

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M. Sc"

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری اثر استخلاف در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهیدو آکرولئین با استفاده از

شاخص های الکترونی محلی و سراسری

استاد راهنما:

دکتر سعید رضا امامیان

استاد مشاور:

دکتر جواد حسینی

نگارش:

فاطمه شمس

تابستان ۹۰



**ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
SHAHROOD BRANCH**

**Faculty of Science-Department of Chemistry
(M.Sc) Thesis
On Physical Chemistry**

Subject:

**Theoretical study of substituent effect on
Diels-Alder reaction
Of Cinnamaldehyde and acrolein by local and
Global indexes**

**Thesis Advisor:
Saeed Reza Emamian Ph.D.**

**Consulting Advisor:
Javad Hosseini Ph.D.**

**By:
Fateme Shams
Summer 2011**



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M. Sc"

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری اثر استخلاف در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکروئین با استفاده از

شاخص های الکترونی محلی و سراسری

نگارش:

فاطمه شمس

تابستان ۱۳۹۰

۱- دکتر سید سعیدرضا امامیان

۲- دکتر جواد حسینی

۳- دکتر احسان زاهدی

۴- دکتر عبدالحکیم پنیق

هیأت داوران:

سپاسگزاری

از استاد راهنمای گرامی و بزرگوارم جناب آقای دکتر سعیدرضا امامیان سپاسگزارم که علم آموخت و مرا عمری رهین منت خویش ساخت از این رو خالصانه ترین و بالاترین مراتب امتنان و سپاس های خویش را به محضرشان تقدیم می دارم.

از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر جواد حسینی به عنوان استاد مشاور و جناب آقای دکتر احسان زاهدی و جناب آقای دکتر عبدالحکیم پنیق که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده داشتند ، تشکر و قدردانی می کنم.

تقدیم به

همه آنان که به من علم آموختند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
	فصل اول: واکنش های دیلز-آلدر
۳	۱-۱ واکنش های همزمان
۵	۱-۲ واکنش های پری سیکلی
۸	۱-۲-۱ بقای تقارن اوربیتال
۱۲	۱-۲-۲ روش اوربیتال مرزی
۱۷	۱-۲-۳ مفهوم موبیوس- هوکل
۲۰	۱-۳ واکنش های دیلز آلدر
۲۱	۱-۳-۱ واکنش دیلز-آلدر دی ان و دی انوفیل
۲۵	۱-۳-۲ استرئوشیمی واکنش دیلز-آلدر
۳۱	۱-۴ مروری بر برخی از مطالعات انجام شده بر روی واکنش دیلز-آلدر
	فصل دوم: سینامالدهید
۴۹	۲-۱ سینامالدهید فراوان ترین جزء در روغن دارچین
۴۹	۲-۲ نام های دیگر سینامالدهید
۵۰	۲-۳ خواص فیزیکی سینامالدهید
۵۰	۲-۴ کنفورمر های سینامالدهید
۵۵	۲-۵ سینامالدهید مشتقی از آکروئین
۵۶	۲-۶ رنگ زرد سینامالدهید و طیف جذبی آن
۵۸	۲-۷ سنتز سینامالدهید
۵۹	۲-۷-۱ اولین سنتز سینامالدهید
۶۰	۲-۷-۲ سنتز سینامالدهید با روش دهیدروژناسیون- اکسیداسیون آریل پروپان
۶۱	۲-۷-۳ سنتز سینامالدهید با روش آریلیشن آکروئین
۶۲	۲-۸ کاربرد های سینامالدهید

۶۷	۹-۲ مشتقات سینامالدهید
	فصل سوم: روش های محاسبات کوانتومی
۶۹	۱-۳ مقدمه
۷۰	۲-۳ روش مدل سازی کامپیوتری
۷۱	۱-۲-۳ روش های آغازین
۷۲	۱-۱-۲-۳ روش های هارتری-فاک
۷۵	۲-۱-۲-۳ روش هارتری-فاک جدید (روش های بستگی الکترون)
۷۶	۱-۲-۱-۲-۳ روش های بستگی وردشی
۷۷	۲-۲-۱-۲-۳ تئوری اختلال Moler-Plesset
۸۰	۲-۲-۳ روش تابع چگالی
۸۳	۳-۲-۳ سری های پایه
۸۴	۱-۳-۲-۳ توابع نوع اسلیتر
۸۴	۲-۳-۲-۳ توابع گوسین
۸۵	۳-۳-۲-۳ سری های پایه حداقل
۸۶	۴-۳-۲-۳ سری های پایه دوتایی زتا
۸۷	۵-۳-۲-۳ سری پایه ظرفیتی شکافته
۸۸	۶-۳-۲-۳ توابع پایه نفوذی
۸۸	۷-۳-۲-۳ توابع پایه قطبیده
۹۰	۴-۲-۳ معرفی چند محاسبه آغازین
۹۰	۱-۴-۲-۳ محاسبات تک نقطه ای
۹۱	۲-۴-۲-۳ محاسبات بهینه سازی هندسی
۹۱	۳-۴-۲-۳ محاسبات فرکانس
۹۲	۵-۲-۳ شرح مراحل یک اجرای آغازین
۹۲	۶-۲-۳ فرضیه های شیمی کوانتومی آغازین
۹۳	۷-۲-۳ کاربرد های روش آغازین
۹۳	۸-۲-۳ محدودیت ها ، نکات قوت و اعتبار شیمی کوانتومی آغازین
۹۴	۹-۲-۳ برنامه Gaussian

۹۵	۳-۲-۱۰ روش های نیمه تجربی
۹۶	۳-۳ نرم افزارهای شیمی کوانتومی
۹۷	۳-۴ آینده شیمی کوانتومی
	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
۱۰۰	۴-۱ معرفی واکنشگرها و واکنش
۱۰۱	۴-۲ محاسبات
۱۰۲	۴-۳ مطالعات ترمودینامیکی
۱۰۵	۴-۴ بررسی پارامترهای سینتیکی
۱۰۵	۴-۵ محاسبه ثابت سرعت
۱۱۲	۴-۶ بررسی معادله هامت
۱۱۶	۴-۷ بررسی پارامترهای الکترونی
۱۲۱	۴-۸ نتیجه گیری
۱۲۳	۴-۹ پیشنهادات
۱۵۵	فهرست منابع
۱۶۳	چکیده

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۲۲	جدول (۱-۱). نمونه هایی از دی ان و دی ان دوست در واکنش دیلز-آلدر
۳۲	جدول (۲-۱). واکنش دیلز-آلدر ترکیب ۲۵ با سیکلوپنتا دی ان در حضور p-R- (1/0 eq) C ₆ H ₄ OH
۳۲	جدول (۳-۱). واکنش دیلز-آلدر ترکیب ۲۶ با سیکلوپنتادی ان در حضور بی فنل ها (1/0 eq)
۳۳	جدول (۴-۱). واکنش دیلز-آلدر ترکیب ۲۵ با سیکلوپنتادی ان در حضور اسیدها
۳۴	جدول (۵-۱). واکنش دیلز-آلدر ترکیب ۲۵ با سیکلوپنتادیان در حضور فسفریک اسیدها (0.1eq)
۳۵	جدول (۶-۱). واکنش دیلز-آلدر ترکیب ۲۸ با سیکلوپنتادیان در حضور فسفریک اسیدها (0.1eq)
۳۶	جدول (۷-۱). واکنش دیلز-آلدر ترکیب ۳۰ با سیکلوپنتا دی ان کاتالیز شده با (PhO) ₂ P(O)(OH)
۳۷	جدول (۸-۱). واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید ۳۴ با سیکلوپنتادی ان در حضور فسفریک اسیدها
۳۷	جدول (۹-۱). واکنش دیلز-آلدر ۲ و ۶-دی متیل بنزو کوئینون ۳۵ با سیکلو پنتادی ان در حضور فسفریک اسید
۳۹	جدول (۱۰-۱). مقادیر S _{ortho} و S _{meta} (بر حسب ۱۰ ^۲ a.u.)
۳۹	جدول (۱۱-۱). انرژی های فعال سازی E _a (ortho) و E _a (meta) (بر حسب Kcal/mol)
۴۲	جدول (۱۲-۱). واکنش دیلز-آلدر ۱ و ۴-دی ان ها و -بنزو کوئینون ها در تولوئن
۵۲	جدول (۱-۲). پارامتر های هندسی و انرژی کنفورمرهای s-cis و s-trans سینامالدهید، بدست آمده از محاسبات B3LYP/6-31G**
۵۸	جدول (۲-۲). مقادیر انرژی محاسبه شده و مشاهده شده و قدرت نوسان محاسبه شده برای

تراز های برانگیخته ی پایین تر

- ۶۴ جدول (۳-۲). R^1 و R^2 برای ترکیب ۴۶
- ۶۵ جدول (۴-۲). گروه های نسبت داده شده به R^1 ، R^2 و R^3 مولکول سنتز شده در شکل ۲-۸.
- ۱۰۲ جدول (۴-۱). فرکانس های موهومی مربوط به حالات گذار (Cm^{-1}) در واکنش دیلز-آلدر بین سینامالدهید و آکرولئین
- ۱۰۳ جدول (۴-۲). تغییرات توابع ترمودینامیکی واکنش دیلز آلدر سینامالدهید و آکرولئین (ΔG°) و ΔH° بر حسب kcal/mol و ΔS° بر حسب cal/mol.K)
- ۱۰۵ جدول (۴-۳). تغییرات ثابت تعادل (K_{eq}) در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکرولئین
- ۱۰۸ جدول (۴-۴). تغییرات توابع سینتیکی واکنش (ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger و E_a بر حسب kcal/mol، ΔS^\ddagger بر حسب cal/mol.K، k بر حسب $\text{mol/L}^{-1}\text{S}^{-1}$)
- ۱۰۹ جدول (۴-۵). تغییرات توابع سینتیکی واکنش (ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger و E_a بر حسب kcal/mol، ΔS^\ddagger بر حسب cal/mol.K، k بر حسب $\text{mol/L}^{-1}\text{S}^{-1}$)
- ۱۱۰ جدول (۴-۶). تغییرات توابع سینتیکی واکنش
- ۱۱۰ جدول (۴-۷). تغییرات توابع سینتیکی واکنش
- ۱۱۷ جدول (۴-۸). مقادیر μ ، ω و HLG_1 و HLG_2 برای دی ان
- ۱۱۷ جدول (۴-۹). مقادیر μ و ω برای دی انوفیل
- ۱۱۹ جدول (۴-۱۰). توابع فوکوئی برای حمله الکتروفیلی (f_k^-) و نوکلئوفیلی (f_k^+) برای دی ان
- ۱۲۰ جدول (۴-۱۱). توابع فوکوئی برای حمله الکتروفیلی (f_k^-) و نوکلئوفیلی (f_k^+) برای دی انوفیل

فهرست نمودارها

صفحه	عنوان
۱۱۴	نمودار (۱-۴). نمودار هامت برای واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکرولئین با متد B3LYP و مجموعه پایه *6-31G در مسیر متا
۱۱۴	نمودار (۲-۴). نمودار هامت برای واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکرولئین با متد B3LYP و مجموعه پایه *6-31G در مسیر اورتو
۱۱۵	نمودار (۳-۴). نمودار هامت برای واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکرولئین با متد B3LYP و مجموعه پایه **6-31+G در مسیر متا
۱۱۵	نمودار (۴-۴). نمودار هامت برای واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکرولئین با متد B3LYP و مجموعه پایه **6-31+G در مسیر اورتو

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴	شکل (۱-۱). نوعی مکانیسم واکنش دیلز-آلدر
۴	شکل (۲-۱). (الف) واکنش مجاز از لحاظ تقارن (ب) واکنش غیر مجاز از لحاظ تقارن که با یک فرایند هم زمان اتفاق نمی افتد.
۵	شکل (۳-۱). (الف) صف آرای پیوندی (ب) صف آرای ضد پیوندی
۹	شکل (۴-۱). طبقه بندی اوربیتال های مولکولی بوتادی ان و سیکلوبوتن نسبت به یک صفحه تقارن : S ، متقارن ، A نامتقارن
۱۰	شکل (۵-۱). نمودار همبستگی حلقه ای شدن نا همسوی بوتادی ان
۱۱	شکل (۶-۱). نمودار همبستگی حلقه ای شدن همسوی بوتادی ان
۱۲	شکل (۷-۱). نمودار همبستگی ترکیب دو اتیلن که از لحاظ تقارن ممنوع است. عناصر تقارنی مورد استفاده دو صفحه ی عمود بر هم هستند
۱۸	شکل (۸-۱). (الف) حلقه ای شدن شبه هوکل ناهمسو برای بوتادی ان و (ب) حلقه ای شدن شبه موبیوس همسو برای بوتادی ان
۱۹	شکل (۹-۱). منحنی های انرژی پتانسیل واکنش های فتوشیمیایی (الف) حالت گذرای آروماتیک و (ب) ضد آروماتیک
۳۸	شکل (۱۰-۱). نمایش پیوند هیدروژنی بین ترکیب ۲۵ و $(\text{PhO})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
۴۰	شکل (۱۱-۱). تصویر قانون هوک
۴۰	شکل (۱۲-۱). ضرایب اوربیتال مرزی HOMO (دی ان) و LUMO (دی انوفیل)
۴۴	شکل (۱۳-۱). هشت حالت گذار ممکن برای واکنش بین وینیل آلن و آکرولئین
۴۵	شکل (۱۴-۱). نمودار تغییرات انرژی برای واکنش وینیل آلن/آکرولئین
۴۶	شکل (۱۵-۱). هشت حالت گذار ممکن برای واکنش بین وینیل آلن و آکرولئین با استخلاف متیل
۴۶	شکل (۱۶-۱). نمودار تغییرات انرژی برای واکنش وینیل آلن/آکرولئین با استخلاف متیل

- شکل (۱-۲). کنفورمرهای ترانس- سینامالدهید ۵۱
- شکل (۲-۲). نمودار تابع پتانسیل تئوری برای چرخش داخل گروه آلدهیدترانس سینامالدهیدبه دست آمده از محاسبات B3LYP/6-31G** ۵۴
- شکل (۳-۲). نمودار تابع پتانسیل تئوری برای چرخش داخل حلقه ی کنفورمرهای s-cis و s-trans ترانس سینامالدهیدکه به وسیله محاسبات B3LYP/6-31G** بدست آمده است. ۵۵
- شکل (۴-۲). آکروئین ۵۵
- شکل (۵-۲). نمودار طیف جذبی UV سینامالدهید و آکروئین ۵۶
- شکل (۶-۲). دیاگرام سطوح انرژی اوربیتال ۵۷
- شکل (۷-۲). سنتز مشتقات N - هیدروکسیل آمین ۶۳
- شکل (۸-۲). واکنش سنتز دایمر های سینامالدهید ها ۶۴
- شکل (۱-۴). ساختار شماتیک حلقه زایی بین سینامالدهید و آکروئین ۱۰۰
- شکل (۲-۴). نمودار تغییرات انرژی برای یک واکنش تک مرحله ای ۱۰۶

فهرست پیوست ها

صفحه	عنوان
۱۲۴	پ ۱. اطلاعات ترمودینامیکی آکروائین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه-6-31+G**
۱۲۵	پ ۲. اطلاعات ترمودینامیکی سینمالدهید محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۲۶	پ ۳. اطلاعات ترمودینامیکی سینمالدهید با استخلاف OH محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۲۷	پ ۴. اطلاعات ترمودینامیکی سینمالدهید با استخلاف OCH ₃ محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۲۸	پ ۵. اطلاعات ترمودینامیکی سینمالدهید با استخلاف NH ₂ محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۲۹	پ ۶. اطلاعات ترمودینامیکی سینمالدهید با استخلاف NHCH ₃ محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۰	پ ۷. اطلاعات ترمودینامیکی سینمالدهید با استخلاف NO ₂ محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۱	پ ۸. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینمالدهید و آکروائین در مسیر متا محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۲	پ ۹. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینمالدهید با استخلاف OH و آکروائین در مسیر متا محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۳	پ ۱۰. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینمالدهید با استخلاف OCH ₃ و آکروائین در مسیر متا محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۴	پ ۱۱. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینمالدهید با استخلاف NH ₂ و آکروائین در مسیر متا محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۵	پ ۱۲. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینمالدهید با استخلاف NHCH ₃ و آکروائین در مسیر متا محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
۱۳۶	پ ۱۳. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینمالدهید با استخلاف NO ₂ و آکروائین در مسیر متا محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**

- پ ۱۴. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکروئین در مسیر اورتو محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۱۵. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف OH و آکروئین در مسیر اورتو محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۱۶. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف OCH₃ و آکروئین در مسیر اورتو محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۱۷. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف NH₂ و آکروئین در مسیر اورتو محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۱۸. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف NHCH₃ و آکروئین در مسیر اورتو محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۱۹. اطلاعات ترمودینامیکی حالت گذار واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف NO₂ و آکروئین در مسیر اورتو محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۰. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی متادر واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۱. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی متادر واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف OH و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۲. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی متادر واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف OCH₃ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۳. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی متادر واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف NH₂ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۴. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی متادر واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف NHCH₃ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۵. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی متادر واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف NO₂ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۶. اطلاعات ترمودینامیکی فرآورده ی اورتو در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**

- پ ۲۷. اطلاعات ترمودینامیکی فراورده ی اورتو در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با
استخلاف OH و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۸. اطلاعات ترمودینامیکی فراورده ی اورتو در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با
استخلاف OCH₃ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۲۹. اطلاعات ترمودینامیکی فراورده ی اورتو در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با
استخلاف NH₂ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۳۰. اطلاعات ترمودینامیکی فراورده ی اورتو در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با استخلاف
NHCH₃ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**
- پ ۳۱. اطلاعات ترمودینامیکی فراورده ی اورتو در واکنش دیلز-آلدر سینامالدهید با
استخلاف NO₂ و آکروئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G**

چکیده

در این تحقیق اثرات استخلاف های مختلف بر روی واکنش دیلز-آلدر بین سینامالدهید به عنوان دی ان و آکرولئین به عنوان دی انوفیل در فاز گازی با استفاده از نظریه تابعی چگال (DFT) در سطح نظری B3LYP و مجموعه های پایه *6-31G و **6-31+G مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از شش استخلاف مختلف و هر کدام در موقعیت پارا بر روی ماده اولیه (دی ان) استفاده شده است.

این واکنش حلقه زائی، در طول یک مکانیسم هماهنگ، منجر به تشکیل دو محصول متا و اورتو می شود. بنابراین دو حالت گذار و دو محصول تولید خواهد شد.

بررسی داده ها نشان می دهد که به ازای کلیه استخلاف ها محصول متا پایدارترین محصول ترمودینامیکی و اورتو پایدارترین محصول سینتیکی را تشکیل می دهد.

بررسی اثر استخلاف به وسیله معادله هامت نشان می دهد که در تولید فراورده متا سرعت واکنش به وسیله استخلاف های الکترون کشنده افزایش یافته ولی تولید فراورده اورتو را گروه های الکترون دهنده افزایش می دهند.

بررسی پارامترهای الکترونی نشان می دهد که مسیر اورتو برترین مسیر جهت گزینی را تشکیل می دهد که در توافق خوبی با داده های سینتیکی است.

کلید واژه ها: واکنش دیلز-آلدر، دی ان، دی انوفیل، متا، اورتو، جهت گزینی

فصل اول

واکنش های دیلز-آلدر

۱-۱ واکنش های همزمان

گروه بندی واکنش ها براساس نوع مکانیسم یا نوع ترکیبات بینابینی آن ها عملی مفید است. مثلا برخی از واکنش ها از نوع جابجایی هسته دوست هستند یا آنکه متضمن ترکیبات بینابینی از نوع یون های منفی (کربانیون) یا کربن مثبت (کربوکاتیون) هستند. اما گروهی از واکنش ها به هیچ یک از این راه ها قابل تعریف نیستند. این واکنش ها از طریق فرایندی «همزمان» انجام می گیرند که در آن مجموعه ای از پیوند ها همزمان با هم شکسته شده و به وجود می آیند [۲]. البته نباید تصور شود که همه ی پیوند های در حال تشکیل به یک درجه ی مشابه از تکامل برسند. به عنوان مثال حتی اگر در چنین واکنشی برخی از پیوند ها به مقدار ۹۰٪ و برخی دیگر به میزان ۱۰٪ تشکیل شوند باز یک واکنش پیوسته محسوب می شود [۱]. در گذشته ای نه چندان دور ، چنین واکنش هایی را واکنش های دارای مکانیسم «بی مکانیسمی» می نامیدند. این عبارت به این معنا بود که این واکنش ها از طریق واکنش پذیرهای معمول در شیمی آلی انجام نمی پذیرند، نه اینکه فاقد مکانیسم خاصی هستند. احتمالاً مشهورترین و بحث انگیزترین مثال از این گروه، واکنش دیلز آلدراست، که در آن یک ترکیب «دی انی» که به نحو مناسبی استخلاف شده است، با یک آلکن وارد واکنش شده و یک سیستم حلقه ای جدید به وجود می آورد. مکانیسم اولیه ای که برای این واکنش پیشنهاد شد (شکل ۱-۱) در بر گیرنده ی هیچ یک از واکنش پذیر های بینابینی معمول در شیمی آلی نیست.