب ثبات در سیستم می‌گردد، به نام هایپرکانجوگیشن ایفکت یاد می‌شود. به عبارت دیگر حرکت الکترون‌های سگما (δ) از

الفا کاربن-هایدروجن α (C-H) به جهت رابطه‌ی دوگانه و یا دیلوکالیزیشن الکترون‌های δ از الفا کاربن-هایدروجن از طریق تداخل π - δ و یا δ -p بنام هایپرکانجوگیشن ایفکت یاد می‌شود. نظریه هایپرکانجوگیشن ایفکت باراول توسط بکر (Baker) و نتان (Nathan) به وجود آمد ازین سبب به نام Baker-Nathan effect نیز یاد می‌شود. آن‌ها واضح ساختند، زمانی که کاربن الفا با هیبرید اوربیتال sp^3 دارای C-H رابطه باشد و این کاربن به سیستم غیرمشبوع در زنجیر و یا حلقه‌ی بنزین وصل باشد، در این وقت الکترون‌های سگما از رابطه C-H الفا کاربن با این سیستم غیر مشبوع وارد عمل می‌شوند. مثلاً هایپرکانجوگیشن ایفکت در مرکب تلونین، ایتایل کرب و کتیون و ایتایل Free radical را در نظر می‌گیریم (۱۰،۲).

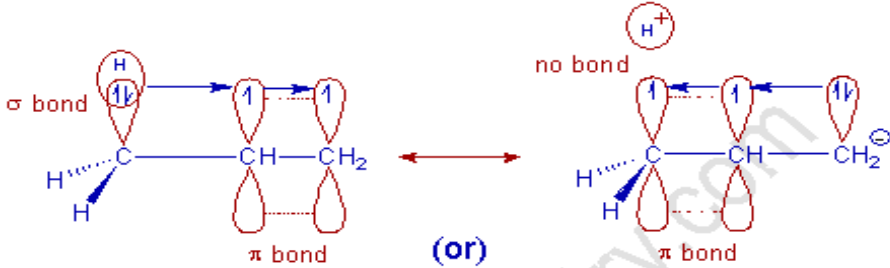


شکل ۱: انتقال الکترون‌های سگما از رابطه α (C-H) با سیستم غیر مشبوع، کرب کتیون و رادیکال آزاد

در هایپرکانجوگیشن ایفکت δ -bond در کانجوگیشن با π رابطه و یا p اوربیتال شرکت می‌کند و به سیستم ثابت می‌دهند. به‌طور مثال، اگر فورمول پروپین را در نظر بگیریم، در آن سه رابطه سگما از الفا کاربن-هایدروجن α (C-H) موجود است که با الکترون‌های π رابطه‌ی دوگانه سبب هایپرکانجوگیشن می‌گردد که در این صورت الکترون‌های سگما از رابطه sp^3 -s (α C-H) به رابطه C-C انتقال می‌کند و الکترون‌های π به جهت کاربن آخری CH_2 تغییر می‌کند. یعنی در این جا یکی از C-H رابطه گروه میتایل پروپین می‌تواند در سطح p اوربیتال قرار گیرند. بنابراین، تداخل جانبی با اوربیتال p رابطه π صورت می‌گیرند که در نتیجه این دیلوکالیزیشن الکترون‌های سگما به طرف اوربیتال p سبب ازدیاد ثبات مالیکول پروپین می‌گردد. مرکبات که هایپرکانجوگیشن دارد، نظر به تعداد هایدروجن‌های کاربن الفا جمع یک $(C\alpha + 1)$ تعداد ساختمان‌های ریزونانس وجود دارد. چون در مرکب پروپین سه هایدروجن α (C-H) وجود دارد لذا تعداد ساختمان‌های ریزونانس در پروپین به‌طور ذیل مساوی به چهار می‌باشد (۱۰).



در پروپین ویکتور بیانگر تداخل جانبی p اوربیتال مربوط به رابطه‌ی دوگانه و رابطه‌ی سیگما C-H مربوط به گروه میتایل می‌باشد. یعنی الکترون‌ها از رابطه سیگما α (C-H) گروه میتایل می‌تواند بالای کاربن وصل شده به رابطه‌ی دوگانه دیلوکلایز گردد.



شکل ۲: دیلوکلایز الکترون‌های سیگما α (C-H) گروه میتایل بالای کاربن‌های رابطه‌ی دوگانه پروپین

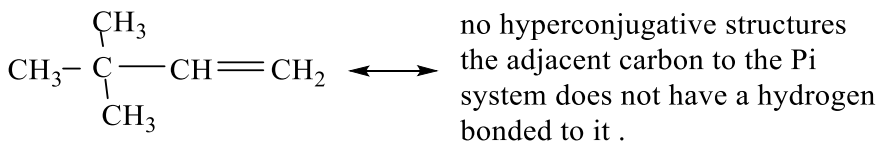
به عین شکل هایدروجن‌های دیگری پروپین در هایپرکانجوگیشن شرکت می‌کنند. (دلیل آن ممکن کانفورمیشن رابطه‌ی سیگما، C-C باشد). به هر اندازه که تعداد هایدروجن‌های گروه الکایل در الفا کاربن-هایدروجن (α C-H) زیاد باشد به همان اندازه ساختمان‌های هایپرکانجوگیشن زیاد می‌باشد و مرکب ثبات اعظمی خواهد داشت.

شرایط موجودیت هایپرکانجوگیشن ایفکت

مرکباتی که دارای هایپرکانجوگیشن ایفکت است، باید دارای شرایط ذیل باشند:

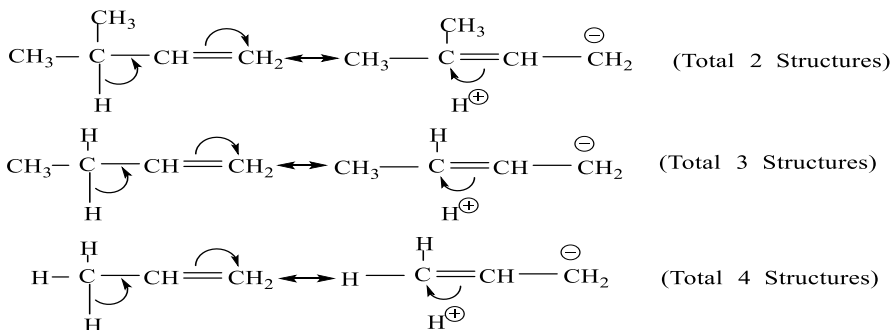
۱. مرکبات عضوی باید حد اقل یک sp^2 هایبرید کاربن داشته باشد که هایبرید کاربن می‌تواند به شکل Alkene, Alkyl carbocation, یا Alkyl free radical باشد.

۲. α -carbon نسبت به sp^2 -Hybrid carbon باید حد اقل دارای یک هایدروجن باشد. زمانی که هردو شرط برآورده شد، وقوع هایپرکانجوگیشن در یک مرکب حتمی است. به‌طور مثال در صورتی که tertiary butyl گروه بالای رابطه‌ی دوگانه‌ی الکین نصب باشد، این مرکب دارای هایپرکانجوگیشن ایفکت نمی‌باشد؛ از سبب که بالای کاربن الفا، هایدروجن موجود نیست.



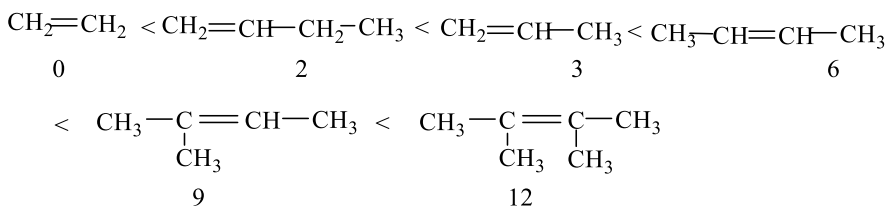
شکل ۳: عدم موجودیت یک sp^2 هایبرید کاربن و (α C-H).

الکین که دارای یک، دو و یاسه هایدروجن بالای کاربن مجاور در سستم پای اند، دارای هایپرکانجوگیشن ایفکت بوده و مطابق فورمول ذیل به ترتیب دارای دو، سه و چهار ساختمان‌های ریزونانس می‌باشند.



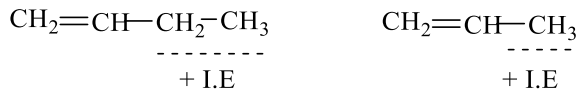
تأثیرات هایپرکانجوگیشن ایفکت بالای ثبات الکین‌ها

هایپرکانجوگیشن ایفکت سبب می‌گردد تا بعضی از الکین‌ها نسبت به دیگری با ثبات‌تر باشند. به طور مثال با افزایش امکان هایپرکانجوگیشن ثبات یک مالیکول زیاد می‌شود. یعنی الکین‌های زیاد تعویض شده نسبت به الکین‌های کم تعویض شده زیادتر ثابت است. به عبارت دیگر؛ به هر اندازه که تعداد ساختمان‌های بین‌الینی (Resonating-Structures) در یک الکین در اثر هایپرکانجوگیشن زیاد باشد، به همان اندازه الکین ثابت است. تعداد این ساختمان‌های که در الکین‌ها به وجود می‌آید، مساوی به تعداد هایدروجن‌های کاربن (C α + 1) می‌باشد. یعنی با ازدیاد هایدروجن‌ها بالای الفای کاربن در یک الکین، ساختمان‌های ریزونانس زیاد به وجود می‌آید و الکین زیادتر ثابت است. بنابراین، ثبات الکین‌ها به ترتیب ذیل افزایش می‌آید (۲، ۵).

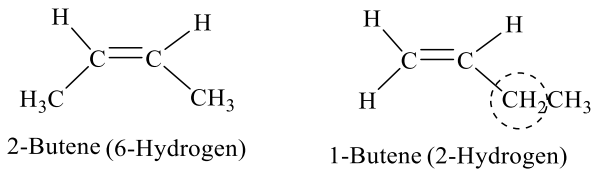


از ثبات مرکب 2,3-Dimethyl-2-Butene معلوم می‌شود که زیادترین تعداد الفای کاربن-هایدروجن (C-H) در یک مرکب سبب زیادترین Resonating-Structures می‌گردد و دیلوکالیزیشن الکترون‌های سگما در یک ساحه‌ی وسیع صورت می‌گیرد. از این سبب الکین که ۱۲ هایدروجن دارد ثابت‌تر است. لذا مطابق فورمول (C α + 1) تعداد فورمول‌های ساختمانی در ایتلین صفر، در

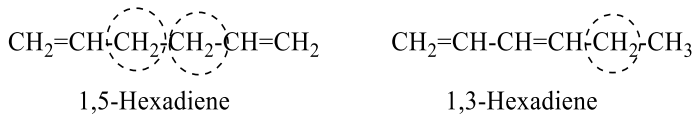
مرکب 1-Butene، Propene و 2-Butene به ترتیب ۳، ۴، ۷ می‌باشد. هم‌چنان در مرکبات 2-methyl-2-Butene و 2,3-Dimethyl-2-Butene تعداد این ساختمان‌ها، ۱۰ و ۱۳ می‌باشد. طوری که دیده می‌شود، 1-Butene نظر به Propene غیر ثابت است، اما اندوکتیف ایفکت گروپ ایتایل نسبت به گروپ میتایل قوی‌تر است. از این جا معلوم می‌گردد که نظر به اندوکتیف ایفکت، هایپرکانجوگیشن ایفکت قوی‌تراند، زیرا نظر به اندوکتیف ایفکت باید مرکب 1-Butene نظر به Propene زیاد ثابت می‌بود.



اما پروپین زیاد نسبت به 1-Butene ثابت است. لذا $\text{Induct Hyperconjugation}$ می‌باشد. به همین شکل 2-Butene نظریه 1-Butene زیاد تر ثابت است از سبب که دو بیوتین شش هایدروجن در ساختمان‌های هایپرکانجوگیشن شامل می‌کند در حالی که در 1-Butene دو هایدروجن در هایپرکانجوگیشن شامل می‌گردد.

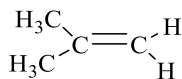


قابل یادآوری است که ریزونانس ایفکت نسبت به هایپرکانجوگیشن ایفکت قوی‌تر است به طور مثال، فورمول‌های مرکب 1,3-Hexadiene و 1,5-Hexadiene را در نظر می‌گیریم.

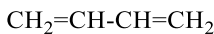


در مرکب 1,3-Hexadiene دو هایدروجن و در مرکب 1,5-Hexadiene چهار هایدروجن شامل هایپرکانجوگیشن می‌گردد. طوری که قبلاً در ثبات الکین‌ها مطالعه نمودیم زیادترین تعداد هایدروجن‌های C-H الفا، سبب زیادترین تعداد ساختمان‌های ریزونانس معادل با هم می‌گردد. به این اساس باید مرکب 1,5-Hexadiene نظر به مرکب 1,3-Hexadiene ثابت باشد. اما تجربه ثابت ساخته است که مرکب 1,3-Hexadiene به مراتب نظر به مرکب 1,5-Hexadiene ثابت‌تر است. از این جا معلوم می‌گردد که میزومیرایفکت نسبت به هایپرکانجوگیشن ایفکت قوی‌تر عمل می‌کند ($\text{Mesomeric-effect} > \text{Hyperconjugation-effect} > \text{Inductive-effect}$). هم‌چنان اگر مرکب 1,3-Butadiene و 2-Methyl propene را در نظر بگیریم در مرکب شماره اول شش هایدروجن

شامل هایپیرکانجوگیشن می‌گردد، درحالی‌که در مرکب شماره دوم هیچ هایدروجن موجود نیست که شامل هایپیرکانجوگیشن گردد.



2-Methylpropene (I)

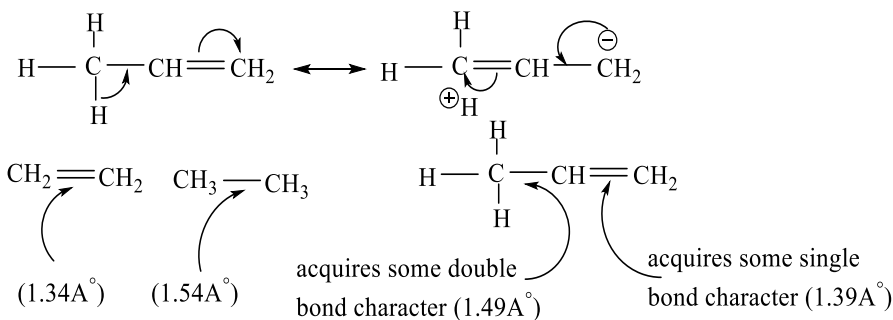


1,3-Butadiene (II)

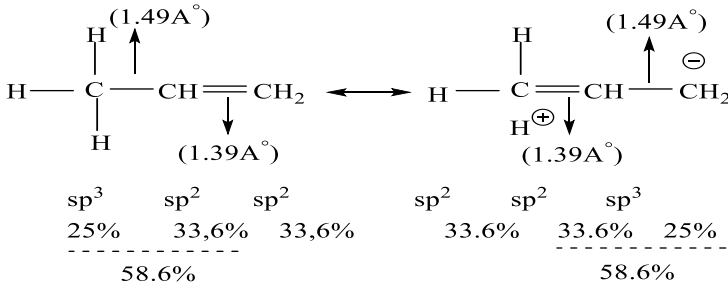
لذا مرکب شماره اول نسبت به مرکب شماره دوم باید ثابت می‌بود، مگر بر عکس از سبب ریزونانس ایفکت مرکب شماره دوم نسبت به مرکب شماره اول ثابت‌تر است. ازاین سبب گفته می‌توانیم که ریزونانس ایفکت (میزومیرایفکت) بالای هایپیرکانجوگیشن ایفکت برتری دارد.

تأثیر هایپیرکانجوگیشن بالای طول رابطه

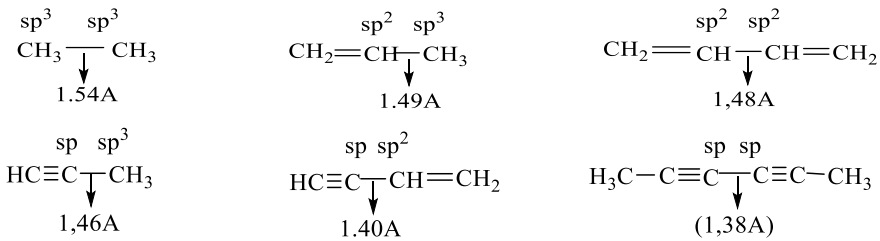
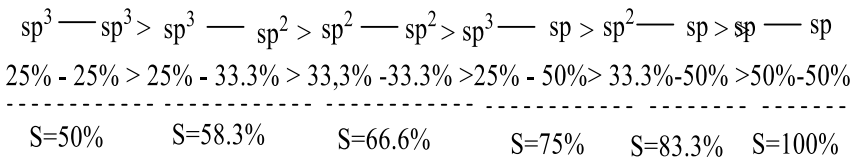
هایپیرکانجوگیشن ایفکت به مانند ریزونانس ایفکت تأثیر بزرگ را بالای طول رابطه دارد. از سبب تغییر ترتیب نظام در هنگام هایپیرکانجوگیشن ایفکت، رابطه‌ی یگانه خاصیت بخش از رابطه‌ی دوگانه، و رابطه‌ی دوگانه خاصیت بخش از رابطه‌ی یگانه را بخود می‌گیرند. به‌طورمثال، طول رابطه‌ی دوگانه در پروپین ۳۹.۱ انگیستروم و طول رابطه‌ی دوگانه در ایتلین ۳۴.۱ انگیستروم است. هم‌چنان طول رابطه‌ی یگانه در پروپین ۴۹.۱ انگیستروم در حالی‌که طول رابطه‌ی یگانه در الکان‌ها مساوی به ۵۴.۱ انگیستروم است. یعنی به هراندازه که تعداد ساختمان‌های هایپیرکانجوگیشن زیاد باشند، به همان اندازه رابطه‌ی یگانه زیادتر خاصیت رابطه‌ی دوگانه را به‌خود می‌گیرند (از سبب که هایپیرکانجوگیشن ایفکت با ازدیاد ساختمان‌های ریزونانس باعث ازدیاد قطبیت در مالیکول می‌گردد).



طوری‌که از فورمول فوق معلوم می‌گردد، ازدیاد و یا کاهش طول رابطه در پروپین معمولاً به سهم اوربیتال‌های s و p مربوط می‌باشد.



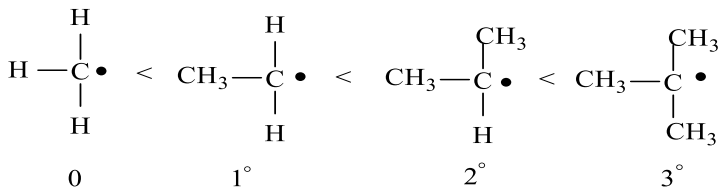
هم چنان طول رابطهی سگما، رابطهی دوگانه و رابطهی سه گانه بین دوکاربن نیز به تغییر فیصدی سهم اوربیتال s و p مربوط می باشد که در هایبرید اوربیتال های مختلف و مرکبات ذیل نشان داده شده است.



تأثیر هایپرکانجوگیشن ایفکت بالای ثابت کربن کتیون

زمانی که در جریان تعاملات کیمیای کربن کتیون ها (کاربن با چارج مثبت) تولید می شود آن ها دارای sp^2 هایبرید اوربیتال با p اوربیتال خالی می باشد. چون از یک طرف sp^2 هایبرید اوربیتال دارای الکترونیگاتیوتی بیشتر نسبت به sp^3 هایبرید اوربیتال است و از طرف دیگر کاربن با چارج مثبت Octet خود را تکمیل می کند. از این سبب الکترون های سگما از رابطه C-H گروه میتایل به جهت اوربیتال خالی p دیلوکالیزیشن می گردد. در حقیقت چارج مثبت کربن یک مسیر را جهت جریان کثافت الکترونی از رابطهی سگما α (C-H) به سمت اوربیتال خالی p مهیا می سازند. این حالت یک شکل از بیجاشدن الکترون ها (Electron delocalization) که به نوبه ی خود یک نوع از ریزونانس است صورت می گیرند. کم بود الکترونی بالای کاربن که چارج مثبت دارد از رابطهی مجاور سگما به سوی چارج مثبت قطبیت پیدا می شود. چارج مثبت بالای کتیون موقعیت ثابت ندارد و در اتوم های هم جوار دیلوکالیزیشن می گردد. به هر اندازه که چارج گنجایش دیلوکالیزیشن زیاد

به مانند کربن کتون مربوط به تعداد ساختمان‌های ریزونانس می‌باشد. یعنی ثابت رادیکال‌های آزاد به ترتیب ذیل اند:

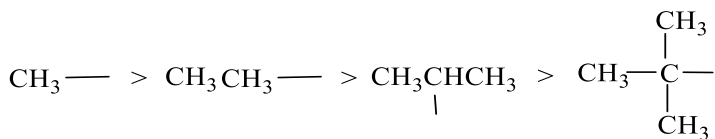


تأثیر هایپرکانجوگیشن بالای دای پول مومنت Dipol moment

هایپرکانجوگیشن به مانند طول رابطه تأثیر بزرگ را بالای دای پول مومنت وارد می‌کند. چون هایپرکانجوگیشن ایفکت سبب ساختمان‌های زیاد با چارج‌ها می‌شود که باعث ازدیاد قطبیت در مالیکول می‌گردد. از این رو با ازدیاد قطبیت دای پول مومنت در مالیکول زیاد می‌گردد. به طور مثال: دای پول مومنت فورم الدیهاید $M=2,27\text{D}$ است اما دای پول مومنت اسیت الدیهاید از سبب هایپرکانجوگیشن $M=2,72\text{D}$ اند که افزایش دای پول مومنت تولید ساختمان‌های زیاد با چارج می‌باشد. هم‌چنان اگر پروپین را در نظر گیریم دای پول مومنت در آن $M=0,36\text{D}$ بوده اما 2-Butene دارای دای پول مومنت زیادتر از سبب هایپرکانجوگیشن می‌باشد.

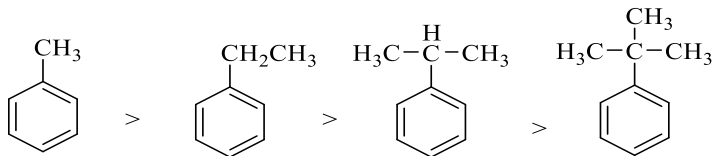
تأثیرهایپرکانجوگیشن ایفکت بالای رهنمایی معویضه‌ها

گروپ‌های الکیل عبارت از رهنمایی‌کننده‌ی موقعیت‌های اورتو و پارا و گروپ‌های فعال‌کننده‌ی تعاملات تعویضی الکتروفیلی در حلقه‌ی بنزین می‌باشد. این خاصیت رهنمایی‌کننده در موقعیت‌های اورتو و پارا قسماً مربوط به اندوکتیف و قسماً مربوط به هایپرکانجوگیشن ایفکت است. مطابق اندوکتیف ایفکت گروپ‌های میتایل، ایتایل، ایزوپروپایل و ترشری بیوتایل را در نظر می‌گیریم که اندوکتیف ایفکت آن ترتیب ذیل را دارا می‌باشند $\text{Methyl} > \text{ethyl} > \text{Isopropyl} > \text{t. Butyl}$. مگر به اساس هایپرکانجوگیشن ایفکت توانایی آزاد نمودن الکترون‌ها توسط گروپ‌های فوق قرار ذیل اند (۱۲):

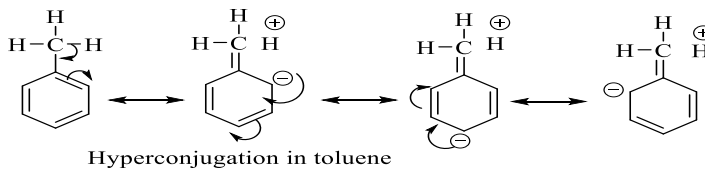


توانایی آزاد نمودن الکترون‌ها توسط گروپ‌های الکیل مربوط به تعداد ساختمان‌های ریزونانس می‌باشد که تعداد این ساختمان‌ها مربوط به تعداد هایدروجن‌های $\alpha\text{C}-\text{H}$ است. تجربه نشان داده است که هایپرکانجوگیشن ایفکت قوی‌تر از اندوکتیف ایفکت در تعاملات تعویضی الکتروفیلی عمل

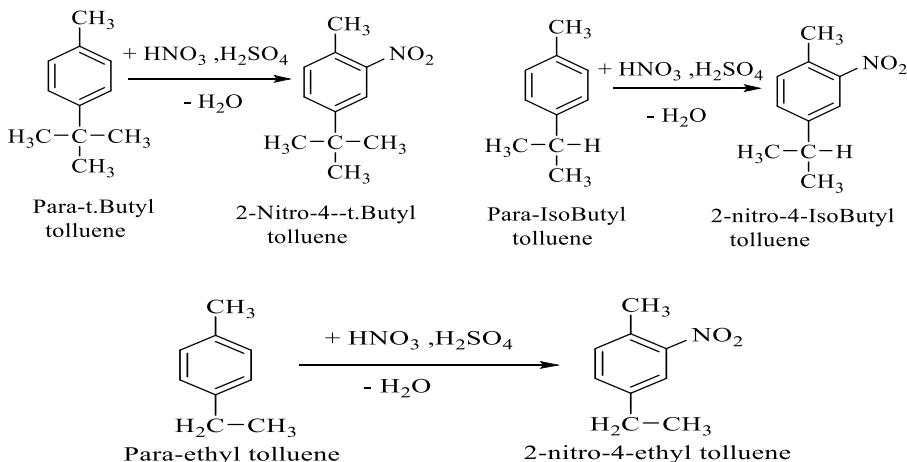
می‌کند. به‌طورمثال: اگر میتایل بنزین را در نظر بگیریم، درجه‌ی قابلیت تعامل به اساس تعاملات تعویضی الکتروفیلی در این مرکب اعظمی می‌باشد که علت بیشترین قابلیت تعامل بیشترین هایپرکانجوگیشن است. طوری که هایپرکانجوگیشن منجر به ایجاد چارج منفی اعظمی در حلقه‌ی بنزین می‌شود که چارج منفی به نوبه‌ی خود تهاجم چارج مثبت E^+ را بالای حلقه‌ی بنزین سرعت می‌بخشد.



گروپ میتایل در Toluene الکترون‌ها را به طرف حلقه‌ی بنزین تایک اندازه از سبب I.E و عمدتاً (بیشتر) به سبب هایپرکانجوگیشن منتشر می‌سازد. ازاین سبب فعالیت حلقه در مقابل معاوضه‌های الکتروفیلی افزایش میابد و معاوضه‌ها نظر به گروپ میتایل در موقعیت‌های اورتو و پارا رهنمایی می‌گردد. ساختمان‌های هایپرکانجوگیشن (no bond Resonance) در تلونین به طور ذیل اند (۱):



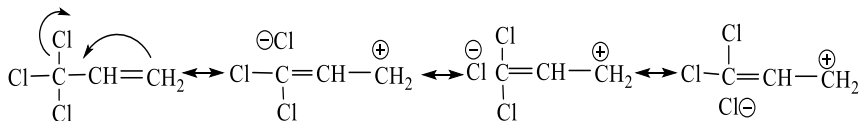
از فورمول‌های فوق معلوم می‌گردد که کثافت الکترونی صریحاً در حلقه‌ی بنزین و به‌طور خاص در دو موقعیت (اورتو و پارا) افزایش می‌ابد. اگر مرکبات p-methyl, p-ethyl, p-sec propyl, p- tertiary butyl تلونین را نایتريشن نماييم تعاملات تعویضی الکتروفیلی در هر حالت در موقعیت‌های اورتو انجام می‌شود (۷).



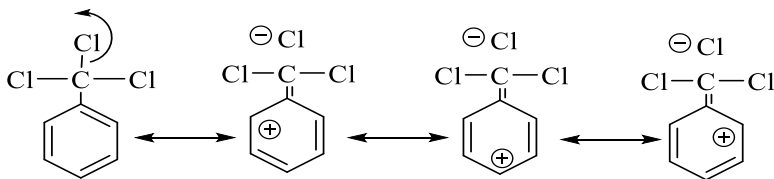
از تعاملات فوق معلوم می‌گردد که گروپ نایترو نظر به گروپ میتایل موقعیت اورتو را اشغال نموده است. در حالی که اندوکتیف ایفکت همه گروپ‌های وصل شده با حلقه‌ی بنزین زیادتر نظر به گروپ میتایل است. از طرف دیگر، ترشری بیوتایل گروپی که به کاربن حلقه‌ی وصل اند، چون دارای هایدروجن نمی‌باشد، لذا هایپرکانجوگیشن را تولید کرده نمی‌تواند. پس گفته می‌توانیم که نظر به اندوکتیف ایفکت هایپرکانجوگیشن قوی‌تر عمل می‌کند.

هایپرکانجوگیشن ایفکت معکوس

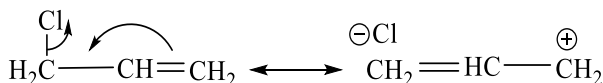
هایپرکانجوگیشن ایفکت علاوه از این که عمل متقابل الکترون‌های سگما (δ) الف‌کاربن-هایدروجن α (C-H) با الکترون‌های π رابطی دوگانه، اوربیتال هم‌جوار p خالی و یا نیمه‌پر می‌باشد، تداخل سگما-پای (δ - π overlap) می‌تواند در جهت معکوس عمل نماید. هایپرکانجوگیشن ایفکت معکوس (Revers Hyperconjugation) وقتی صورت می‌گیرد که به عوض α (C-H)، α (C-X) واقع باشند. در این صورت پای-سیگما تداخل (π - δ overlap) صورت می‌گیرد (۱۱).



این نوع هایپرکانجوگیشن ایفکت را به نام هایپرکانجوگیشن معکوس (Revers) یاد می‌کنند. که به نام منفی هایپرکانجوگیشن ایفکت نیز یاد می‌شود. Revers Hyperconjugation می‌تواند به طور مشخص رهنمای کننده‌ی معوضه‌های الکتروفیلی در موقعیت میتا باشند. (غیرفعال کننده‌ی تعاملات تعویضی الکتروفیلی در حلقه ارومات می‌گردد).



یعنی در صورتی که در α -Halogenalkene، دیلوکالیزیشن الکترون‌ها به سمت گروپ هلوجن به واسطه‌ی هایپرکانجوگیشن رخ دهد به نام هایپرکانجوگیشن ایفکت معکوس یاد می‌کنند. (دیلوکالیزیشن الکترون‌های π به طرف رابطه δ) دای پول مومنت از سبب هایپرکانجوگیشن معکوس نیز زیاد می‌گردد.



بحث و مناقشه

هایپرکانجوگیشن ایفکت یک شکلی از ریزونانس ایفکت است؛ اما مشخص در برگزیده‌ی دیلوکالیزیشن δ الکترون‌ها است. از این سبب به نام $\delta-\pi$ و یا $\delta-p$ دیلوکالیزیشن یاد می‌شود. با افزایش امکان هایپرکانجوگیشن ایفکت ثابت یک مالیکول زیاد می‌شود، زیرا زیادترین تعداد الفا کاربن-هایدروجن ($\alpha C-H$) در یک مرکب سبب زیادترین Resonating-Structures می‌گردد و دیلوکالیزیشن الکترون‌های سگما در یک ساحه‌ی وسیع صورت می‌گیرد.

به هر اندازه که تعداد ساختمان‌های هایپرکانجوگیشن ایفکت زیاد باشند به همان اندازه رابطه‌ی یگانه زیادتر خاصیت رابطه‌ی دوگانه را به خود می‌گیرند (از سبب که هایپرکانجوگیشن ایفکت با ساختمان‌های ریزونانس زیاد باعث ازدیاد قطبیت در مالیکول می‌گردد). اما میزومیر ایفکت یک شکلی از ریزونانس ایفکت است. وقتی به وجود می‌آید که جوهره‌ی الکترون‌های آزاد بالای یک اتوم و یا گروه از اتوم‌های موجود باشد که این اتوم و یا گروه از اتوم‌ها به یک کاربن غیر مشبوع وصل باشد. ثابت رادیکال‌های آزاد و الکایل کرب کتیون‌ها مربوط به تعداد ساختمان‌های ریزونانس و تعداد C-H الفا می‌باشد.

به صورت عموم به هر اندازه که گروه‌های الکایل به کرب کتیون زیاد وصل باشد، کرب کتیون ثابت می‌باشد. گروه‌های الکایل عبارت از رهنمایی‌کننده‌ی موقعیت‌های اورتو و پارا و گروه‌های فعال‌کننده‌ی تعاملات تعویضی الکتروفیلی در حلقه‌ی بنزین می‌باشد. این خاصیت رهنمایی‌کننده در موقعیت‌های اورتو و پارا قسماً مربوط به اندوکتیف و قسماً مربوط به هایپرکانجوگیشن ایفکت است. مطابق اندوکتیف ایفکت گروه‌های میتایل، ایتایل، ایزوپروپایل و ترشری بیوتایل این ترتیب را دارا می‌باشند Methyl > ethyl > Isopropyl > t. Butyl. مگر به اساس هایپرکانجوگیشن ایفکت دارای این ترتیب اند t. Butyl > Isopropyl > ethyl > Methyl.

تجربه نشان داده است که هایپرکانجوگیشن ایفکت قوی‌تر از اندوکتیف ایفکت در تعاملات تعویضی الکتروفیلی عمل می‌کند. به طور مثال: میتایل بنزین نظر به ترشری بیوتایل بنزین تعاملات تعویضی الکتروفیلی را به سرعت انجام می‌دهد که علت بیشترین قابلیت تعامل زیادترین هایپرکانجوگیشن است. از طرف دیگر، ترشری بیوتایل گروه که به کاربن حلقه‌ی وصل اند چون دارای هایدروجن نمی‌باشد، لذا هایپرکانجوگیشن را تولید کرده نمی‌تواند، پس گفته می‌توانیم که نظر به اندوکتیف ایفکت هایپرکانجوگیشن قوی‌تر عمل می‌کند.

نتیجه گیری

بعد از تحلیل و ارزیابی دریافت گردید که هایپرکانجوگیشن ایفکت به مانند تأثیرات الکترونی دیگری باعث ازدیاد قطبیت در رابطه‌ی کیمیاوی، از دیاد ثبات الکین‌ها، کرب وکتیون‌ها و رادیکال‌های آزاد می‌گردد. هم‌چنان با موجودیت هایپرکانجوگیشن ایفکت از سبب ازدیاد قطبیت، دای‌پول مومنت مرکبات زیاد، طول رابطه‌ی دوگانه‌ی بزرگ و طول رابطه‌ی یگانه‌ی کوچک می‌گردد. هایپرکانجوگیشن ایفکت سبب می‌گردد تا بعضی از الکین‌ها نسبت به دیگری با ثبات‌تر باشند. زیرا به هر اندازه که تعداد ساختمان‌های Resonating-Structures در یک الکین در اثر هایپرکانجوگیشن زیاد باشد، به همان اندازه الکین ثابت است. هم‌چنان بعد از ارزیابی معلوم گردید که ثبات زیاد پروپین نسبت به 1-Butene این معنا را می‌دهد که نظر به اندوکتیف ایفکت، هایپرکانجوگیشن ایفکت قوی‌تر و نسبت به میزومیر ایفکت ضعیف‌تر اند.

- (1) Bahl, Arun. Bahl, B. S. A textbook of organic Chemistry. S. Chand .2018, pp. 702-707
- (2) Brown W. H. -et al. Organic Chemistry. U. S. A. 2014, pp. 231-232
- (3) Bruice, Paula Yurkanis. Organic Chemistry. Pearson. 2017, pp. 312-319
- (4) Clayden, Jonathan. Greeves, Nick. Warren, Stuart. Organic Chemistry. Oxford. 2012, pp. 636,642-647
- (5) Lery G. Wade. Organic Chemistry 8th edition. U.S.A. 2012, pp. 248, 215
- (6) McMurry, John E. Organic Chemistry. 2016, pp. 887-892
- (7) Smith, Michael B. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. Willy. 2019, pp. 741-750
- (8) Solomons, T. W. Graham. Fryhle, Caig B. Snyder, Scott A. Organic Chemistry. Willy. 2017, pp. 512-517
- (9) William, H, Brown, poone, Thomas. Introduction to Organic Chemistry. Willplus. 2016, pp. 325-327
- (10) Оганесян, Э.Т. ОбучаЮщихся по специалност «фармация» москова издательский центр Академия. Органичесая химия; учебник, для студентов. 2011, СС, 42, 121
- (11) A. v. Vutturi. Hyperconjugation. Available. 2011, www.adichemistry.com
- (12) A. Prakash. Hyperconjugation-Electrometric. 2021, Available: <https://www.vedantu.com/chemistry/hyperconjugation>
- (13) S. Humbel and Z. Alamiddine, "Hyperconjugation in Carbocations, a BLW Study with DFT approximation," (in English), Frontiers in Chemistry, Original Research. 2014; vol 1, No 37.