مجلة جامعة تشرين للدراسات العلمية — رمضان ١٤٠٣هـ
المجلد ٦ ـ العدد ٢ ـ من ٣٣ الى ٤٣ — حزيران ١٩٨٣م

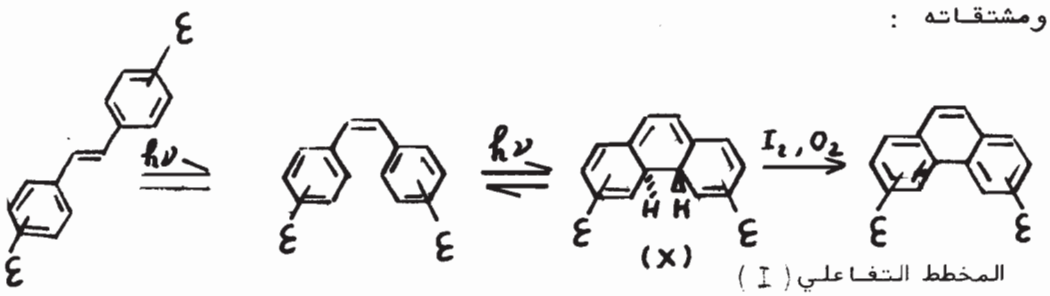
التفليق الكيمياضوئي لـ ٢ ستريل الايتيلين ومشتقاته ، الآلية واستخدام الآمينات كوسيط

الدكتور رفيق القوصيني
كلية العلوم ـ جامعة تشرين

١ ـ مقدمة :

من المعروف أن اصطناع المركبات العضوية الحلقية ، بواسطة تفاعلات الحالة المستقرة (التفاعلات الحرارية الكلاسيكية) أمر شاق وطويل . لقد تغيرت هذه الفكرة عندما اكتشفت التفاعلات الالكتروحلقية وخاصة بعد ان فسرت وضبطت بقواعد خاصة تعرف بما يسمى اليوم بقواعد وودوارد ـ هوفمان

ان أحد وأهم هذه التفاعلات هو التفليق الكيمياضوئي لمركب الستيلبن ومشتقاته :

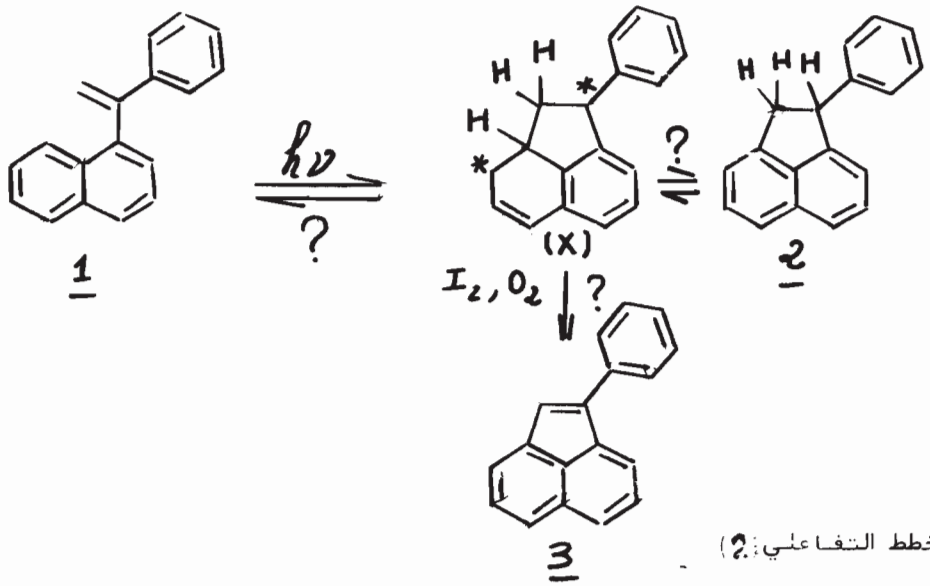


المخطط التفاعلي (I)

فعند تعريض محلول لمفروق الستيلبن للأشعة الفوق بنفسجية فانه يتماكب كيمياضوئيا لاعطاء المماكب المقرون ، بشكل نحصل فيه في النهاية على خليط من هذين المماكبين . لقد لوحظ أنه بوجود مؤكسد قوي كاليود والاوكسجين ، فاننا نحصل وبمردود لابأس به على الفينانترين ومشتقاته كما هو مبين بالمخطط التفاعلي (1) . تفسر هذه النتائج بانه بالاضافة الى تفاعلات الأزمرة او التماكب فان المماكب المقرون يتفاعل أي يتحلق تحت

تأثير الاشعة الفوق بنفسجية لاعطاء مركب وسطي غير ثابت (×)، يعود هذا المركب ويعطي المركب الاولي في حالة عدم وجود مؤكسد قوى . أما بوجود هذا المؤكسد فاننا نعمل على حصر المركب الوسطي بأن ينزع اليود ذرتي الهيدروجين لنحصل على المركب النهائي . تدعى عملية التفليق هذه بالتفليق الكيمياضوئي المؤكسد نحصل نتيجة التفليق السابق على حلقات كربونية سداسية الروابط .

سنعالج في هذه المقالة نوع آخر من التفليق الكيمياضوئي نحصل بواسطته على حلقات كربونية خماسية الروابط . ان ابسط المركبات الفعالة والتي تحقق هذا الهدف هو مركب ٢ ستيريل الايتيلين ـ انفتالين: 1



المخطط التفاعلي: (2)

ان الطريق الذى سيسلكه المركب الوسطي (×) ، لدى تعريض المركب 1 الى الاشعاع الضوئي غير واضح !

ـ هل سيعود الى المركب الأولي ؟

ـ هل سيعطي المركب 2 بانتقال داخلي للهيدروجين ؟

ـ هل يمكن ان يحدث التفاعل بوجود او عدم وجود المؤكسد القوى؟

سنحاول الاجابة على جميع هذه التساؤلات ، وسنرى كيف اننا نجحنا باجراء هذا النوع من التفاعلات بوجود الامنيات الاحادية والثلاثية الاستبدال كوسيط فعال .

٢ ـ السلوك الكيمياضوئي لـ α ستيريل ـ١ نفتالين :

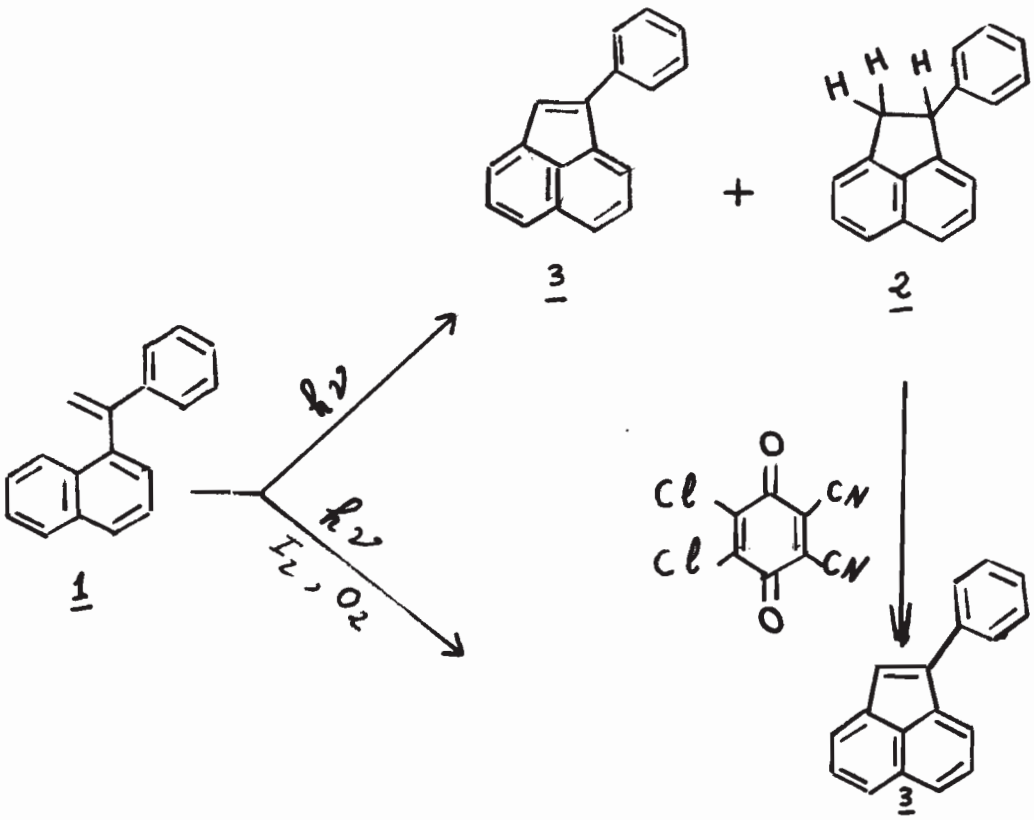
آ ـ في حالة عدم وجود الهواء :

لدى تعريض محلول من المركب 1 في حلقي الهكسان للأشعة الفوق بنفسجية ، فاننا نحصل في حالة كون المحلول منزوع الهواء الى المركبين 3 و 2 بمردود كيميائي متقارب حوالي % 50 لكل منهما .

ب ـ في حالة وجود اليود والأوكسجين

نحصل تحت هذه الشروط على المركب 3 فقط بمردود يساوي%60 اما الاشعاع الضوئي للمركب 2 وبوجود اليود والاوكسجين لا يؤدي الى تشكل المركب 3 مما يؤكد ان الأكسدة بواسطة اليود تكون على مستوى المركب الوسطي (X) . أن الأكسدة الكيميائية للمركب 2 بواسطة ثنائي كلورثنا سيان البنزوكينون تقود كميا الى المركب 3 .

يبين المخطط التفاعلي (3) وصفا كاملا لهذا السلوك . اما المردود الكوانتي لتشكل المركبات تحت الشروط السابقة فيمكن تلخيصها في الجدول I .



المخطط التفاعلي (3)

درجة الاكسدة	المحل	$\phi_{\underline{2}}$	$\phi_{\underline{3}}$
منزوع الهواء	حلقي الهكسان	0,005±0,002	0,014±0,005
بوجود اليود والاوكسجين	حلقي الهكسان	≤0,001	0,030±0,003

$[\underline{1}] = 5 \times 10^{-3}$ M

$\lambda_{exc} = 313nm$

المردود الكوانتي ϕ , مقدار التحول =5-10%

الجدول I : المردود الكوانتي لتشكل المركبات 2 و 3 بوجود وعدم وجود المؤكسد .

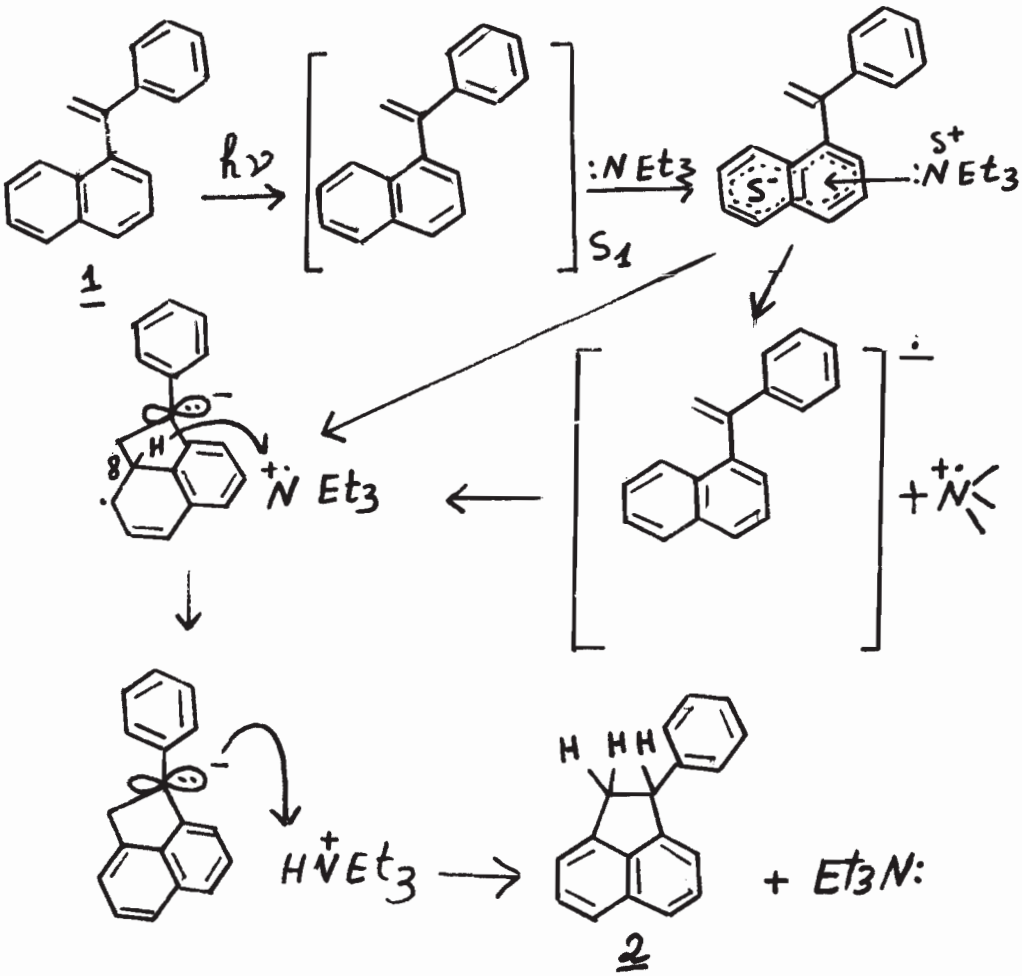
نلاحظ من الجدول I أن مجموع المردود الكوانتي لتشكل المركبين 2 و 3 في حالة كون المحلل منزوع الهواء أقل بكثير من مجموع المردود الكوانتي لتشكل نفس المركبين ولكن بوجود المؤكسد ، تدل النتيجة السابقة على أن قسما من المركب الانتقالي (x) يعود في حالة عدم وجود المؤكسد القوى الى المركب الاولي 1 .

٣ ـ في حالة وجود الامينات الثلاثية :

يتشكل المركب 2 بمردود كيميائي عالي حوالي 90% وذلك لدى تعريض محلول من المركب 1 في حلقي الهكسان وبوجود ثلاثي ايتيل ألامين Et_3N بتركيز يساوى 0,22 جزئية غرامية / ليتر . نحصل في هذه الحالة فقط على تفاعل كيميا ضوئي غير مؤكسد ، أما عن المردود الكوانتي لتشكل المركب 2 تحت هذه الشروط فانه يزداد بمقدار 24 مرة في حلقي الهكسان وبمقدار 52 مرة في حالة استخدام محلول قطبي كالاستيو نتريل CH_3CN .

تتداخل الامينات الثلاثية ، كما هو معروف ، مع الحالات الغيرمستقرة الاحادية للمركبات العطرية كالبنزين والنفتالين والفينانترين .... الخ ، وليتم هذا التداخل بانتقال الالكترون من الآمين الى المركب العطري الآخذ ويتشكل مايسمى بالمعقد الغير متجانس Exciplexes يمثل تشكل هذا النوع من المعقدات مرحلة وسطية في تفاعلات عديدة بين الآمينات والمركبات العطرية كالارجاع العادي والآميني وتفاعلات الضم والديمرة . ترتبط ثباتية هذه المعقدات مع طبيعة المحل وطبيعة الجملة الاخذة والمعطية ، ويمكن ملاحظة فلورة هذه المعقدات فقط في المحاليل اللاقطبية ،لان المحاليل القطبية تساعد على الانتقال الكامل والسريع للالكترون وتشكل الشرجة الجذرية والشرسبه الجذرية .

لقد تم الكشف عن هذا المعقد بين المركب 1 في الحالة الغير مستقرة والآمين الثلاثي Et_3N وذلك في حلقي الهكسان ، فعند ازدياد تركيز الآمين نلاحظ تشبيطا لفورة المركب 1 وازديادا في شدة فلورة المعقد . اما مع الاستيونتريل فلا نلاحظ بالطبع فلورة المعقد المتفكك بل نلاحظ تشبيطا شديدا لشدة الفلورة النسبية للمركب 1 يمكننا ان نفترض اذا ان تشكل المعقد يمثل مرحلة وسطية لتفاعل التفليق الكيمياضوئي الغير مؤكسد وذلك بوجود الامينات الثلاثية حسب المخطط التفاعلي التالي :



المخطط التفاعلي (4)

ينتقل الالكترون حسب هذه الالية ، من الامين الثلاثي الى الحلقة العطرية المهيجة في الحالة الاحادية ويتم التفليق مباشرة مع هذا الانتقال ليشكل الشرسبة الجذرية والشرجبة الجذرية ، تنتزع الشرجبة الجذرية بروتونا من الموضع 8 لتعطيه للشرسبة المتشكلة وذلك في الموضع 1 . أما في المحل القطبي فيفترض أن المرحلة الثانية ، أي تشكل الشرسبة والشرجبة الجذرية تتقدم مرحلة التفليق .

اذا افترضنا أن الالية المقترحة صحيحة فهذا يعني ان ثنائي ميتيل الكبريت وحلقي الهكسادين 1 ، 3 سيلعبان دور وسيط قوى في تفاعلات التفليق هذه ، اذ أن القدرة اللازمة لنزع الكترون من هذه المركبات صغيرة اذا ماقورنت مع نفس الطاقة في حالة الامينات الثلاثية ، الا أن النتائج التجريبية والملخصة في الجدول II تظهر عكس ذلك فالمردود الكوانتي لتشكل المركب 2 يتناقص بوجود هذه المركبات .

الوسيط	المحل	ϕ_2	ϕ_3
Me_2S	حلقي الهكسان	0,002±0,001	0,009±0,002
	حلقي الهكسان	≤ 0,001	0,006±0,002
[1] : $5x10^{-3}M$ [وسيط] : 0,22 M	المردود الكوانتي ϕ مقدار التحول =1-4%		

الجدول II : المردود الكوانتي لتشكل المركبات 2 و 3 بوجود مركبات غير امينية كوسطاء .

يفترض من جهة أخرى آن الامينات الاحادية لايمكن أن تلعب دور الوسيط في مثل هذه التفاعلات ، وذلك لارتفاع قيمة القدرة اللازمة لنزع الالكترون منها • تظهر النتائج التجريبية والملخصة في الجدول III عكس ذلك فالمردود الكوانتي يزداد بمقدار 22 مرة في حالة نظامي بروبيل الآمين أما ثنائي أمينو البوتان فيزيده بمقدار 70 مرة ، وثنائي أمينو البروبان في الاسيتو نتريل بمقدار 80 مرة • ان آلية الوساطة التي تدخل بها الامينات الاحادية لابد أن تعتمد على أساسية هذه المركبات كما سنرى ، فالامين الاولي أقل أساسية من الآمين الثلاثي أما ثنائي الآمين فهو أكثر أساسية وذلك لامكانية تشكل جسر أميني يتنقل البروتون فيه على ذرتي الآزوت كما هو موضح بالشكل (a) •

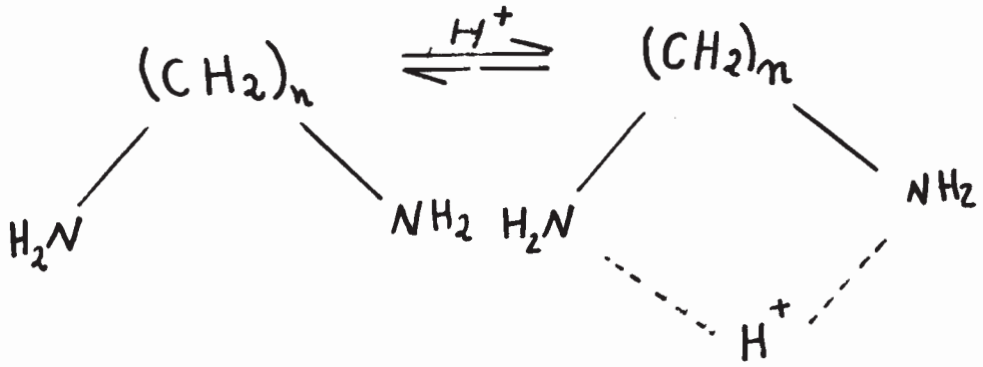
الآمين	المحل	ϕ_2	ϕ_3
بدون	حلقي الهكسان	0,005±0,002	0,014± 0,005
Et_3N	حلقي الهكسان	0,120± 0,020	0,020± 0,001
$nPr NH_2$	حلقي الهكسان	0,110± 0,020	0,010± 0,002
$H_2N(CH_2)_3NH_2$	أسيتو نتريل	0,390±0,040	⩽0,00 1
$H_2N(CH_2)_4NH_2$	حلقي الهكسان	0,340± 0,020	0,006±0,002

$[1]$: $5x10^{-3}M$

[amine] : 0,22 M

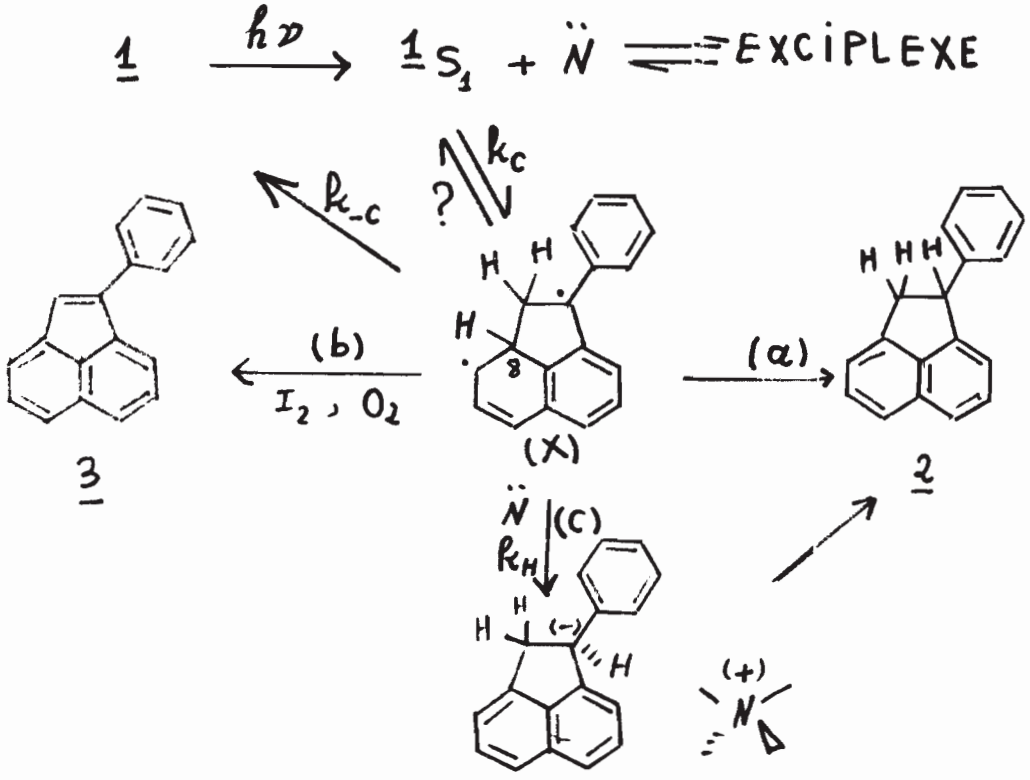
مقدار التحول 1 - 5 %

الجدول III : المردود الكوانتي لتشكل المركبات 2 و 3 بوجود الامينات الاولية والثالثية •



الشكل (a) تشكل الجسر الاميني في حالة برتنة الآمينات الثنائية .

ان الالية المقترحة للتفليق الكيميا ضوئي بوجود الامينات الاحادية موضحة في المخطط التفاعلي (5) .



المخطط التفاعلي (5)

يتم التفليق اعتبارا من الحالة الاحادية المهيجة S_1 وذلك بتشكل المركب الوسطي ثنائي الجذر (x) .

في حالة عدم وجود المؤكسد أو الامين فان قسما من المركب الوسطي (x) يعود الى المركب الاولي وقسما يعطي المركبين 2 و 3 حسب الطرق (a) و (b) .

في حالة وجود مؤكسد قوى كاليود والاوكسجين فاننا نحصل فقط على المركب 3 وفق الطريق (b) بالاضافة الى عودة جزء صغير من المركب الوسطي الى المركب الاولي 1 .

أما بوجود الامين فقط فان الاساس $\ddot{N}-$ أى الامين يقوم بنزع بروتونا من الموقع 8 في المركب الوسطي ليعود ويعطيه الى الشرسبة المتشكلة في الموقع 1 حسب الطريق (C) . في حالة وجود كمية عالية نسبيا من الامين في الوسط التفاعلي فان الجزء من المركب 2 المتشكل حسب الطريق (a) تهمل أمام الجزء المتشكل حسب الطريق (C) يمكننا اذا ان نضع المخطط الحركي التالي :

$$\underline{1}\,S_o \xrightarrow{h\nu} \underline{1}\,S_1$$

$$\underline{1}\,S_1 \xrightarrow{k_f} \underline{1}S_o + h\nu'$$

$$\underline{1}\,S_1 \xrightarrow{kd} \underline{1}\,So$$

$$\underline{1}\,S_1 \xrightarrow{k_c} (X)$$

$$(X) \xrightarrow{k-c} \underline{1}\,So$$

$$(X) + \bar{N} \xrightarrow{K_H} \underline{2}$$

يمكننا وبتطبيق مبدأ الحالة الثابتة احصائيا وتعريف المـــــردود الكوانتي ، ايجاد العلاقة الخطية التالية بين مقلوب المردود الكوانتـــــي لتشكل المركب 2 ومقلوب تركيز الامين :

$$\frac{1}{\phi_2} = \frac{1}{K_C \tau_o} + \frac{k_{-C}}{K_C K_H \tau_o} \times \frac{1}{[\ddot{N}]}$$

يمثل تقاطع الخط مع محور العينات قيمة $\frac{1}{K_C \tau_o}$ حيث τ_o و K_C هما على التوالي زمن حياة الحالة الاحادية الغير مستقرة للمركب 1 وثابت سرعة تفليق هذه الحالة .

تتحدد قيمة τ_o بطرق فيزيائية معروفة وبالتالي نستطيـــــع معرفة K_C . أما ميل الخط فيعطي بمعرفة كل من K_C و τ_o قيمـــــة الكسر K_{-C}/K_H أي مدى فعالية وجود الامين على تسريع التفاعل :

$1 / K_C \tau_o = 2,2$, $\tau_o = 1,2 \times 10^{-9}$ S $\Rightarrow K_C = 3,8 \times 10^8$ S^{-1}

$K_{-C}/K_C \tau_o K_H = 0,095$ M $\Rightarrow K_{-C}/K_H = 0,043$ M

ان القيمة الصغيرة للكسر K_{-C}/K_H يؤكد على الفعالية العاليـــــة للآمين على المركب الوسطي وبالتالي التأكيد على الدور الكيميائي الـــــذى يقوم به الآمين الاولـــي .

لاثبات الدور الكيميائي للآمين كوسيط في مثل هذه التفاعلات ، فانه قد تم اصطناع العديد من المركبات القابلة لان تقود كالمركب 1 الـــــى حلقات كربونية خماسية الروابط .

وقد وجد ان المركبات الفعالة كيميا ضوئيا تبقى فعالة في حالة وجود الامين ، أما المركبات الغير فعالة كيميا ضوئيا فانها تبقى كذلك في حالة وجود أو عدم وجود الامين .

نستخلص من الدراسة السابقة أن التغليق الكيميا ضوئي لثنائي أريل الايتيلين من زمرة ∝ ستيريل ـ انفتالين يمثل طريقة هامة وبدون سابق لاصطناع الحلقات الكربونية خماسية الروابط .

يحدث هذا التفاعل في وسط مؤكسد ، أو غير مؤكسد وكذلك بوجود الآمينات الاولية والثالثية. وترتفع فعالية هذا التفاعل بصورة ملحوظة بوجود الامينات .

يدخل الامين الاولي بلا شك كأساس في آلية الوساطة أما في حالة الآمينات الثالثية فلا يمكن الجزم بأى نوع من الآلية يدخل ، لاننا لم نستطع ايجاد مركب يحصل فيه تفاعل انتقائي أى بوجود آحد هذين النوعين من الآمينات .

المراجع :

1 - R. KOUSSINI . H·BOUAS - LAURENT et R.LAPOUYADE , VI IUPAC SYMPOSIUM ON Photochemistry, AiX -en-Prov juillet 1976 .

2 - R. KOUSSINI , R . LAP OUYADE . H.BOUAS - LAURENT J . Amer - Chem . SOC , 99 , 7374 (1977) .