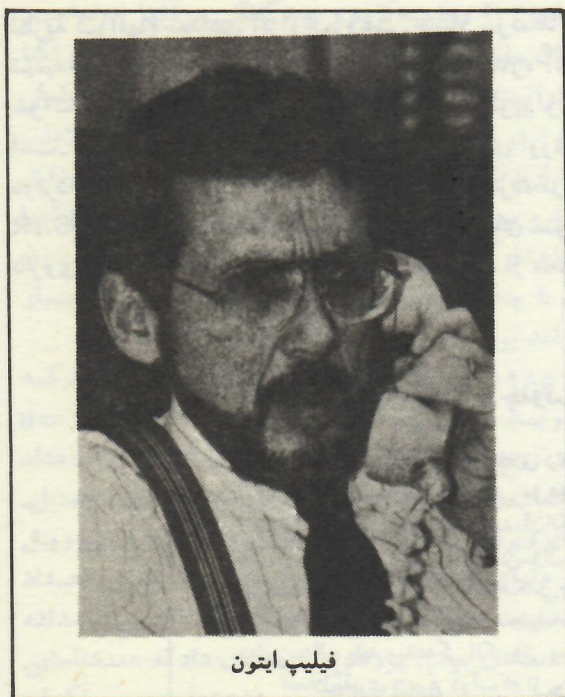


شیمی کوبان در دوران جدیدی از شکوفایی

وارد وارثی

روش انتقال فلز با لیتیم دار شدن برای استخلاف مستقیم و ایجاد تنوع در سنتز گرینارد راه را برای سنتز مشتقات جدید کوبانها گشوده است.



فیلیپ ایتون

هنگامی که فیلیپ ایتون حدود ربع قرن قبل برای نخستین بار کوبان را در دانشگاه شیکاگو سنتز کرد، توجه زیادی را به خود جلب نمود. ساختار جعبه مانند این ترکیب بسیار چشمگیر بود. مهمتر اینکه، به دلیل آرایش هندسی خاص، کوبان نسبت به هر ترکیب آلی پایدار دیگر بیشترین انرژی کرنش (166 kcal/mole) را دارد. بنابراین کوبان و مشتقاتش بایستی در ردیف سوخته‌های پرانرژی باشند. همچنین به نظر می‌رسد به منظور متصل ساختن استخلافهای فعال با خواص دارویی و آرایش هندسی مشخص، اسکلت محکم کوبان بایستی چارچوب مطلوب و ایده آلی باشد. اما برخلاف این پیش‌بینیهای امیدبخش، شیمی کوبان پس از سنتز اولیه آن برای چندین سال مورد بی‌توجهی قرار گرفت. خوشبختانه اخیراً این وضع در شرف تغییر است.

به عقیده ایتون یکی از دلایل کندی مشاهده شده در توسعه شیمی کوبان این بود که تنها افراد معدودی باور می‌کردند که این گونه سیستمهای ناپایدار ترمودینامیکی را به سهولت می‌توان ساخت و این ترکیبات از نظر سینتیکی می‌توانند پایدار باشند. به همین دلیل تا مدتی مدید توانایی و انگیزه شیمی‌دانها در ساختن مشتقات کوبان محدود بود.

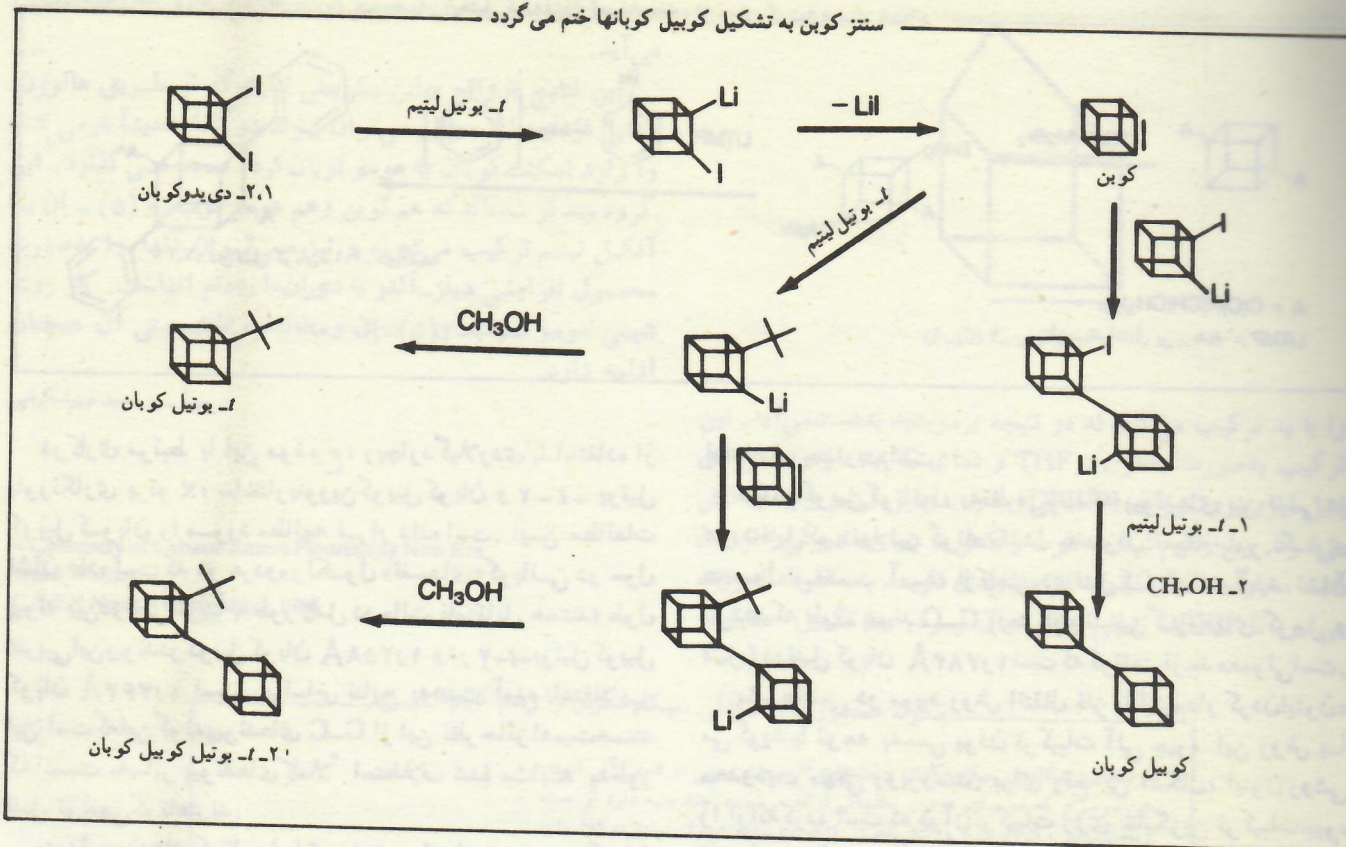
هنگامی که ایتون و همکارش گرازیانو کاستالدی روشهای انتقال فلز با لیتیم دار شدن را ابداع کردند، اوضاع شروع به تغییر کرد. این روش استخلاف مستقیم و سیستماتیک روی هسته کوبان را میسر ساخت. این کشف به لحاظ اهمیتی که داشت ثبت گردید و در حال حاضر تعدادی از شرکت‌های شیمیایی این تکنولوژی را در تولید کوبانها مورد استفاده قرار می‌دهند. همچنین ابداع این روش موجب توجه مجدد به شیمی کوبان و سیستمهای مربوط به آن گردید. به عنوان مثال یکی از شماره‌های جدید *JACS* چهارمقاله کوتاه در زمینه کوبانها به چاپ رسانده است [*JACS*, 110, 7229-7235 (1988)].

در یکی از این مقالات، ایتون و همکارش مایکل ماگینی سنتز کوبن (۲،۱-دهیدروکوبان) را گزارش کرده‌اند. ایتون سنتز کوبن را جدیدترین و آخرین حادثه در زمینه «کوششهای مداوم جهت کشف حد و مرز پیوند در ترکیبات آلی» توصیف می‌کند. او می‌گوید علاوه بر سایر ویژگیها، کوبن هر می‌ترین اولفینی است که تا به حال ساخته شده است.

ایتون می‌گوید که هر می شکل شدن انحراف از حالت مسطح بودن است. در مورد یک اتم کربن اولفینی زاویه هر می شدن زاویه‌ای است بین سطحی که از آن اتم و اجزای استخلافی‌اش می‌گذرد و

1. Michele Maggini

1. Philip E. Eaton 2. Graziano Castaldi



تهیه تعداد دیگری از این نوع مشتقات می توان به کاربرد ماده اولیه این سنتزها، یعنی کوبان-۴،۱-دی کربوکسیلیک اسید، به آسانی قابل تهیه است و در نتیجه مقادیری در حدود گرم از این مشتقات را می توان ساخت.

در اثر واکنش ۲،۱-دی‌یدوکوبان با مقدار اضافی ۲-بوتیل لیتم در تتراهیدروفوران و دمای 70°C و به دنبال آن قطع واکنش به وسیله افزودن متانول، ۲-بوتیل کوبان و ۲-بوتیل کوبیل کوبان به نسبت ۱ و ۲ حاصل شد. ساختار این دو ترکیب توسط nmr و طیف سنجی جرمی (ms) تأیید گردید.

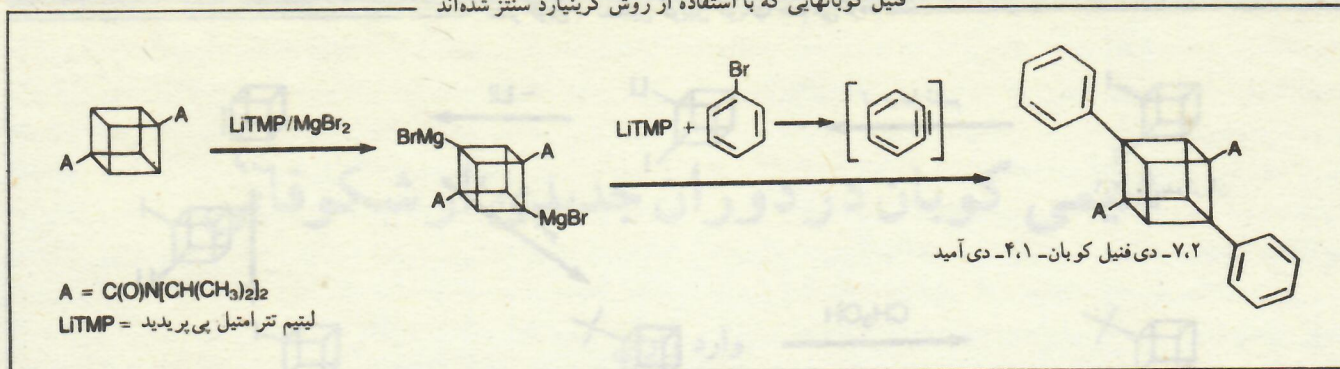
حال بینیم کوبن چگونه تشکیل می شود؟ در حقیقت در جریان واکنش فوق کوبن تشکیل شده است اما به طور موقت. بنا بر نظر ایتون واکنش ۲،۱-دی‌یدوکوبان و ۲-بوتیل لیتم با تشکیل ۲-لیتیویدوکوبان آغاز می شود. سپس این ترکیب با ازدست دادن لیتم پدید به کوبن تبدیل می گردد. اما کوبن حاصل بلافاصله با مقدار مازاد ۲-بوتیل لیتم ترکیب می شود و کوبیل لیتم می دهد که این ترکیب، پیش ماده برای تشکیل ۲-بوتیل کوبیل کوبان است. پیش ماده کوبیل لیتم با کوبن نیز ترکیب می شود و پیش ماده ۲-بوتیل کوبیل کوبان را تشکیل می دهد. گمان بر این است که ۲-لیتیویدوکوبان می تواند به کوبن افزوده شود و یک پیش ماده برای تشکیل کوبیل کوبان ایجاد نماید. تمامی این واکنشها به وسیله افزایش آنیونی به پیوند تحت کرنش اولفینی تحقق می یابند. به عقیده ایتون شیمی کوبن همان شیمی اولفینهاست اما در این مورد واکنشها خیلی سریعترند. در این مسیر گام منطقی بعدی به دام انداختن کوبن در 4K و مطالعه آن به وسیله طیف بینی مولکول مجزا شده در ماتریس است.

خطی که از هردو اتم کربن اولفینی عبور می کند. اومسی گوید در اولفینهای شدید آهرمی شده، قسمت عمده ای از خصیصه های پیوند π معمولی بین اوربیتالهای موازی p در کربنهای هیبریدی sp^2 مجاور هم که نوعاً مربوط به کربنهای اولفینی است، از بین رفته است. تأمین و تعدیل نیازهای ساختاری چنین اسکلت تحت کرنش سبب می شود که پیوند اولفینی به میزان قابل ملاحظه ای دارای خصیصه پیوند سیگما گردد.

پیش ماده سنتز کوبن، ۲،۱-دی‌یدوکوبان بود. این ترکیب از کوبان N,N -دی‌ایزوپروپیل کربوکسیل آمید و با استفاده از فرایند انتقال فلز با لیتم دار شدن ساخته شد. در اثر این فرایند یک آمید ادرتو-مرکوردار شده ایجاد شد که سپس در اثر واکنش مستقیم باید به یو آمید تبدیل گردید.

یک مرحله ضروری در این سنتز تبدیل گروه آمیدو به اسید مربوطه بود. اما جدا کردن گروه آمیدی که این چنین ممانعت شده و محافظت شده است مشکل می باشد. حتی در شرایط بازی شدید آبکافت انجام نمی شود. اگرچه اسکلت کوبان در مقابل اسید به طور قابل توجهی پایدار است، اما شرایط لازم برای آبکافت آمید در محیط اسیدی به قدری سخت و شدید است که این اسکلت را از بین می برد. برای رفع این مشکل تدبیر زیر اندیشیده شد: یو آمید در اثر بوران در تتراهیدروفوران به آمین کاهش داده شد و سپس آمین با استفاده از پتاسیم پرمنگنات در محلول بازی به کربوکسیلیک اسید اکسید گردید.

برای تشکیل ۲،۱-دی‌یدوکوبان، ابتدا اسید به استر تیو پیریدون N -اکسید تبدیل شد و سپس این استر به طور رادیکالی توسط ۲-یو-۱،۱،۱-تری فلورو اتان تجزیه گردید. همین روش را برای



استخلاف متفاوت است.

همانند کوبیل کوبانها، به نظر می‌رسد که پیوندهای بین قفسی در مورد فنیل کوبانها نیز کوتاه باشد. به‌عنوان نمونه بلور نگاری محصول به‌دست آمده از کاهش دی‌فنیل کوبان دی‌آمید نشان می‌دهد که طول پیوند C-C (یعنی پیوند بین گروههای کوبیل و فنیل) در فنیل کوبان 1.484 \AA است که کوتاهتر از حد معمولی است. بشیرهاشمی در مورد روش انتقال فلز با لیتیم‌دار کردن ایتون، می‌گوید با توجه به سمی بودن ترکیبات آلی جیوه این روش با محدودیت مهمی روبروست. برای رفع این اشکال، ایتون روشی را ارائه کرده است که در آن ترکیبات روی جایگزین ترکیبات جیوه شده است. البته هدف اصلی این طرح رسیدن به روشی بازم‌بهرتر است. در این تلاش اوزانواع سنتزهای گرینارد استفاده می‌کند و معتقد است که این‌گونه سنتزها کاربرد گسترده‌ای در شیمی کوبانها خواهند داشت. یک مثال از این‌گونه سنتزها واکنش کوبان-۱،۴-دی‌آمید با لیتیم تترامتیل بی‌پریدید و متیازول در ترا هیدروفران در دمای صفر درجه سانتیگراد است که پس از افزودن برموبنزین، ۷،۲-دی‌فنیل کوبان-۱،۴-دی‌آمید با بهره ۵۳٪ می‌دهد. در این واکنش چند مرحله‌ای، ترکیب واسطه‌ای متالوکوبان به‌وسیله مولکول بنزین که به‌طور لحظه‌ای تولید می‌شود، به‌دام می‌افتد.

وستون بوردن نیز در دانشگاه واشنگتن مشغول پژوهش روی آلکنهای هرمی است. اخیراً و در آزمایشگاهی که برای تأیید نظریه انجام شد، او همکاری دیوید هرات-هومو کوب-۴(۵)-ان را سنتز کردند. این گروه در یک کار قبلی، محاسبات اوربیتال مولکولی مربوط به انرژی کرنش اولفینی را در چند آلکن هرمی محاسبه کرده بودند. مقایسه این محاسبات با مقادیر مربوط به ترکیبات اولفینی شناخته شده و معمولی به این پیش‌بینی انجامید که سنتز کوبن و هومو کوبن بایستی امکان‌پذیر باشد.

بوردن و هرات متذکر شده‌اند که انتخاب مولکول هومو کوبن به‌منظور تحقق این پیش‌بینی بدین علت بوده است که قبلاً توسط دیگران روشی برای تهیه هومو کوبان کربوکسیلیک اسید ابداع شده است و این ترکیبی است که می‌توان آن را در سنتز هومو کوبن به‌عنوان پیش‌ماده به‌کاربرد. برای تهیه دی‌هالید مجاور که در اثر هالوژن زدایی به اولفین تبدیل می‌شود، برموا

در کاری مرتبط با این موضوع، ریچارد گیلاردی^۱ با استفاده از بلورنگاری پرتو x، ساختار بلورین کوبیل کوبان ۲-۲-۲- بوتیل کوبیل کوبان را مورد مطالعه قرار داده است. این مطالعات نشان داده است که در هر دو مولکول «قفسهای» کوبانی در حول پیوند بین دو قفس تقریباً به‌طور کامل در حالت نامقابل هستند؛ طول تقریبی این پیوند در کوبیل کوبان 1.458 \AA و در ۲-۲- بوتیل کوبیل کوبان 1.464 \AA است. براساس نتایج به‌دست آمده اعتقاد بر این است که این‌گونه پیوندهای C-C از این نظر حائز اهمیت هستند که نسبت به سایر پیوندهای کاملاً استخلاف شده مشابه به‌طور قابل توجهی کوتاه‌ترند.

پدیده پیوندهای کوتاه را با توجه به پیوندهای موجود در کوبان به‌سادگی و سهولت می‌توان درک کرد. به‌وسیله اوربیتالهای اندوسیکلی که ویژگی p در آنها از هیبرید sp^3 موجود در ترکیبات کربن چهاروالانسی معمولی بیشتر است، آرایش هندسی قفسی متعادلتر و پایدارتر می‌گردد. (دلیل اقامه شده این است که اوربیتالهای خالص p، همچون پیوندهای بین اتمی موجود در کوبان، عمود بر یکدیگرند.) در جهت تکمیل این توضیح گفته می‌شود که اوربیتالهای اگزوسیکلی از نظریه ویژگی s غنی‌ترند و در نتیجه نسبت به اوربیتالهای هیبریدی sp^3 پیوندهای کوتاه‌تر و محکم‌تری تشکیل می‌دهند. به عبارت دیگر کربنهای کوبان پس از دارا شدن آرایش هندسی چهاروجهی، آرایش هرمی به‌خود می‌گیرند و بدین‌وسیله از استخلاف‌هایشان دور ساخته می‌شوند. در نتیجه نسبت به اتان شش استخلافی در این مورد مزاحمت‌های فضایی کمتر است. به‌عنوان مثال در ۱-آدامانتیل آدامانتان طول پیوند بین قفسی که از اوربیتالهای هیبریدی تقریباً خالص sp^3 تشکیل می‌شود، در حدود 1.578 \AA است که تقریباً 1.12 \AA طولیتر از پیوند مشابه در کوبیل کوبان می‌باشد. به‌قول ایتون در مقیاس طول پیوندهای سیر شده C-C، این تفاوت، تفاوت بسیار بزرگی است. در عین حال عبدالله بشیرهاشمی در جهت سنتز فنیل کوبانها موفقیت‌هایی کسب کرده است. او همکاریانش یک دی‌فنیل کوبان دی‌آمید و یک برموفنیل کوبان دی‌آمید تهیه کرده‌اند.

سنتز فنیل کوبانها به‌شدت مورد توجه بوده است اما در افزودن یک گروه فنیل به اسکلت کوبانی توفیقی حاصل نشده بود. در واقع برموفنیل کوبان دی‌آمید اولین مشتق کوبانی است که دارای سه

1. Weston T. Borden

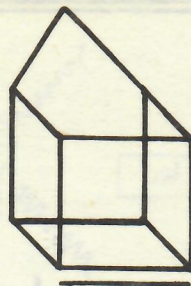
2. David A. Hrovat

1. Richard Gilardi

محصول افزایشی حاصل از هومو کوب-۴ (۵)-ان و DPIBF به دست می آید.

این نتایج در واقع بر این پیش بینی نظری که از طریق هالوژن-زدایی از دی هالید هالید مجاور می توان پیوند دو گانه شدیداً هرمی شده را وارد اسکلت کوبان یا هومو کوبان کرد، صحه می گذارد. این گروه متذکر شده اند که هم کوبین و هم هومو کوب-۴ (۵) - ان با آلکیل لیتیم ترکیب می شوند و نیز می توان آنها را به صورت محصول افزایشی دیلز-آلدِر با دی ان ها به دام انداخت. کار روی شیمی هومو کوب-۴ (۵)-ان و مطالعات طیف بینی آن همچنان ادامه دارد.

ترجمه سید احمد میرشکری



هومو کوب-۴ (۵)-ان

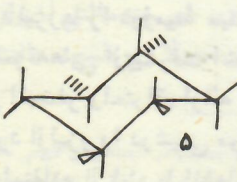
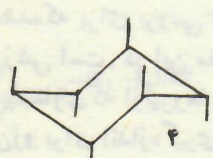
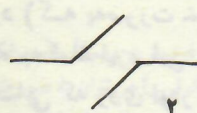
را با ید ترکیب می کنند که در نتیجه بر موییدید به دست می آید. این ترکیب به صورت محلول در THF و دمای 78°C - و در حضور دی فنیل ایزوبنزوفوران (DPIBF) با t-BuLi بوتیل لیتیم وارد واکنش می شود. پس از گرم کردن مخلوط واکنش تا دمای معمولی و افزودن آب، محلول مالئیک انیدرید در متیلن دی کلرید به مخلوط افزوده می شود تا DPIBF اضافی را از میان ببرد. با تکمیل عملیات،

• Chemistry of Cubane Enters Flourishing New Era
Ward Worthy
C & EN News, 14 November 1988

چگونه همصورت های صندلی سیکلو هگزان را رسم کنیم؟

ارتباط بین شکلهای سیکلو هگزان و مشتقات آن مبحث مهمی در شیمی آلی است. این موضوع که در بیشتر دروس مقدماتی ارائه می شود، چند جنبه دارد از جمله ریخت شناسی، انرژی و واکنش پذیری. الگوهای سه بعدی برای نمایش در کلاسهای درس و استفاده شخصی دانشجویان ابزار با ارزشی هستند، ولی دانشجویان برای رسم نمایشهای دوبعدی مخصوصاً همصورت های صندلی نیاز به توسعه و رشد تواناییهای خود دارند.

متأسفانه بیشتر دانشجویان برای رسم دقیق شکلهای صندلی سیکلو هگزان بدون استفاده از ابزار چهار اشکال می شوند. گاهی عدم دقت برای شکلهای فقط از نظر ابعادی و آماری می باشد، اما تجسم نموداری بعضی از دانشجویان آن قدر ضعیف است که نمی توانند آنچه به طور روشن روی الگو می بینند بر روی کاغذ منتقل کنند. بیشتر اشکالات دانشجویان در رسم همصورت های صندلی سیکلو هگزان ناشی از ترتیبی است که در رسم خطوط تشکیل دهنده شکل صندلی اتخاذ می نمایند. روش معمول برای رسم شکل صندلی سیکلو هگزان چنین است که ابتدا دو خط موازی و هم طول که محل نشیمن صندلی را نمایش می دهد، رسم می کنیم؛ سپس با پیدا کردن دو نقطه متقارن و مساوی در بالا و پایین دو خط موازی و وصل کردن آنها به این دو خط شکل صندلی کامل می شود، ولی پیدا کردن این دو نقطه کار ساده ای نیست. برای اشتکال و یکنواخت تر کردن نمایش شکلهای سیکلو هگزان چند دستور العمل در زیر فهرست می شود. با استفاده از این روش نسبت رسمهای ناموجه دانشجویان به سرعت کاهش می یابد. برای بهتر روشن شدن مطلب ترسیم هر مرحله بدون استفاده از ابزار نمایش داده شده است:



- ۱- دو خط فاصله دار چنان رسم می کنیم که فاصله میان آنها به اندازه طول هر خط باشد.
 - ۲- دو قطعه خط هم اندازه مانند مرحله (۱) از انتهای داخلی خطوط افقی چنان رسم می کنیم که خطهای جدید با زاویه 45° نسبت به افق به سمت بالا و پایین شیب داشته باشند.
 - ۳- حلقه را با وصل کردن انتهای بیرونی خطوط افقی به انتهای آزاد خطوط با زاویه 45° کامل می کنیم.
 - ۴- رئوسی که در بالا قرار گرفته اند، پیوندهای محوری روبه بالا و رئوسی که در پایین قرار گرفته اند، پیوندهای محوری رو به پایین دارند.
 - ۵- رئوس سمت راست و چپ دارای پیوندهای استوایی هستند و در روی صفحه قرار دارند (این خطوط با ضخامت خطوط قبلی رسم شده است)، دو راسی که در جلو (پایین) قرار دارند، دارای پیوندهای استوایی رو به بیرون هستند (شکلهای گوه ای تو خالی)، دو راسی که در عقب (بالا) قرار دارند بیشتر دارای پیوندهای استوایی ولی روبه پشت هستند (خطوط هاشور خورده). با توجه به جهت بالا و فقط کمی تمرین، رسم متقارن سیکلو هگزان صندلی شکل کاملاً آسان خواهد شد.
- برای رسم دیگر همصورت های صندلی، مرحله (۲) را به این صورت اصلاح می کنیم که خط شیب دار دست راست را به طرف بالا و خط شیب دار دست چپ را به طرف پایین رسم می کنیم.

ترجمه احمد پورزال