MOLECULAR REARRANGEMENT

B.Sc. Sem. – V

(Organic Chemistry)

Smita D. Parmar

Shri C.N.P. F. Arts & D.N. Science College, Dabhoi

SGGU, Godhra

MOLECULAR REARRANGEMENT:

(આણ્વીય પુન:રચના)

- Introduction
- Types of Molecular Rearrangement
- Types of Reagents:
- Fries Rearrangement / Migration
- Wolf Rearrangement

Introduction

- ❑ આપેલ પ્રક્રિયામાં સમુહ X નું પરમાણુ A પરથી પરમાણુ B પર સ્થાનાંતર થાય છે. આ પ્રકારની પ્રક્રિયા પુન:રચના (Rearrangement) કહેવાય છે.
- ❑ આ પ્રક્રિયાનું બે વિભાગમાં વર્ગીકરણ કરી શકાય છે.

1. અણુ આંતરિક પુન:રચના (Intramolecular Rearrangement)
2. આંતર અણુક પુન:રચના (Intermolecular Rearrangement)

અણુ આંતરિક પુન:રચના (Intramolecular Rearrangement)

- એક જ અણુમાં એક પરમાણુ પરથી સમુહનું સ્થાનાંતર બીજા પરમાણુ પર થાય તેને અણુ આંતરીક પુન:રચના (Intramolecular Rearrangement) કહે છે.
- આ પ્રકારની પુન:રચનામાં સ્થાનાંતરિત થતો સમૂહ પરમાણુથી પૂર્ણ રીતે છૂટો પડતો નથી.

આંતર અણુક પુન:રચના (Intermolecular Rearrangement)

- આંતર અણુક પુન:રચનામાં સ્થાનાંતર પામતો સમુહ એક અણુના પરમાણુથી પૂર્ણ રીતે છૂટો પડી બીજા અણુના પરમાણુ સાથે જોડાઈ છે. આમ, સંયોજનના જુદા જુદા અણુઓ વચ્ચે સમુહનું સ્થાનાંતર થતું હોય ત્યારે તેને આંતર અણુક પુન:રચના (Intermolecular Rearrangement) કહે છે.

Types of Molecular Rearrangement

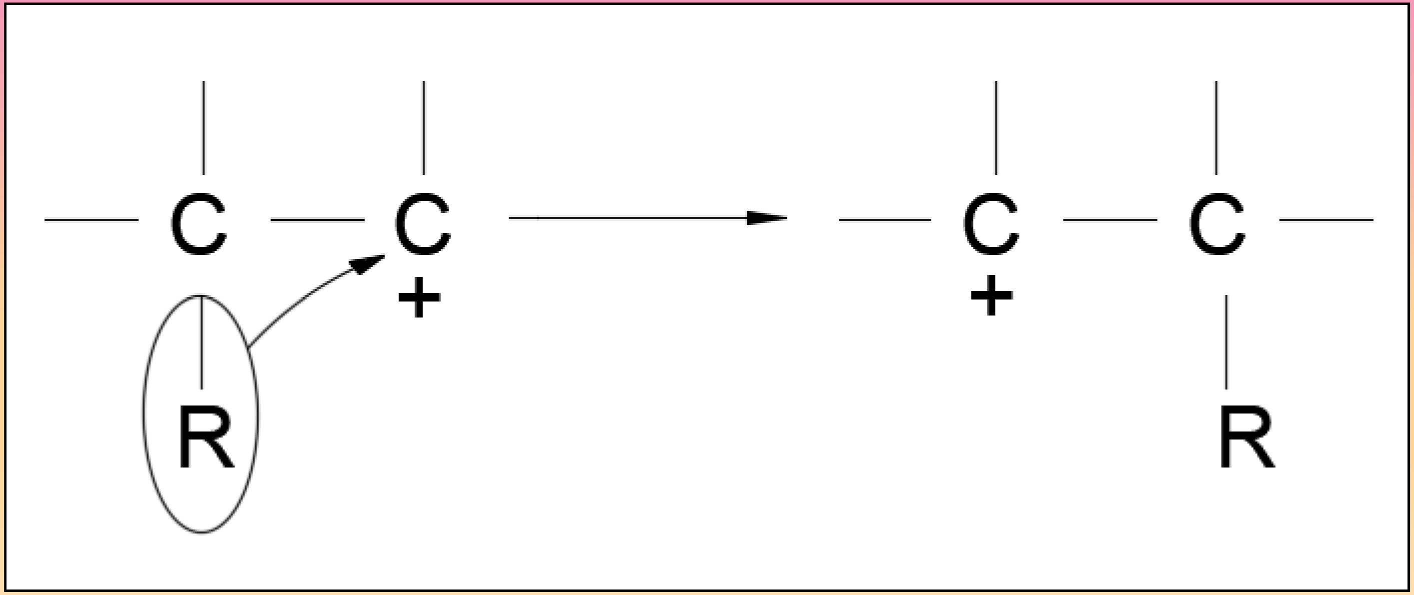
- ❖ અણુ પુન:રચનાના પ્રકારો (Types of Molecular Rearrangement)

1. કેન્દ્રચાહક એનાયનોટ્રોપિક પુન:રચના
   (Nucleophilic OR Anionotropic Rearrangement)
2. ઈલેક્ટ્રોનચાહક અથવા કેટાયનોટ્રોપિક પુન:રચના
   (Electrophilic OR Cationotropic Rearrangement)
3. મુક્ત મુલક પુન:રચના
   (Free Radical Rearrangement)
4. એરોમેટિક પુન:રચના
   (Aromatic Rearrangement)

1. કેન્દ્રચાહક એનાયનોટ્રોપિક પુન:રચના

(Nucleophilic OR Anionotropic Rearrangement)

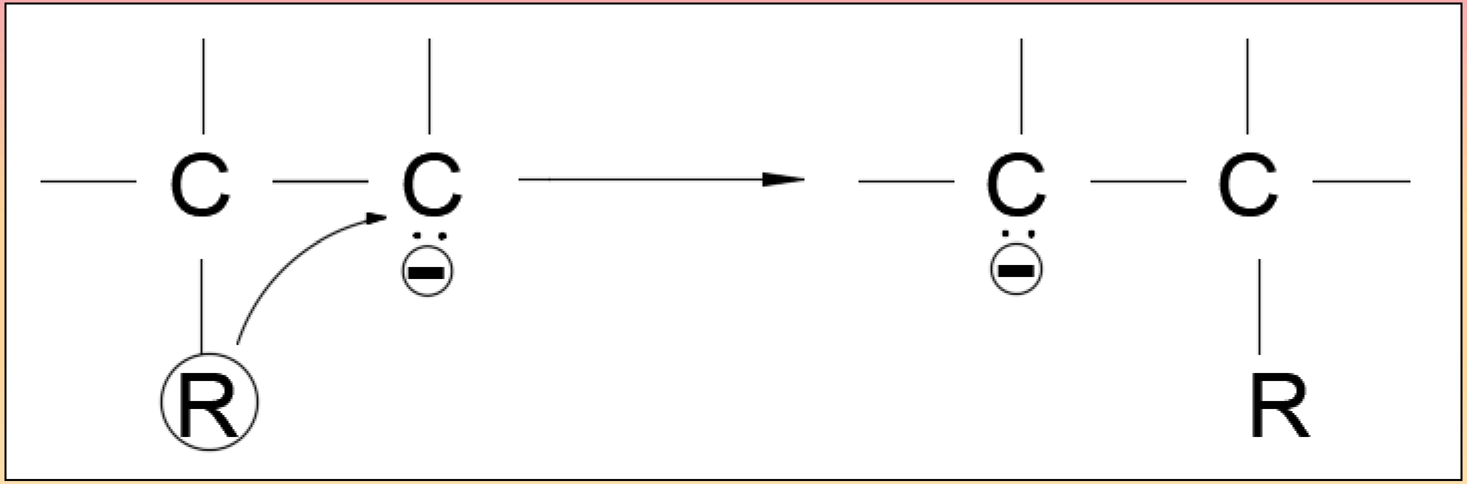
જે પુન:રચના દરમ્યાન સ્થાનાંતરિત થતા સમુહનું ઈલેકટ્રોનયુગ્મ સહિત સ્થાનાંતર થાય તેને કેન્દ્રચાહક એનાયનોટ્રોપિક પુન:રચના કહેવાય છે. આ પુન:રચના માં કેન્દ્રચાહક સમુહનું ઈલેકટ્રોન અછતગ્રસ્ત (electron defficient) પરમાણુ પર સ્થાનાંતર થાય છે.



2. ઈલેક્ટ્રોનચાહક અથવા કેટાયનોટ્રોપિક પુન:રચના

(Electrophilic OR Cationotropic Rearrangement)

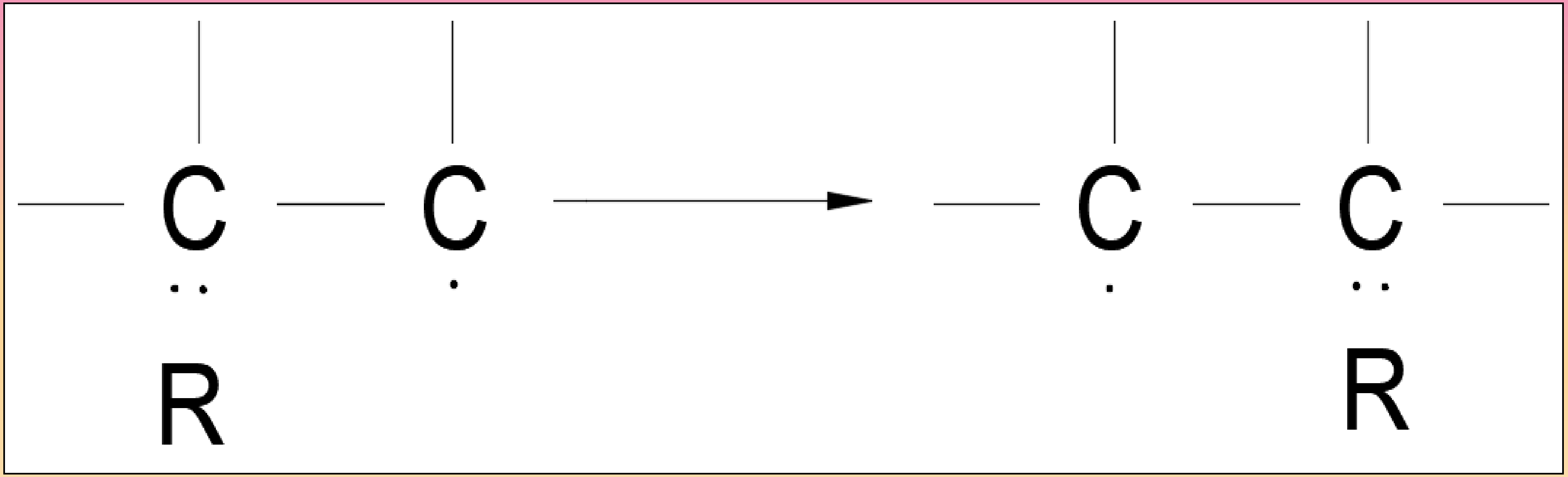
જે પુન:રચના દરમ્યાન સ્થાનાંતરિત થતા સમુહનું ઈલેક્ટ્રોનયુગ્મ વિના સ્થાનાંતર થાય તેને ઈલેક્ટ્રોનચાહક અથવા કેટાયનોટ્રોપિક પુન:રચના કહેવાય છે. આ પુન:રચનામાં ઈલેક્ટ્રોનચાહક સમુહનું ઈલેક્ટ્રોન સમૃધ્ધ (electron rich) પરમાણુ પર સ્થાનાંતર થાય છે.



3. મુક્ત મુલક પુન: રચના

(Free Radical Rearrangement)

જે પુન:રચના દરમ્યાન મુક્ત મુલક **(Free Radical) (એક ઈલેકટ્રોન ધરાવતો સમુહ)**નું સ્થાનાંતર થતું હોય તેને મુક્ત મુલક પુન:રચના કહેવાય છે. આ પુન:રચનામાં એક મુક્ત મુલકનું બીજા મુક્ત મુલક પર સ્થાનાંતર થાય છે.



4. એરોમેટિક પુન:રચના

(Aromatic Rearrangement)

જે પુન:રચના દરમ્યાન સ્થાનાંતરિત થતા સમુહનું સ્થાનાંતર એરોમેટિક કેન્દ્ર (nucleus) તરફ થાય તેને એરોમેટિક પુન:રચના **કહેવાય છે.**

તે અણુ આંતરિક પુન:રચના અથવા આંતર અણુ પુન:રચના અથવા બંને પુન:રચના પણ હોય શકે.

TYPES OF REAGENTS:
(પ્રક્રિયકોના પ્રકાર)

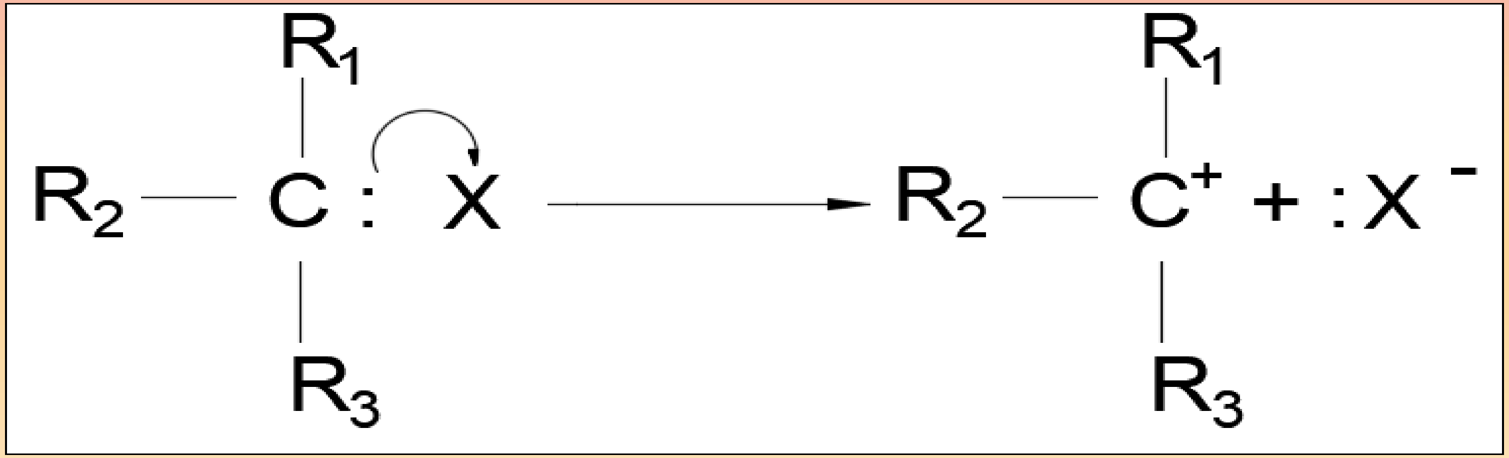
- Electrophilic Reagents (Electrophiles)
  (ઇલેક્ટ્રોનચાહક પ્રક્રિયક)
- Nucleophilic Reagents (Nucleophiles)
  (કેન્દ્રચાહક પ્રક્રિયક)
- Free Radicals
  (મુક્ત મૂલકો)

REACTIVE INTERMEDIATES:

- Carbocation
- Carbanion
- Carbene
- Nitrene
- Benzyne
- Free radical

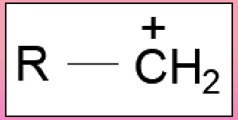
Carbocation (Cb^{+})

જ્યારે સહસંયોજક બંધ વડે કાર્બન વધુ ઋણ વિદ્યુત પરમાણુ કે સમૂહ સાથે જોડાયેલો હોય ત્યારે વિષમાંગીય ખંડન દરમિયાન ઈલેટ્રોનયુગ્મ વધુ ઋણ વિદ્યુત પરમાણુ ઉપર જાય છે. તેથી તે ઋણવીજભારિત બને છે. જ્યારે કાર્બન ઈલેક્ટ્રોન ગુમાવે છે. તેથી તે ધનવીજભારિત બને છે. આમ, ધનવીજભારિત કાર્બન ધરાવતો સમૂહ કાર્બોનિયમ આયન (carbonium ion) (Cb+) કહેવાય છે.

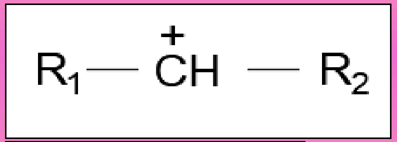


કાર્બોકેશાયનના ત્રણ પ્રકાર છે.

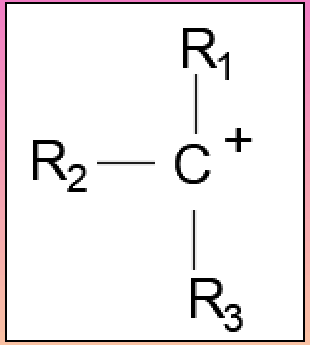
I. પ્રાથમિક(1^0)



2. દ્રીતીયક(2^0)



3. તૃતીયક(3^0)

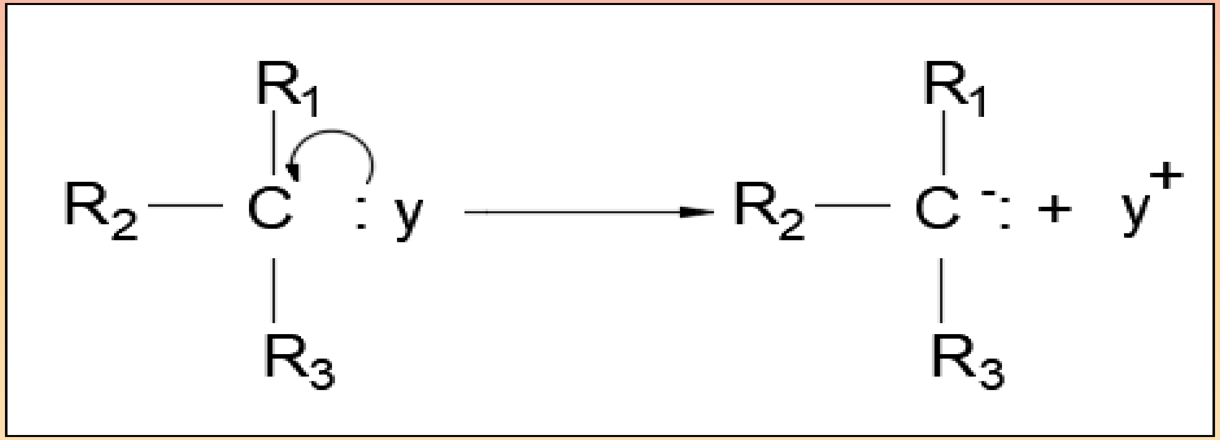


પ્રાથમિક, દ્રીતીયક અને તૃતીયક કાર્બોકેશાયનનો સ્થાયિત્વનો ક્રમ

$(3^0) > (2^0) > (1^0)$

CARBANION (Cb^-)

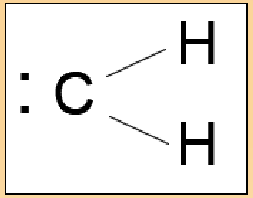
જ્યારે સહસંયોજક બંધ વડે કાર્બન ઓછા ઋણ વિદ્યુત પરમાણુ કે સમૂહ સાથે જોડાયેલો હોય ત્યારે વિષમાંગીય ખંડન દરમિયાન ઓછા ઋણ વિદ્યુત પરમાણુ ઈલેટ્રોન યુગ્મ લીધા વિના છૂટો પડે છે. આમ, ઈલેટ્રોન યુગ્મ કાર્બન પર રહી જાય છે. આથી કાર્બન ઋણ વીજભારિત બને છે. ઋણ વીજભારિત કાર્બન ધરાવતો સમૂહ કાર્બેનાયન (Cb^-) કહેવાય છે.



CARBENES

- મિથીલીન અથવા કાર્બીન દ્વીસંયોજન કાર્બન કે જેમાં કાર્બન સાથે બે પરમાણુ કે બે સમૂહ જોડાયેલા હોય તેવા વચગાળાના પદાર્થો છે.
- જેમાં બે અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોન કાર્બન પરમાણુ પર રહે છે.
- આવા ક્રિયાશીલ વચગાળાના diradicalની હયાતી 1959માં સ્પેક્ટ્રોસ્કોપીક પધ્ધતિઓની મદદથી પ્રતિપાદન કરવામાં આવી.
- કાર્બીન બે સ્પીન સ્ટેટ ધરાવનાર Intermediates છે. : સિંગલેટ કાર્બીન અને ટ્રીપ્લેટ કાર્બીન.

કાર્બીન



Nitrenes

❖એક જ સહસંયોજક બંધ ધરાવતા સંયોજનની બહારની કક્ષામાં ફક્ત 6e⁻ હોય તેવા નાઈટ્રોજનની વચગાળાની નીપજને નાઈટ્રીન કહે છે.

❖ નાઈટ્રીનમાં બે અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોન e⁻ યુગ્મ નાઈટ્રોજન પર હોય છે.

❖ નાઈટ્રીન બે સ્પીન સ્ટેટ ધરાવનાર Intermediates છે. : સિંગલેટ નાઈટ્રીન અને ટ્રીપ્લેટ નાઈટ્રીન.

નાઈટ્રીન

: N̈H

Fries Rearrangement

- Introduction
- Principle
- Characteristics of reaction.
- Mechanism
- Applications
- Summary

Introduction

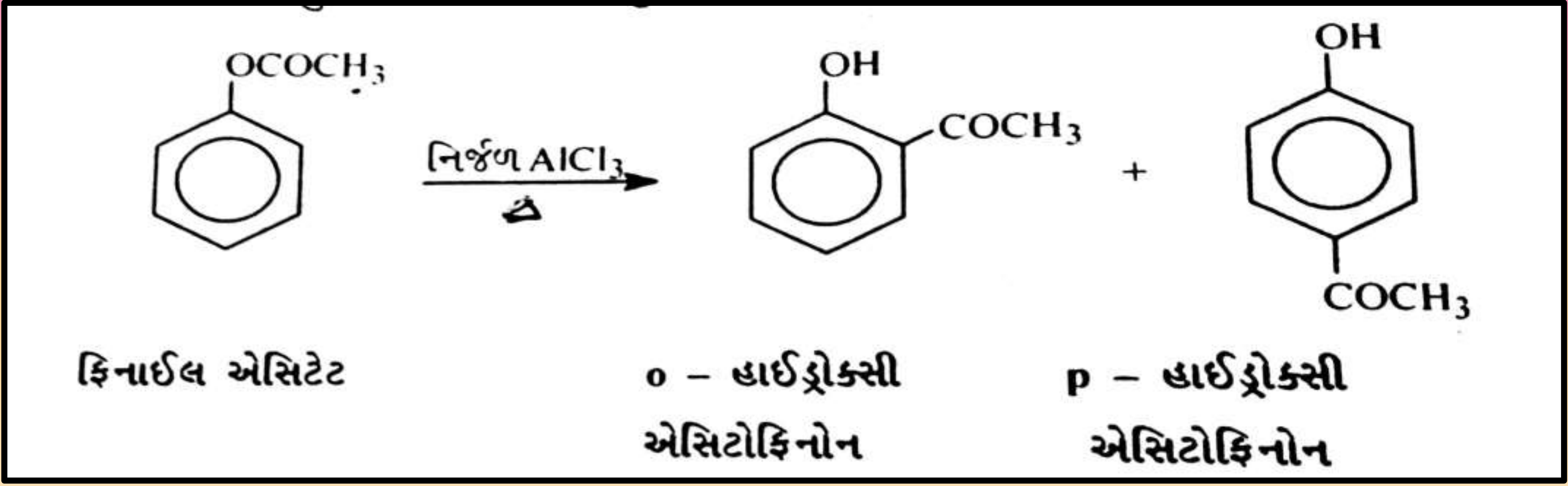
- આ એરોમિટિક પુન:રચના છે.
- જર્મન કેમિસ્ટ કાર્લ થિયોફિલ ફ્રાઇસ (Karl Theophil Fries) ના નામ પરથી Fries Rearrangement ઓળખાય છે.
- ફ્રાઈસ પુન:રચના એ કાર્બનીક પ્રક્રિયા છે. જેમાં Phenyl ester લ્યુઈસ એસિડ ઉદ્દીપક અને બ્રોન્સ્ટેડ એસિડના ઉપયોગથી Otho and Pera Hydroxy aryl Ketoneમાં ફેરવાય છે.

FRIES REARRANGEMENT (ફ્રાઈસ પુન:રચના)

સિધ્ધાંત:

ફીનોલના એસિટાઇઈલ વ્યુત્પન્નને નિર્જળ $AlCl_3$ ની હાજરીમાં ગરમ કરતાં એસાઈલ (-$COCH_3$) સમુહનું o – અથવા p – સ્થાનમાં સ્થળાંતર થતાં o – અથવા p – હાઈડ્રોક્સી કીટોનનું મિશ્રણ મળે છે. આ પ્રકારની પુન:રચનાને ફ્રાઈસ પુન:રચના કહે છે.

પારજાંબલી (uv) પ્રકાશની હાજરીમાં પણ પ્રકાશરાસાયણિક પ્રક્રિયા દ્વારા પુન:રચના થઈ શકે છે.

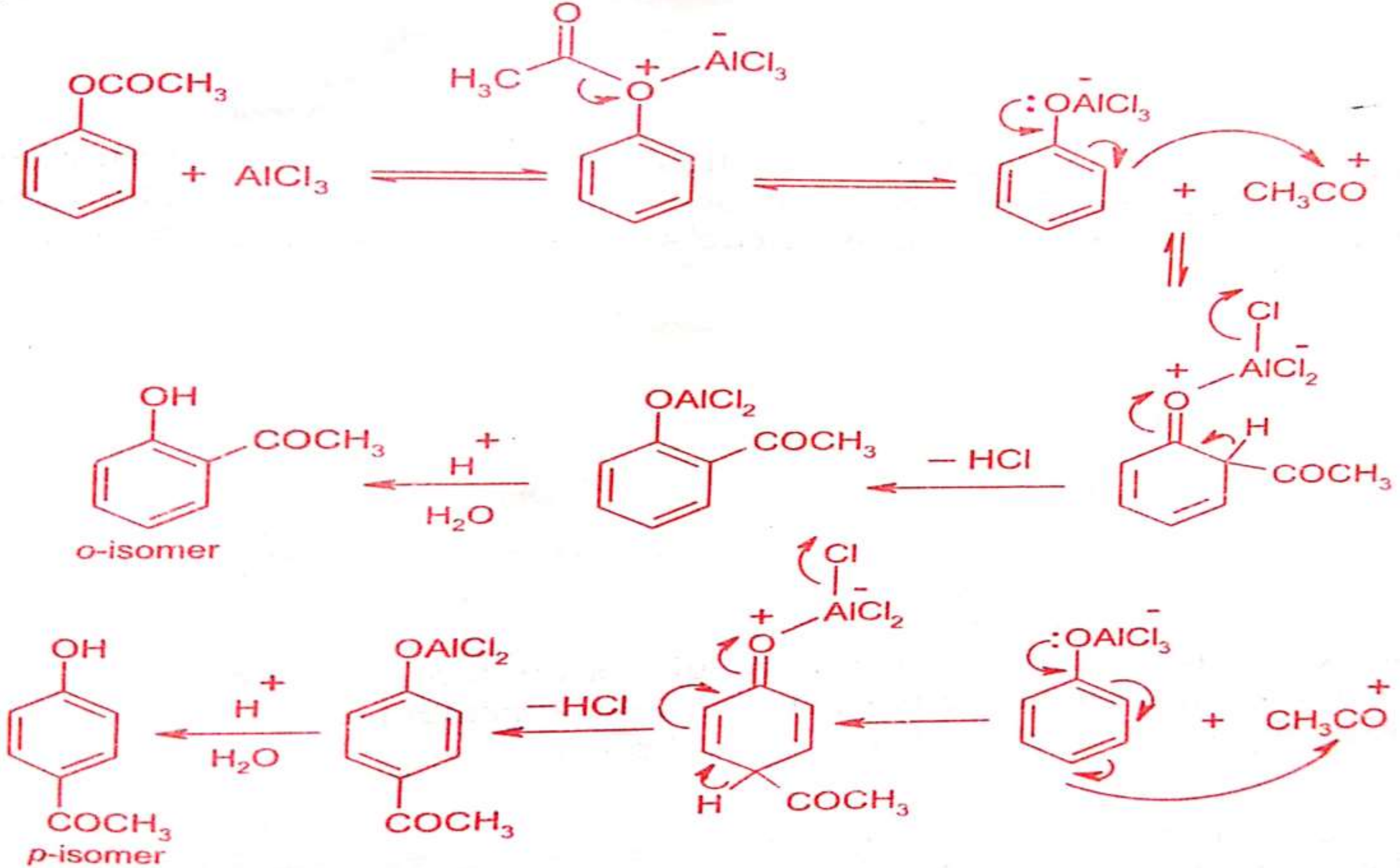


FRIES REARRANGEMENT MECHANISM
(ફ્રાઈસ પુન:રચનાની પ્રક્રિયાવિધી)

1. ઈલેક્ટ્રોન અનુરાગી પ્રક્રિયા દ્વારા:

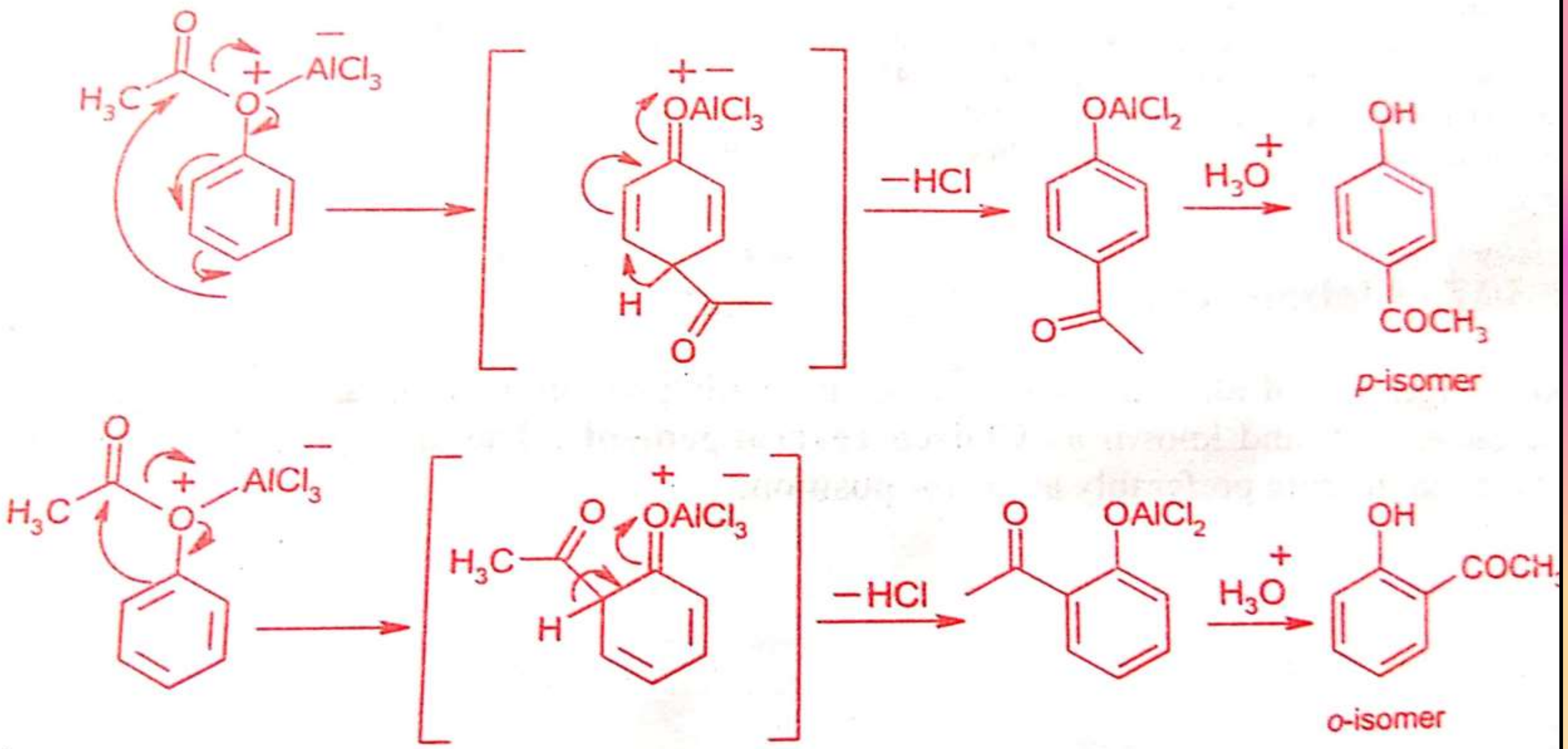
- આ ક્રિયાવિધીમાં સૌ પ્રથમ લુઈસ એસિડ, નિર્જળ $AlCl_3$ ફિનાઈલ એસિટેટ સાથે સંયોજાઈને સંકીર્ણ બનાવે છે, જેનું વિઘટન થતાં ઈલેક્ટ્રોન અનુરાગી પ્રક્રિયક $\overset{+}{C}OCH_3$ છૂટો પડે છે.

- ઈલેક્ટ્રોન અનુરાગી પ્રક્રિયક બેન્ઝીન વલયમાં o – અથવા p – સ્થાને આક્રમણ કરી σ – સંકીર્ણ આપે છે. જેમાંથી o – અથવા p – સમઘટકો પ્રાપ્ત થાય છે.



OCOCH3
+ AlCl3
H3C
AlCl3
OAlCl3
CH3CO
Cl
AlCl2
H
COCH3
− HCl
OAlCl2
COCH3
H+
H2O
OH
COCH3
o-isomer
−HCl
p-isomer

Intramolecular



પ્રક્રિયાની વિશિષ્ટતાઓ

1. ફિનોલીક એસ્ટરનું બંધારણ
2. ઉષ્ણતામાનની અસર
3. દ્રાવકની અસર
4. ઉદ્દીપક

ફિનોલીક એસ્ટરનું બંધારણ

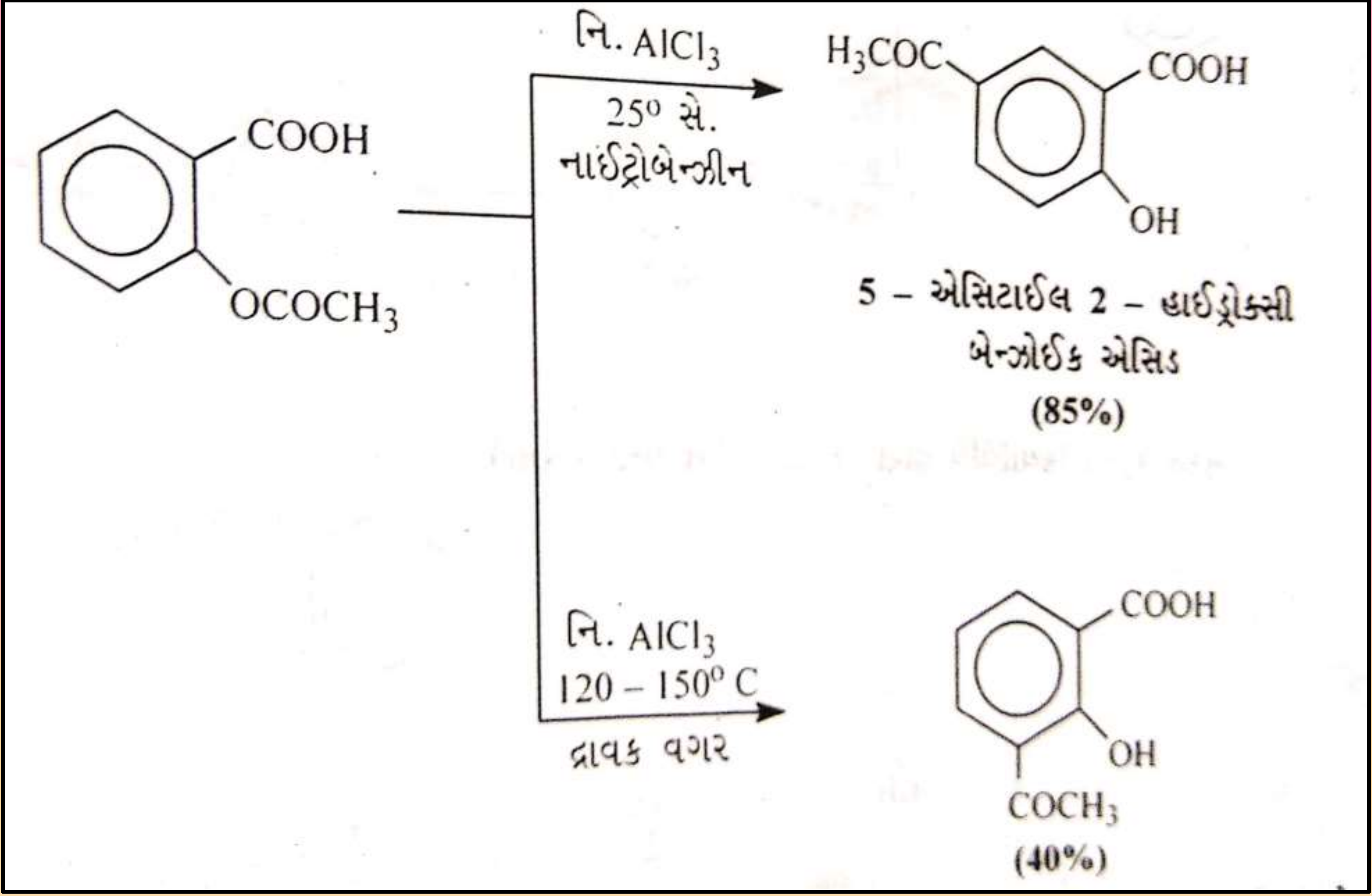
- ફિનોલીક એસ્ટરના બંધારણમાં - NO_2, - COOH કે – $COCH_3$, જેવા સમૂહ આવેલા હોય તો તેવા સંયોજનમાં ફ્રાઈસ પુન:રચના મુશ્કેલ બને છે.
- ફિનોલીક એસ્ટરમાં જો o – સ્થાનમાં અન્ય સમૂહ હોય તો p – વિસ્થાપિત કીટોન મુખ્ય નીપજ મળે છે.
- જો – m સ્થાનમાં મિથાઈલ સમૂહ હોય તો o - વિસ્થાપિત કીટોન મુખ્ય નીપજ મળે છે.
- જેમ એસાઈલ (- COR) સમુહનું કદ વધે તેમ p – નીપજનું પ્રમાણ વધે છે.

ઉષ્ણતામાનની અસર

- આ પ્રક્રિયામાં તાપમાન બદલાતા નીપજ બદલાઈ છે.
- નીચા તાપમાને (< 60 degrees) પેરા સમઘટક વિશેષ પ્રમાણમાં મળે છે.
- ઉંચા તાપમાને (> 60 degrees) ઓર્થો સમઘટકનું પ્રમાણ વધતું જાય છે.
- ઓર્થો સમઘટક intramolecularly hydrogen bonded (chelated) મળે છે. તે વધુ ઉડ્ડયનશીલ હોય છે.

દ્રાવકની અસર

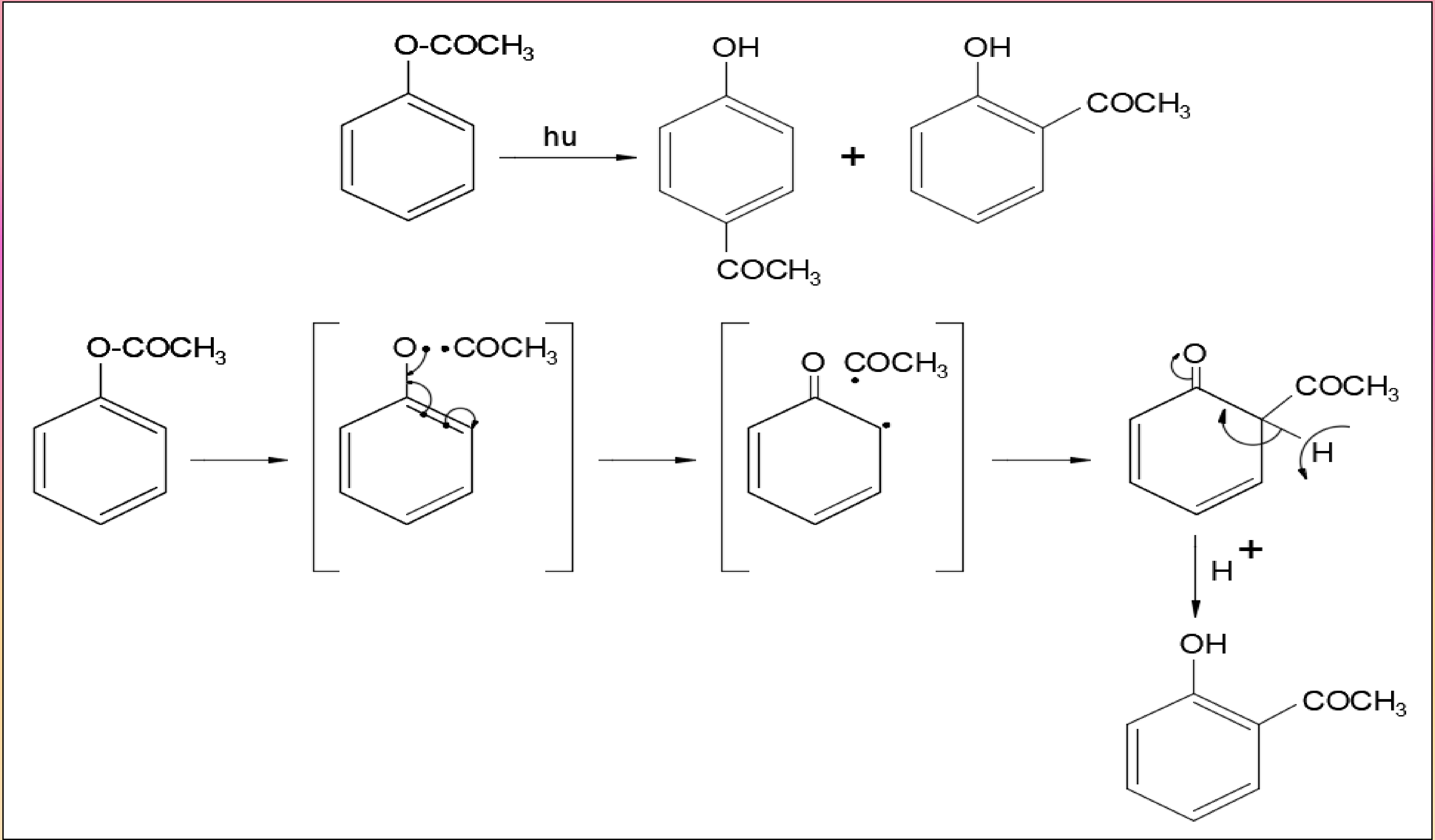
- નાઈટ્રોબેન્ઝીન દ્રાવક તરીકે સારા પરિણામ આપે છે.
- દ્રાવકની હાજરીમાં પ્રક્રિયા નીચા તાપમાને કરી શકાય છે અને પેરા સમઘટકનું પ્રમાણ વધે છે.
- દ્રાવક વગર પ્રક્રિયા ઉંચા તાપમાને ઓર્થો સમઘટક આપે છે.


COOH
OCOCH3
નિ. AlCl3
25° સે.
નાઈટ્રોબેન્ઝીન
H3COC
COOH
OH
5 – એસિટાઈલ 2 – હાઈડ્રોક્સી બેન્ઝોઈક એસિડ
(85%)
નિ. AlCl3
120 – 150° C
દ્રાવક વગર
COOH
OH
COCH3
(40%)

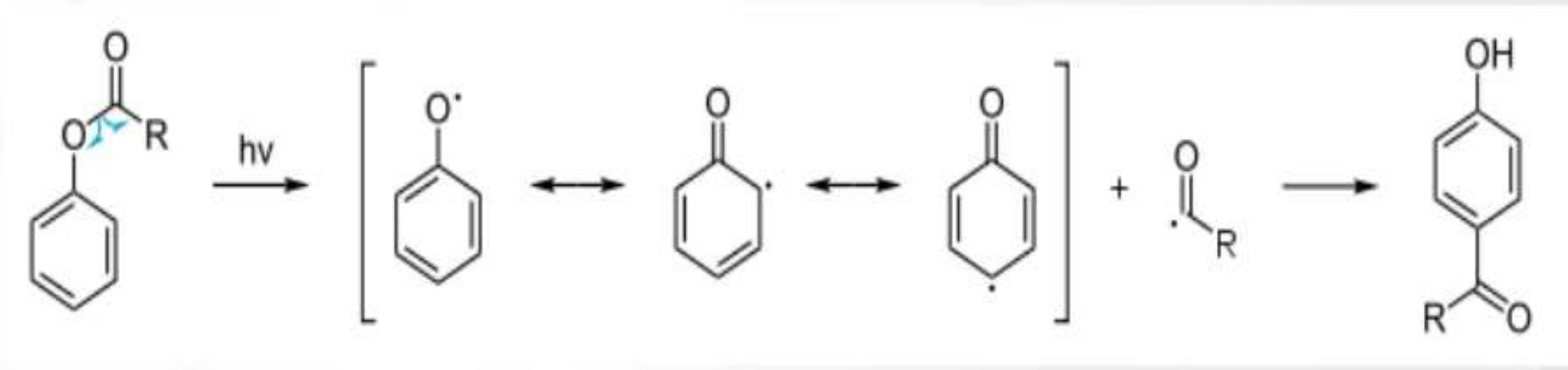
ઉદ્દીપક

- **પ્રક્રિયામાં** ઉદ્દીપક તરીકે બ્રોન્સ્ટેડ અથવા લુઈસ એસિડની જેમ જ HF, $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_4$ or $SnCl_4$ વાપરી શકાય છે.
- **અહીં** ઉદ્દીપક તરીકે નિર્જળ $AlCl_3$ ઉપયોગમાં લેવાય છે.
- **હાલમાં**, $TiCl_4$ **પણ આ પ્રક્રિયા માટે સારો** ઉદ્દીપક પૂરવાર થયો છે.

2. મુક્ત મૂલક ક્રિયાવિધી દ્વારા: (ફોટો ફ્રાઈસ પુન:રચના)

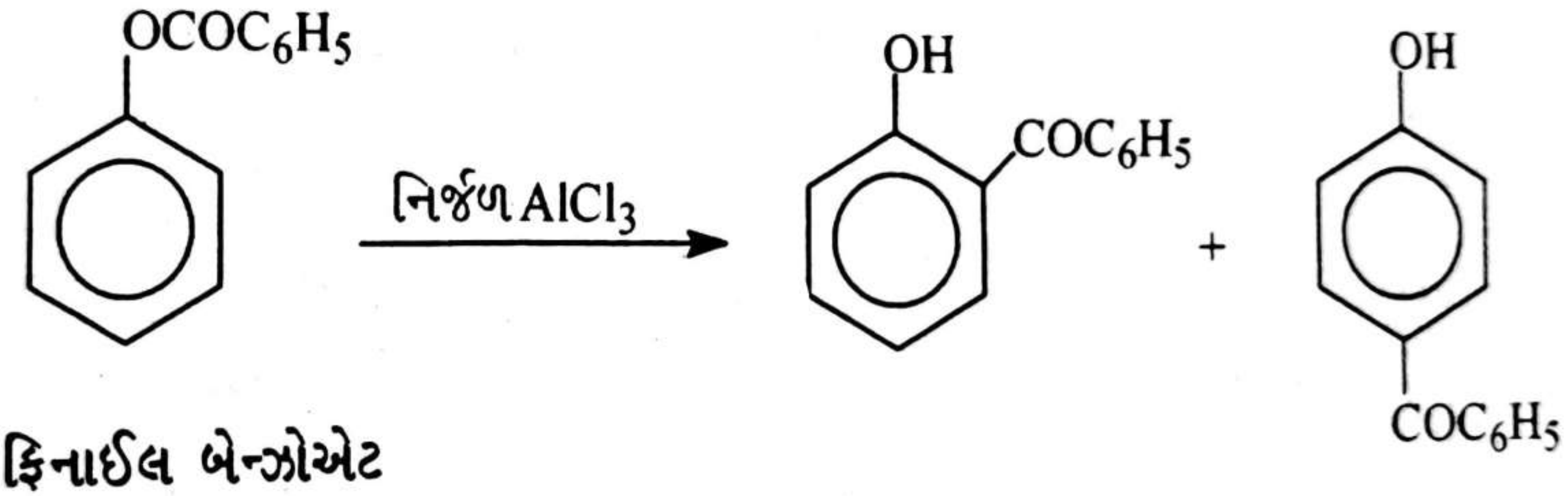


2. મુક્ત મૂલક ક્રિયાવિધી દ્વારા:   (ફોટો ફ્રાઈસ પુન:રચના)



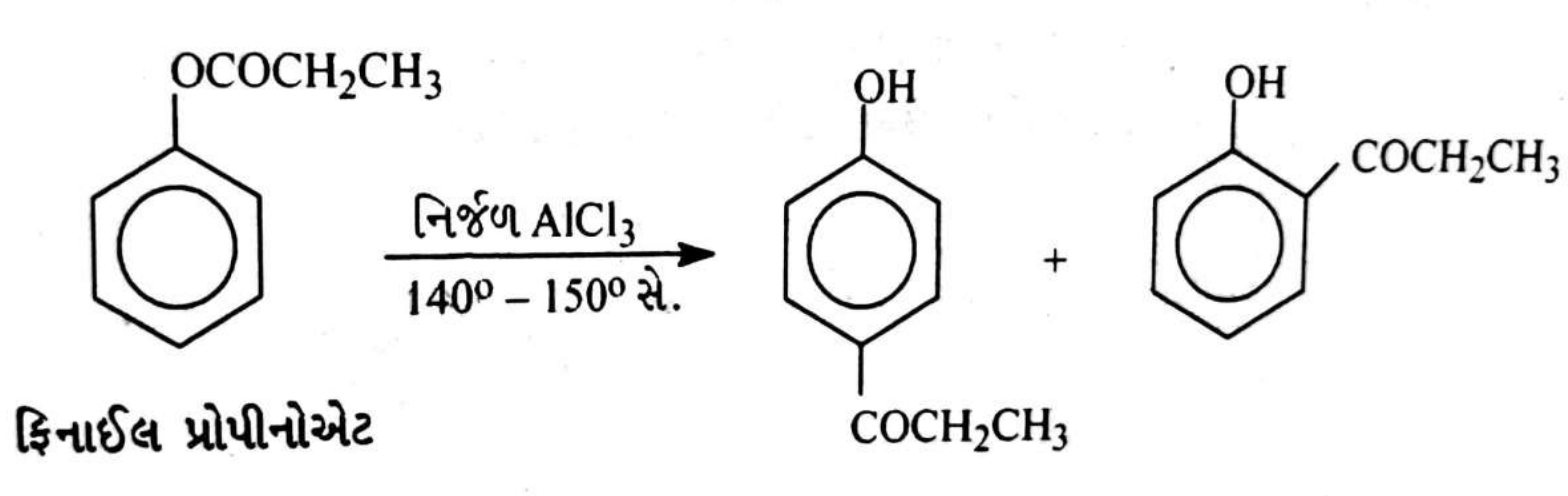
સાંશ્લેષીત ઉપયોગીતા

I) o અને p – હાઈડ્રોક્સી બેન્ઝોફિનોનનું સંશ્લેષણ:



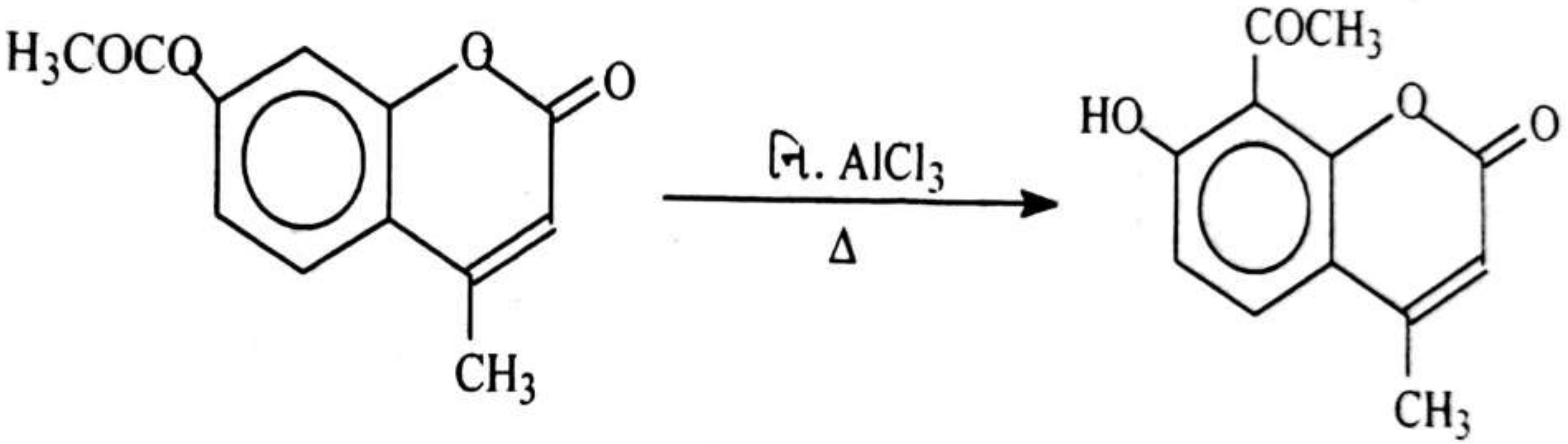
સાંશ્લેષીત ઉપયોગીતા

2) o અને p – હાઈડ્રોક્સી પ્રોપીઓફિનોનનું સંશ્લેષણ:



સાંશ્લેષીત ઉપયોગીતા

3) કુમારીન વ્યુત્પન્નોની બનાવટમાં:

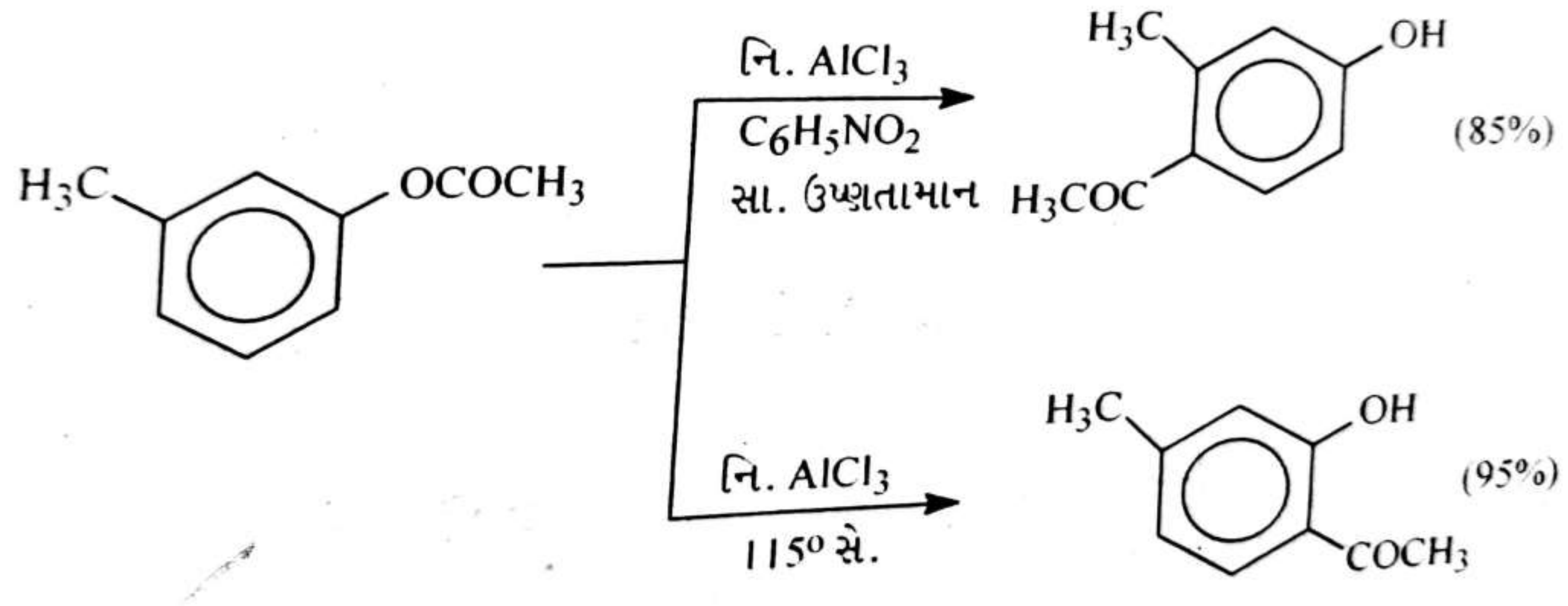


4 – મિથાઈલ – 7 એસિટોક્સી કુમારીન

4–મિથાઈલ – 7–હાઈડ્રોક્સી, 8 – એસિટાઈલ. કુમારીન

સાંશ્લેષીત ઉપયોગીતા

4) m – ક્રેસાઇલ એસિટેટની જુદી જુદી પ્રક્રિયા પરિસ્થિતિમાં જુદી નીપજ:



Summary

- ફીનોલના એસિટાઈલ વ્યુત્પન્ન (Phynolic Ester)ને નિર્જળ **$AlCl_3$** (લ્યુઈસ એસિડ) ની હાજરીમાં ગરમ કરતાં પુન:રચના પામી ઓર્થો અને પેરા ફિનોલીક કીટોન આપે છે.
- આ પુન:રચનામાં ઓર્થો અથવા પેરા મેજર પ્રોડકટ મળે છે, જેનો આધાર પ્રક્રિયાની પરિસ્થિતિ જેવી કે ફિનોલીક એસ્ટરનું બંધારણ, ઉષ્ણતામાનની, દ્રાવકની અને ઉદ્દીપકની અસર પર રહેલો છે.
- સૂર્યપ્રકાશની (hυ) હાજરીમાં થતી ફોટો ફ્રાઈસ પુન:રચનામાં નીપજ ખુબ જ ધીમી મળે છે. તેથી ઔધોગિક ક્ષેત્રે તેનો ઉપયોગ કરવામાં આવતો નથી.

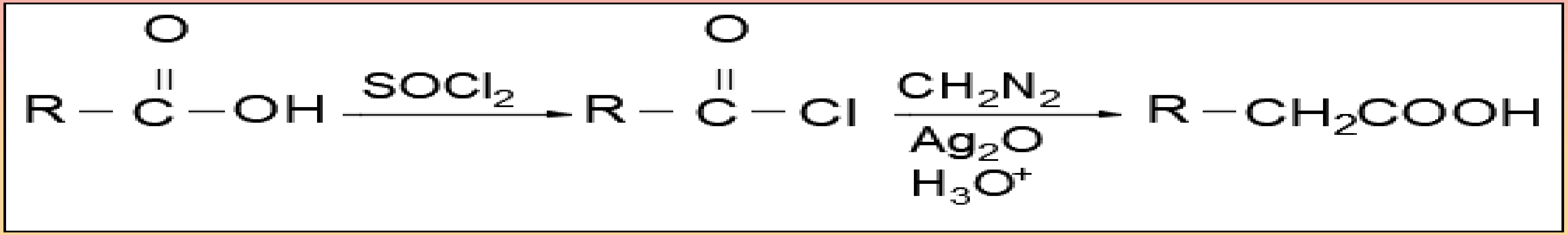
Wolf Rearrangement

- Introduction
- Principle
- Conversion of acyl carbene to ketene
- Mechanism
- Applications
- Summary

Introduction

- Acyl Carbene માંથી Ketene માં પરિવર્તન
  - Wolf Rearrangement
  - Generally, α – diazoketone પુન:રચના દરમ્યાન Ag_2O or heat or light ની હાજરીમાં N_2 gas દૂર થઈ ketene બને છે.
- આ પુન:રચનામાં પાણી, alcohol અથવા એમોનિયાની હાજરીમાં Ketene તરત જ એસિડ, એસ્ટર અથવા એમાઈડમાં પરિવર્તન પામે છે.

Arndt – Eistert Reaction:

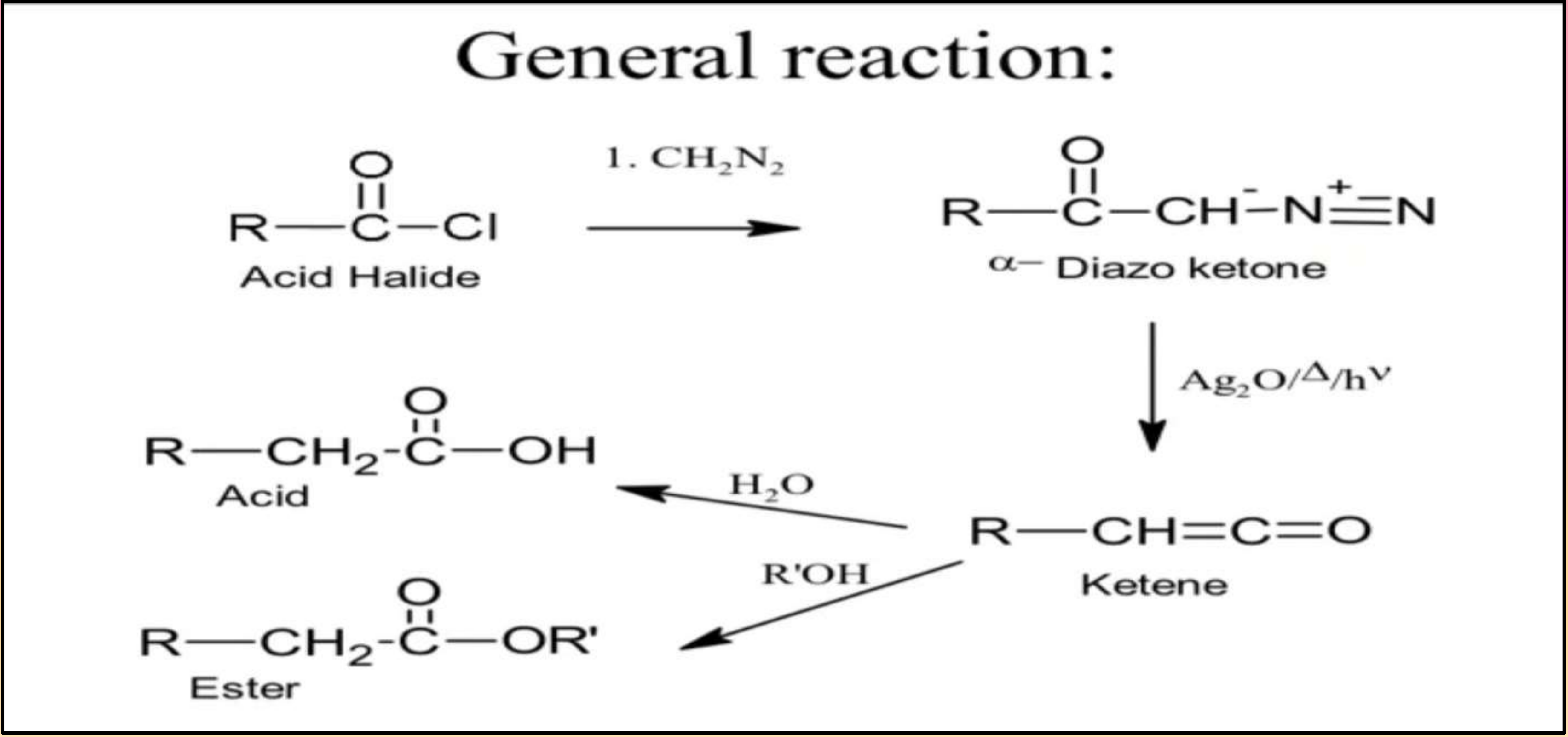


આમ, પ્રક્રિયાને અંતે એક વધુ કાર્બન ધરાવતો એસિડ મળે છે.
જેને આર્ન્ડ્ટ – આઈસ્ટર્ટ પ્રક્રિયા (Arndt – Eistert Reaction) કહે છે.

Principle

- ડાઈએઝોકિટોનનું ઉષ્મીય અથવા ફોટોકેમિકલ અથવા ઉદ્દીપક વડે કિટીનમાં રુપાંતર થાય છે અને N_2 વાયુ છૂટો પડે છે. જેને વુલ્ફ પુન:રચના કહે છે.
- સામાન્ય રીતે ડાઈએઝોકિટોન્સ, એસાઈલ હેલાઈડ અને ડાયએઝોમિથેનની પ્રક્રિયાથી બનાવાય છે.
- આ પ્રક્રિયા દ્વારા કાર્બોક્સિલીક એસિડ (એલિફેટિક, એરોમેટિક, એલિસાઈક્લીક, વિષમચક્રીય)નું એક વધુ કાર્બન ધરાવતા ઉચ્ચ કાર્બોક્સિલીક એસિડ, એમાઈડ એસિડ કે એસ્ટરમાં પરિવર્તન કરી શકાય છે.

CONVERSION OF ACYL CARBENE TO KETENE

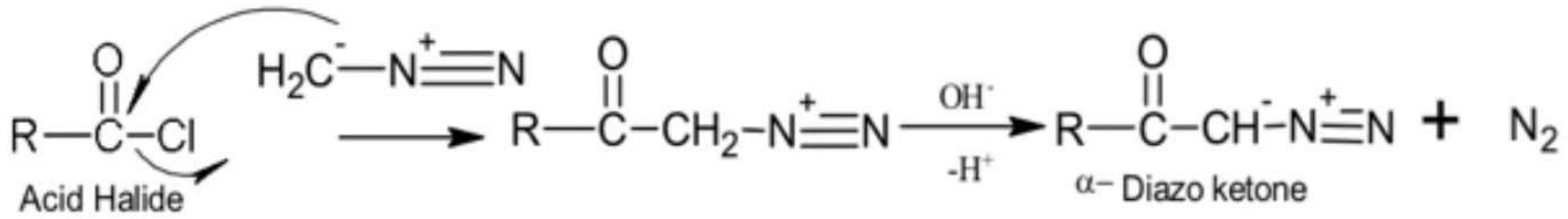


MECHANISM

(A) Preparation of α - diazoketone:

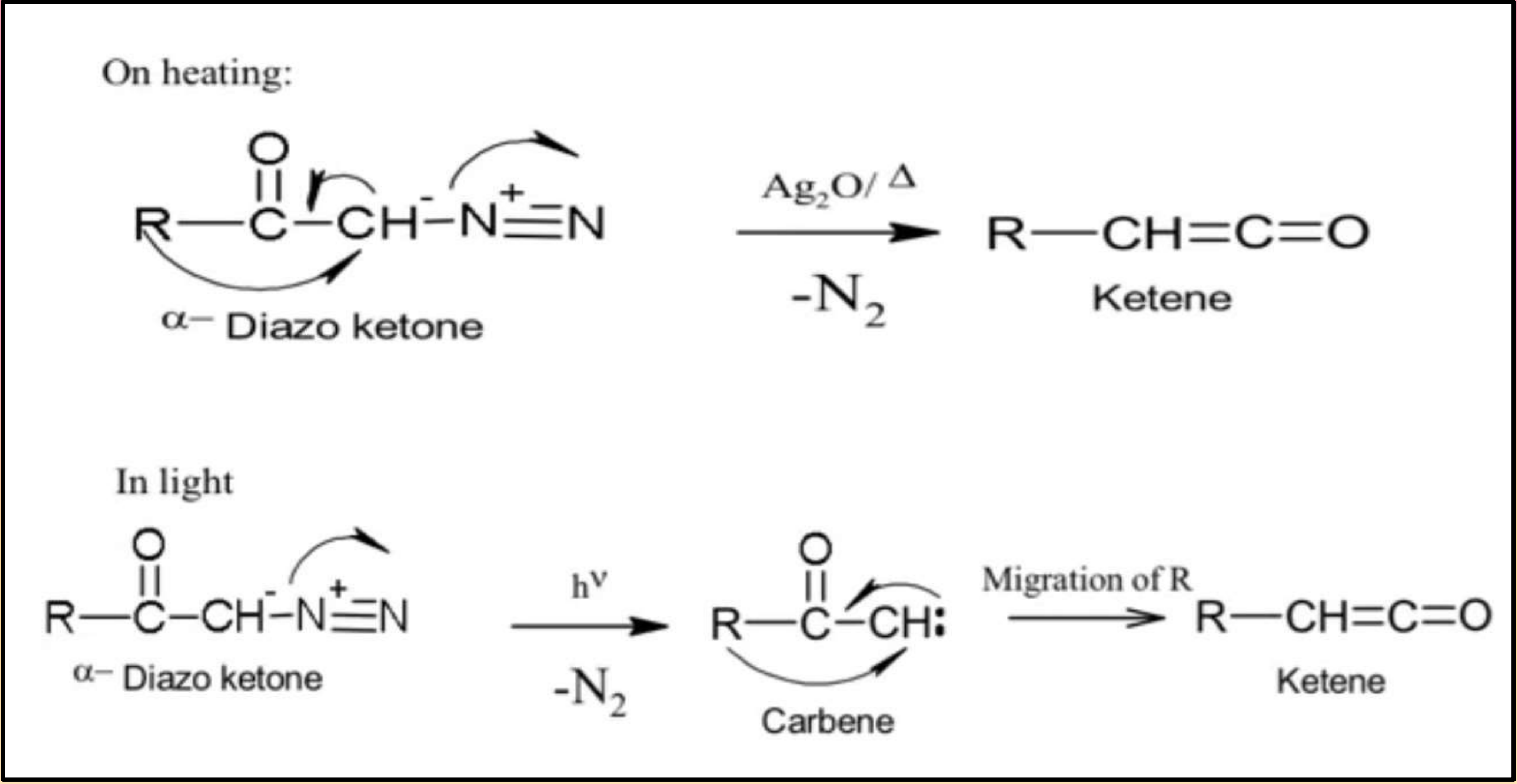
એસિડ હેલાઈડ અને ડાયએઝોમિથેન સાથેની પ્રક્રિયાથી α – diazoketone મળે છે.

- **α – diazoketone બનાવવા માટે એસિડ ક્લોરાઈડ અને ડાયએઝોમિથેન વચ્ચે સાદી યોગશીલ વિલોપન (Normal addition – elimination પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે.**



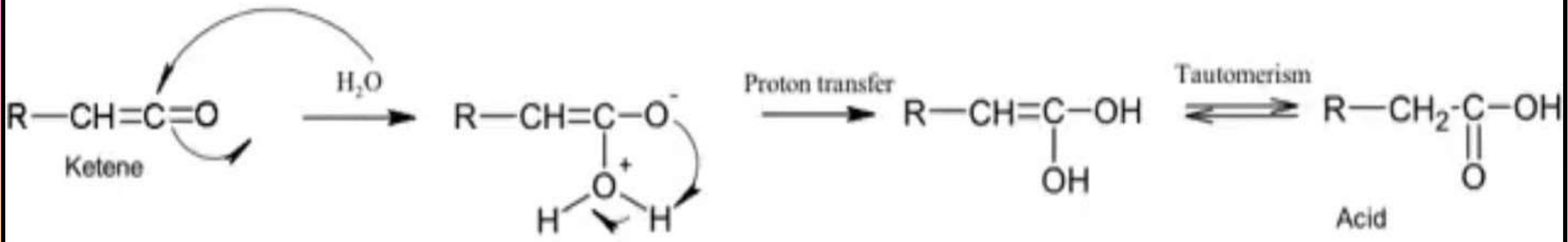
MECHANISM

(B) Migration of alkyl group:



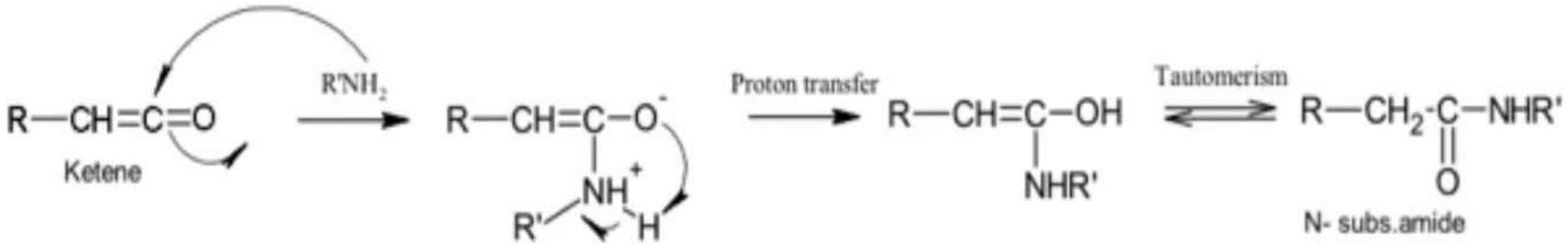
MECHANISM

(C) Nucleophilic attack of water on ketene:



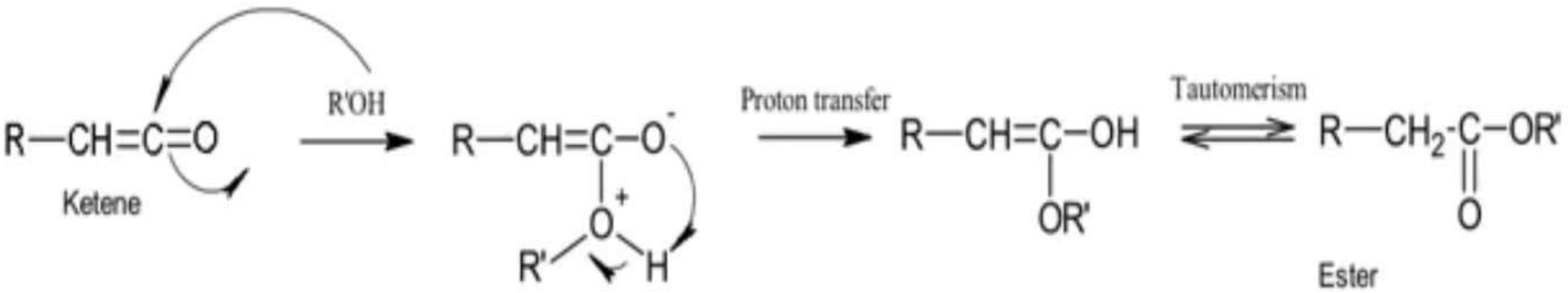
MECHANISM

(C) Nucleophilic attack of Amines on ketene:



MECHANISM

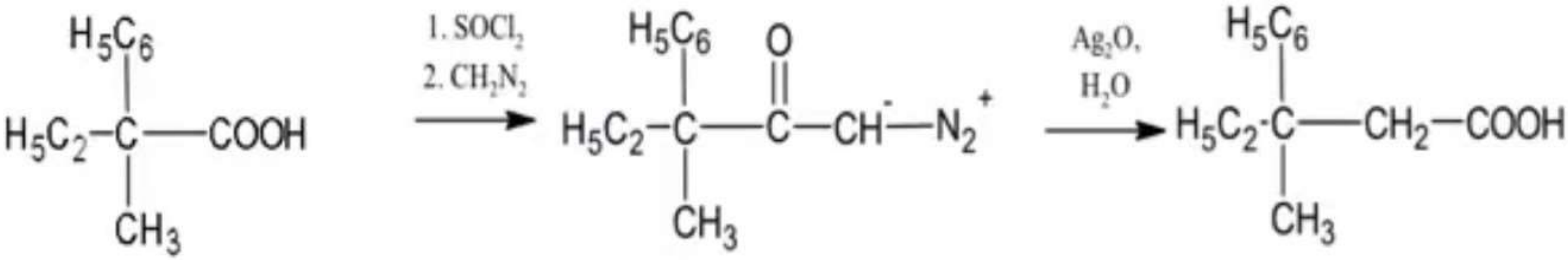
(C) Nucleophilic attack of Alcohol on ketene:



વિશિષ્ટતાઓ

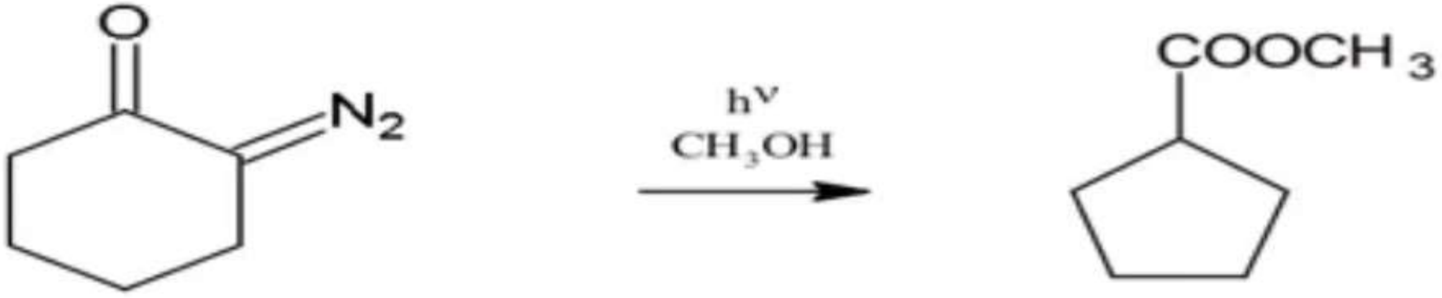
- વુલ્ફ પુન:રચના પ્રક્રિયા thermally Ag_2O ની હાજરીમાં થાય છે, ત્યારે alkyl group નું migration અને N_2 વાયુનું દૂર થવું એ દરમ્યાન Carbene (Intermediate) બનવાની કોઈપણ ચોક્કસ સાબિતી (evidance) મળતી નથી.
- With cyclic α – diazoketones, the rearrangement leads to contraction (સંકોચન) of rings.
- વુલ્ફ પુન:રચના બે રીતે થાય છે. Theramally અથવા Photolysis.
- Thermal reaction Ag_2Oની હાજરીમાં થાય છે.
- Ag_2Oને બદલે Colloidal Platinum અથવા Copper વાપરી શકાય છે.
- આ પુન:રચનામાં CH_2N_2નું પ્રમાણ થોડું વધુ હોવું જરૂરી છે, નહીં તો હેલોમિથાઈલ કીટોન બને.

APPLICATIONS:



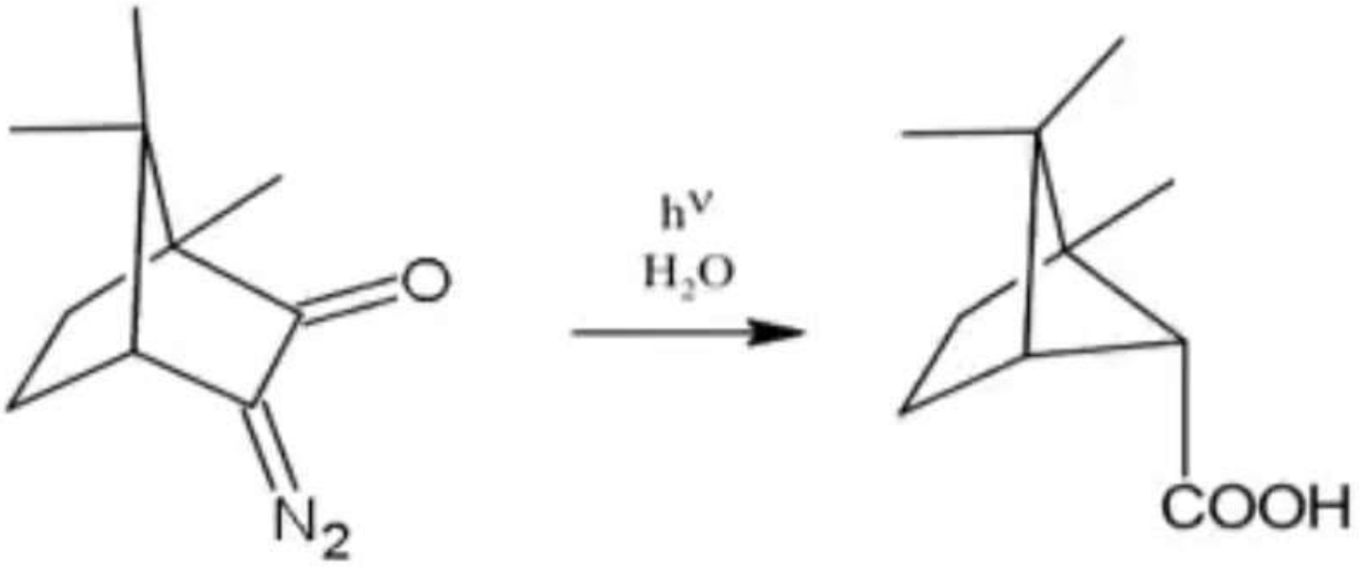
APPLICATIONS:

Cyclic compounds: Ring contraction takes place

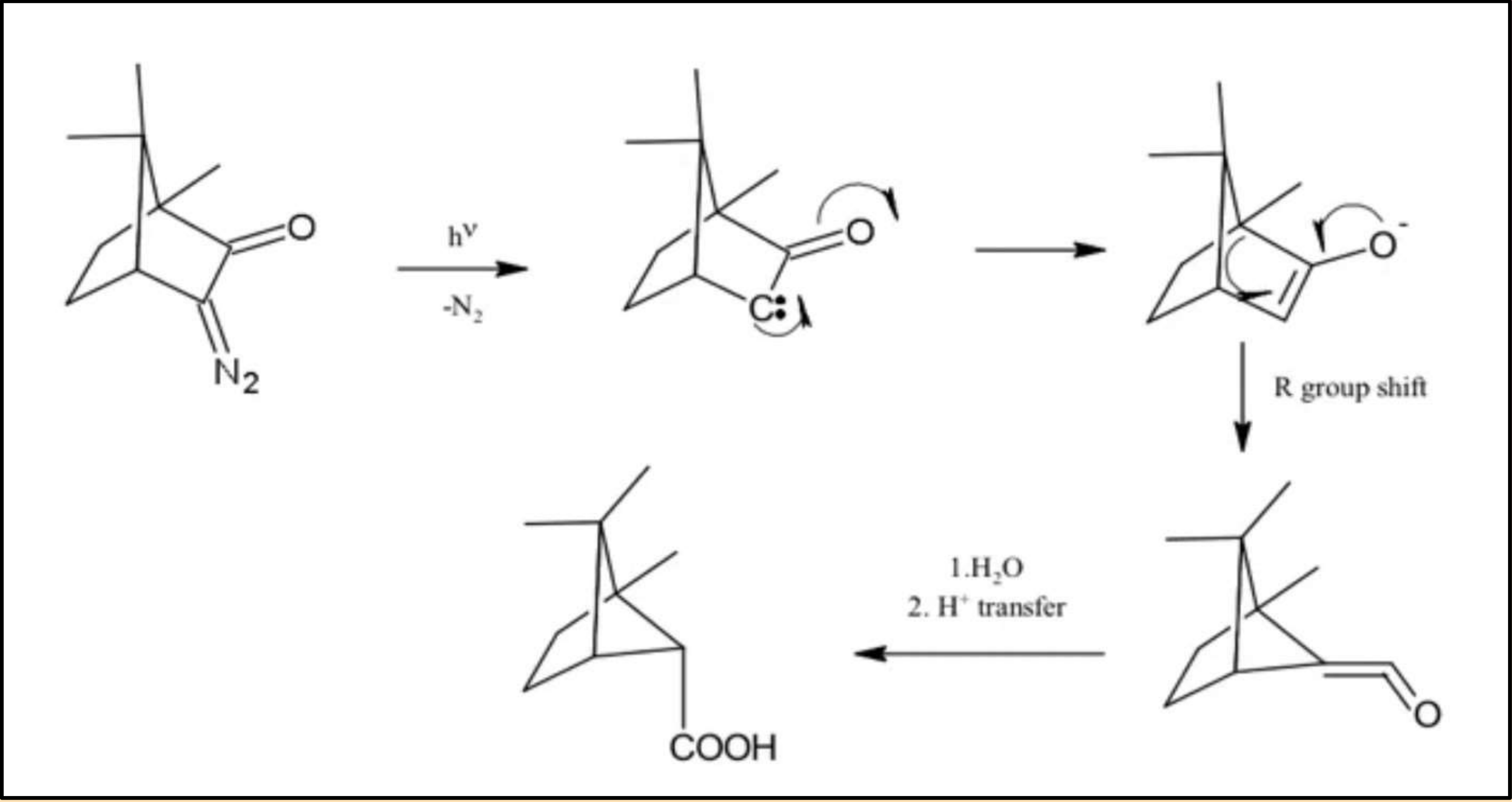


APPLICATIONS:

Cyclic compounds: Ring contraction takes place

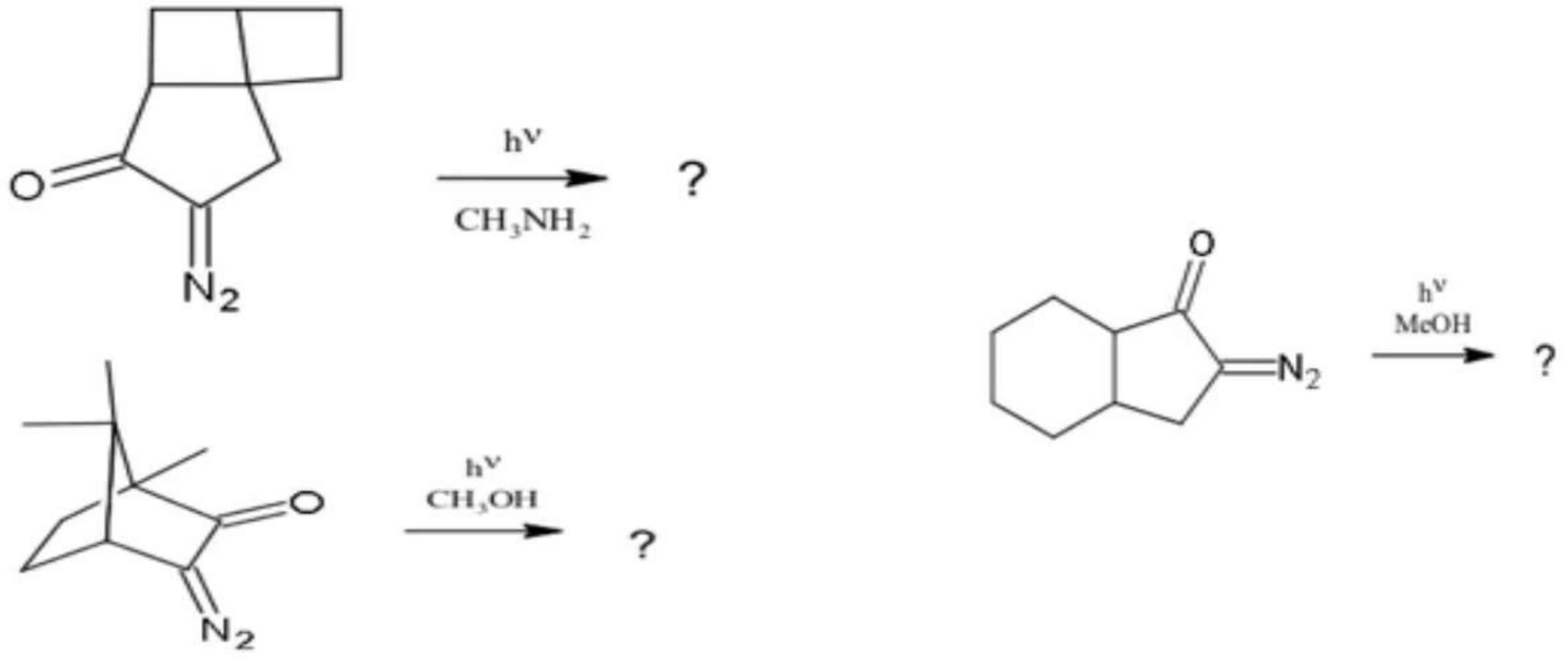


APPLICATIONS:



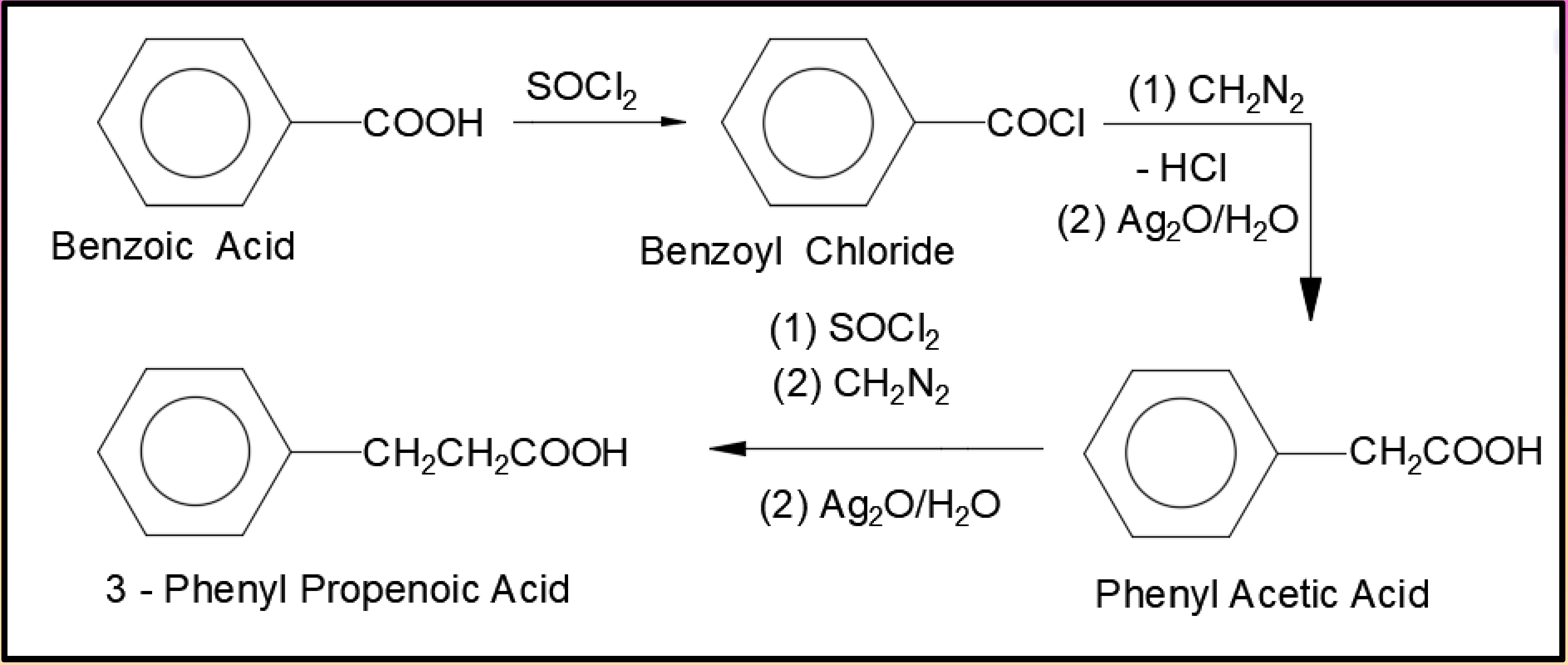
APPLICATIONS:

???



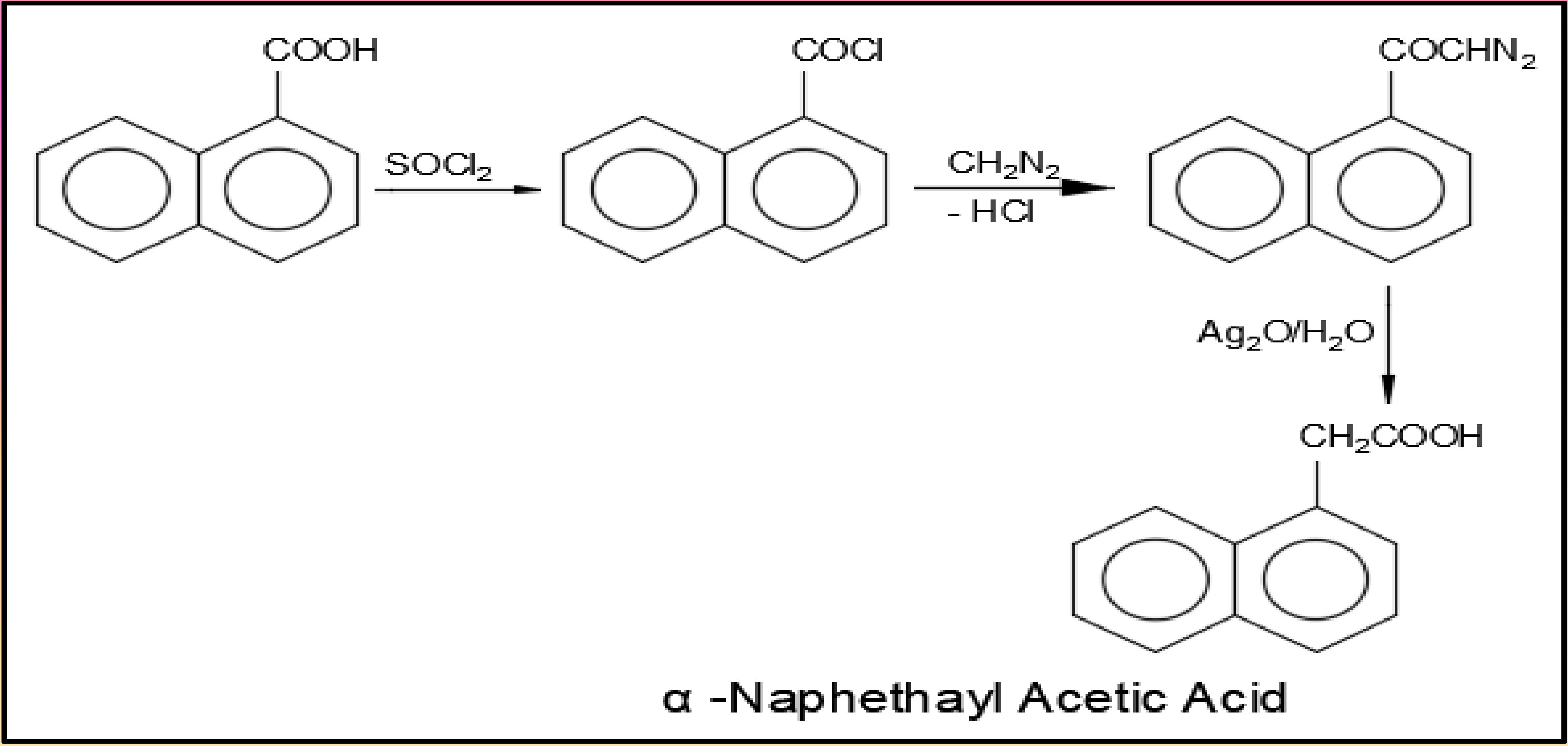
APPLICATIONS:

બેન્ઝોઇક એસિડમાંથી ફિનાઈલ એસિટીક એસિડ અને 3 – ફિનાઈલ પ્રોપેનોઈક એસિડની બનાવટમાં :



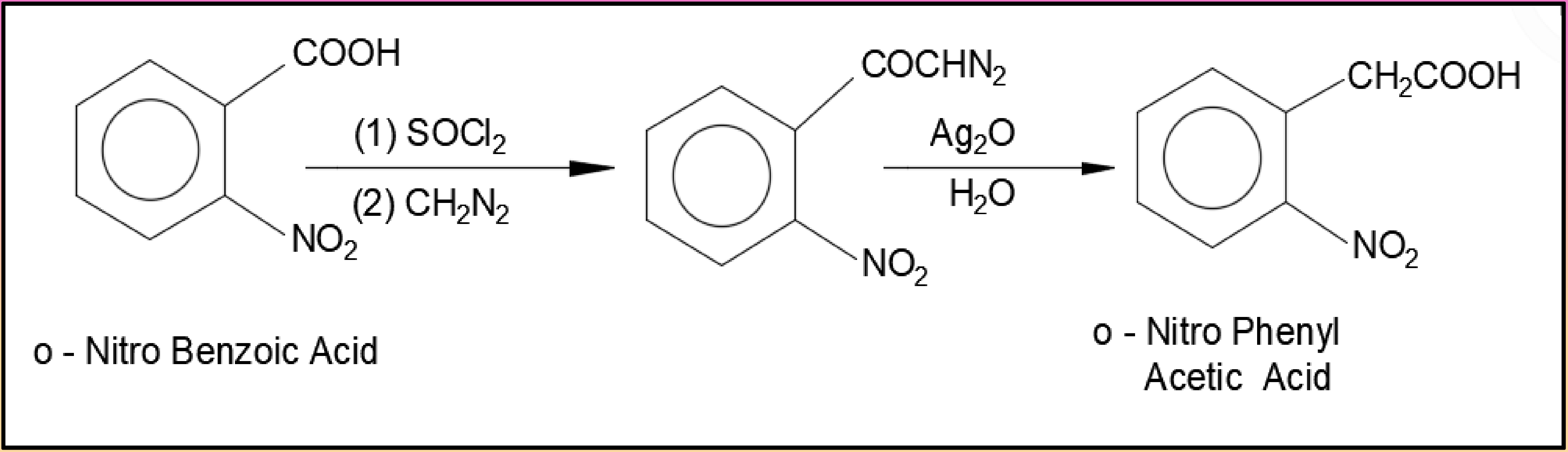
APPLICATIONS:

α – નેપ્થાઇલ એસિટીક એસિડની બનાવટમાં:



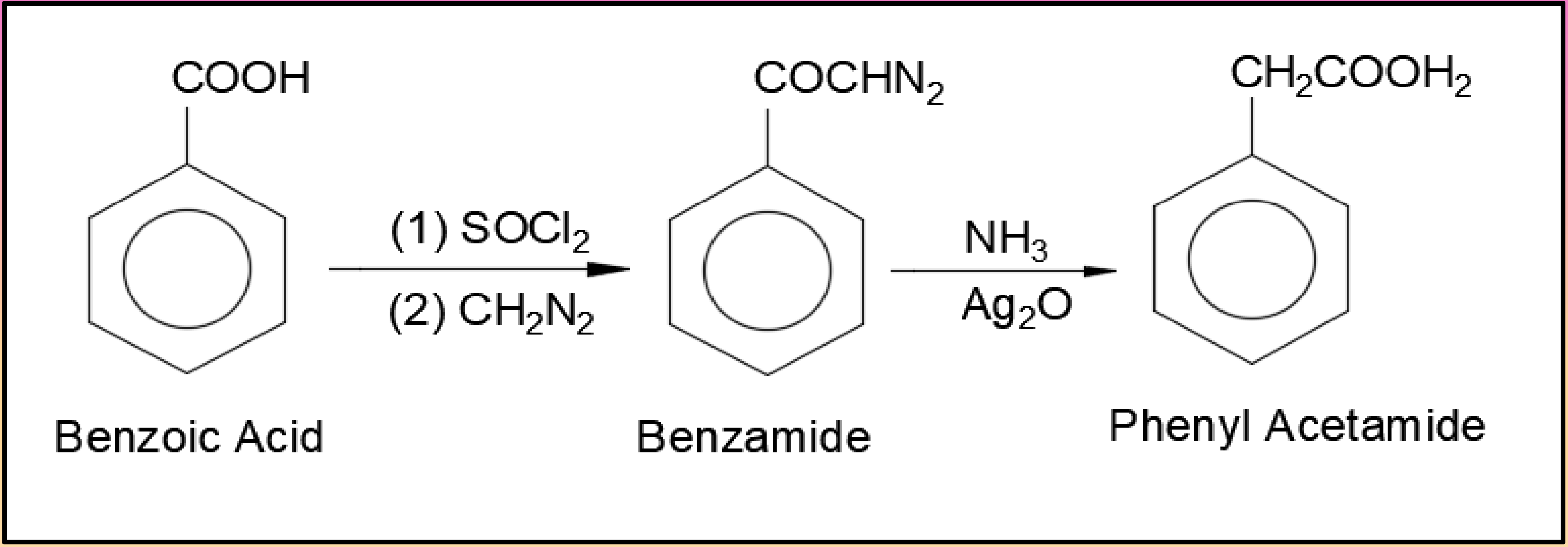
APPLICATIONS:

o – નાઈટ્રો ફિનાઈલ એસિટીક એસિડની બનાવટમાંમાં :



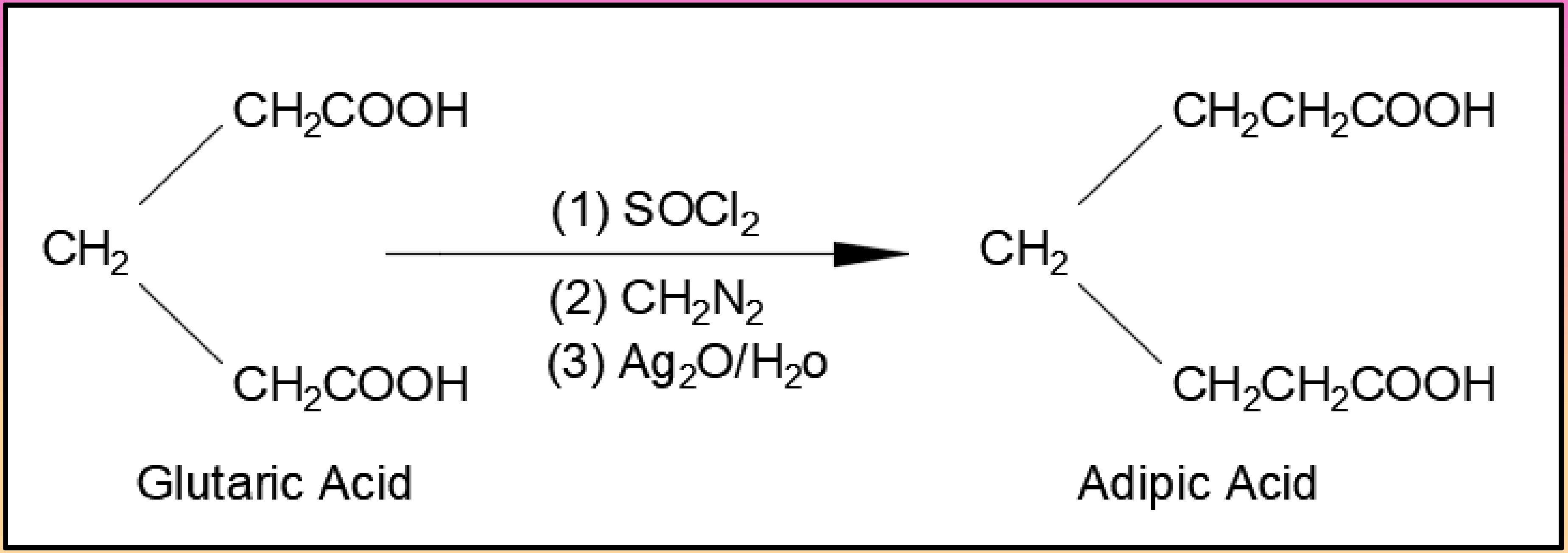
APPLICATIONS:

બેન્ઝોઇક એસિડમાંથી ફિનાઇલ એસિટેમાઇડ:



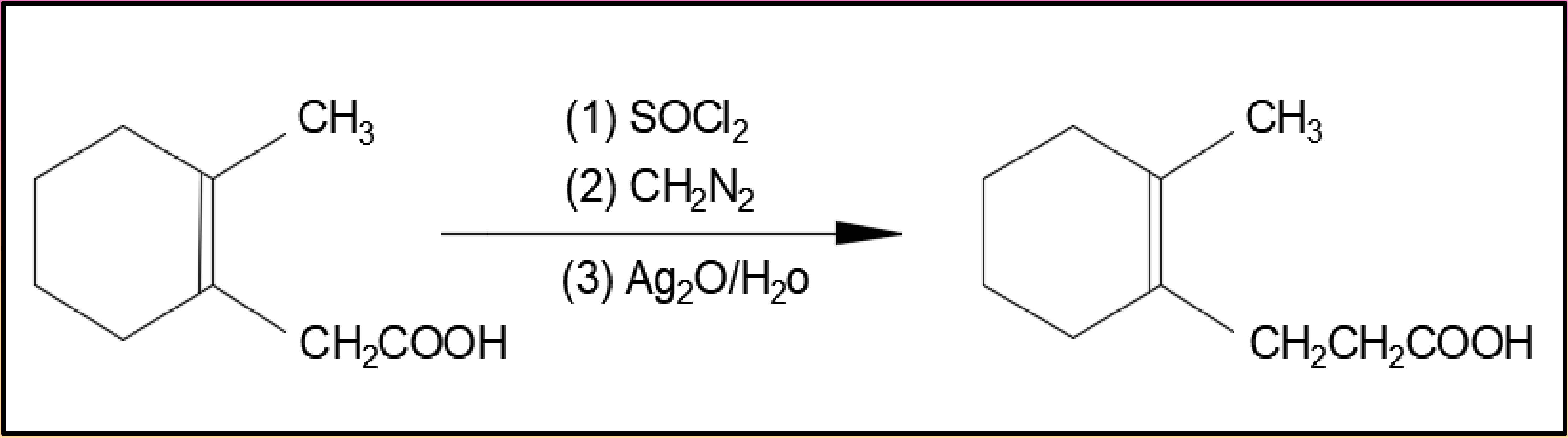
APPLICATIONS:

ગ્લુટારિક એસિડમાંથી એડિપીક એસિડ:



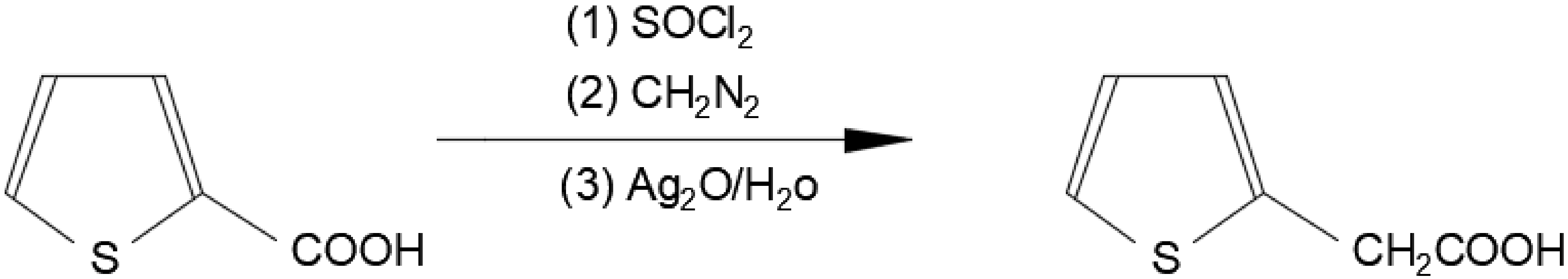
APPLICATIONS:

અસંતૃપ્ત એસિડની બનાવટમાં:



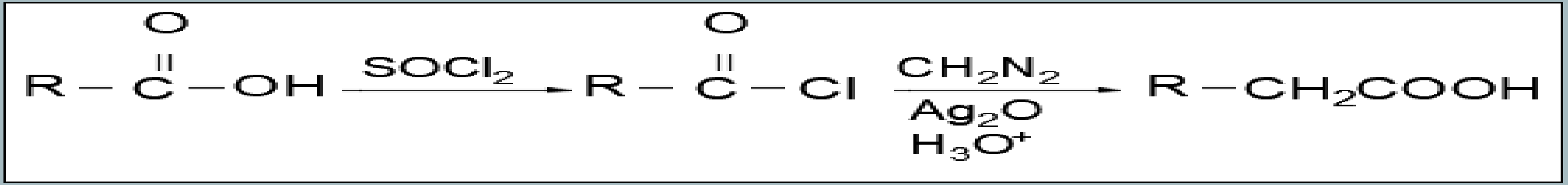
APPLICATIONS:

α – થાયોફિન એસિટીક એસિડના સંશ્લેષણમાં:



α -Thiophene Benzoic Acid

α -Thiophene Acetic Acid

Smmuary

- એસાઈલ હેલાઈડની ડાયએઝોમિથેન સાથેની પ્રક્રિયાથી ડાઈ એઝો કિટોન મળે છે. આ ડાયએઝોકિટોનનું ઉષ્મીય, ફોટોકેમિકલ or ઉદ્દીપક વડે કિટીનમાં રૂપાંતર થાય છે. અને N_2 વાયુ છૂટો પડે છે.
- કીટીનમાં રૂપાંતર સાદી યોગશીલ વિલોપન પ્રક્રિયાથી થાય છે.
- વુલ્ફ પુન:રચના દ્વારા કાર્બોક્સિલીક એસિડ (એલિફેટિક, એરોમેટિક, એલિસાયક્લીક અને વિષમચક્રીય)નું વધું એક કાર્બન ધરાવતા કાર્બોક્સિલીક એસિડમાં, એસ્ટરમાં અને એમાઈડમાં રૂપાંતર થાય છે.
- કાર્બોક્સિલીક એસિડથી પક્રિયા શરૂ કરી વધુ એક કાર્બન ધરાવતા કાર્બોક્સિલીક એસિડમાં રૂપાંતર પામે તેને Arndt – Eistert Rearrangement કહે છે.