

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

کاربرد تری کلروایزوسیانوریک اسید در تبدیل اپوکسیدها و آلدهیدها به دی کلریدها
در مجاورت کلرودی فنیل فسفین

توسط:

زینب میرزائی

استاد راهنما:

دکتر سید قاسم آقاپور

شهریور ۱۳۹۲

تعهدنامه یا اصالت پایان نامه دانشگاه دامغان

اینجانب **زینب میرزائی** دانش‌آموخته‌ی مقطع کارشناسی ارشد رشته‌ی **شیمی** گرایش **آلی** دانشکده‌ی **شیمی** دانشگاه **دامغان** به شماره دانشجویی **۹۰۳۳۳۰۱۰** که در تاریخ **۱۲/۰۶/۱۳۹۲** از پایان‌نامه‌ی خود تحت عنوان کاربرد تری‌کلروایزوسیانوریک اسید در تبدیل اپوکسیدها و آلدهیدها به دی-کلریدها در مجاورت کلرودی‌فنیل فسفین دفاع نموده‌ام، متعهد می‌شوم که:

- (۱) این پایان‌نامه را قبلاً برای دریافت هیچ‌گونه مدرک تحصیلی یا به عنوان هرگونه فعالیت پژوهشی در سایر دانشگاه‌ها و موسسات آموزشی و پژوهشی داخل و خارج کشور ارائه ننموده‌ام.
- (۲) این پایان‌نامه حاصل پژوهش انجام شده توسط اینجانب می‌باشد و در موارد استفاده از نتایج دیگران به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- (۳) در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی علمی رعایت شده است.
- (۴) چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده یا هرگونه بهره‌برداری اعم از نشر کتاب، ثبت اختراع و ... از این پایان‌نامه را داشته باشم، از حوزه‌ی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان، مجوزهای لازم را اخذ نمایم.
- (۵) در صورت ارائه مقاله‌ی مستخرج از این پایان‌نامه در همایش‌ها، کنفرانس‌ها، سمینارها، گردهمایی‌ها و انواع مجلات، نام دانشگاه دامغان را در کنار نام نویسندگان (دانشجو و اساتید راهنما و مشاور) ذکر نمایم.
- (۶) چنانچه در هر مقطع زمانی، خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن (من جمله ابطال مدرک تحصیلی، طرح شکایت توسط دانشگاه و ...) را می‌پذیرم و دانشگاه دامغان را مجاز می‌دانم با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات مربوطه رفتار نماید.
- (۷) مسئولیت صحت و سقم تمامی مندرجات پایان‌نامه‌ی تحصیلی خود را بر عهده می‌گیرم.

نام و نام خانوادگی دانشجو:

امضاء:

تاریخ:

تمامی حقوق مادی و معنوی مرتبط بر نتایج، ابتکارات، اختراعات، کتاب و نرم افزار حاصل از انجام این پایان‌نامه، متعلق به **دانشگاه دامغان** می‌باشد. نقل مطلب از این اثر، با رعایت مقررات مربوطه و ذکر منبع بلامانع است.

به نام خدا

کاربرد تری کلروایزوسیانوریک اسید در تبدیل اپوکسیدها و آلدهیدها به دی کلریدها
در مجاورت کلرودی فنیل فسفین

توسط:

زینب میرزائی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد


در رشته‌ی:


شیمی (گرایش آلی)

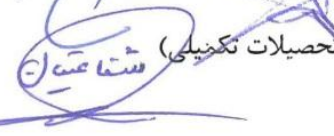
از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر سید قاسم آقاپور، استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما) 

دکتر حسین بهنیافر، دانشیار شیمی آلی - پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور) 

دکتر حمزه کیانی، استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور) 

دکتر بیبا شفاعتیان، استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی) 

شهریور ۱۳۹۲

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

دو فرشته‌ای که همواره خوبی‌ها و مهربانی‌هایشان دگرگرم‌کننده و محبت و بخشش بی دریغ بوده است. باشد که سکرانه قطره‌ای از دریای بی‌کران محبتشان را به جا آورده باشم.

تقدیم به:

خواهران و برادران دوست داشتیم

همراهی که به وجود آورنده ناب‌ترین لحظات زندگی‌م شدند.

تقدیر و شکر

شکر و سپاس یکتای بی‌همتایی را که توفیقات عیان و نهان بندگان، بی‌توسل به او غیر ممکن و محال است. بی‌شک توفیق تحصیل اندک خویش را مدیون تشویق، تلاش و کوشش بی‌دینخ پدر و مادر عزیزم و استاد فداکارم می‌دانم. بدین سبب مراتب قدردانی و سپاسگزاری خویش را نثار ایشان کرده و بر خود واجب می‌دانم از استاد کرامت‌دور و فریخته‌ام جناب آقای دکتر سید قاسم آقا پور که راهنمایی‌های خردمندانه ایشان در تمامی مراحل کار، راهگشا و چراغ راهم بود، تقدیر و شکر نمایم.

همچنین از اساتید فرزانه جناب آقای دکتر حسین بهنیا فرو جناب آقای دکتر حمزه کیانی که زحمات قرائت و داوری این پایان‌نامه را متحمل شدند کمال شکر و قدردانی را می‌نمایم.

چکیده

کاربرد تری کلروایزوسیانوریک اسید در تبدیل اپوکسیدها و آلدهیدها به دی کلریدها
در مجاورت کلرودی فنیل فسفین

توسط:

زینب میرزائی

در این پایان نامه، با توجه به اهمیت و کاربردهای دی هالیدهای مجاور در سنتزهای آلی
روشی ملایم و ساده برای تولید آنها از اپوکسیدها با استفاده از تری کلروایزوسیانوریک اسید
(TCCA) و کلرودی فنیل فسفین (CIPPh_2) در شرایط بدون حلال، در دمای اتاق و با بهره-
های عالی توصیف می شود.

از طرف دیگر با توجه به اهمیت جمینال دی هالیدها در صنایع دارویی، کشاورزی و رنگ و
همچنین در سنتزهای شیمیایی، تبدیل آلدهیدها و کتون ها به جمینال دی کلریدها توسط
سیستم تری کلروایزوسیانوریک اسید و کلرودی فنیل فسفین در دمای 100°C و در شرایط
بدون حلال توصیف می شود.

انجام واکنش در شرایط بدون حلال، در زمان های کوتاه و با بهره های خوب تا عالی از نکات
برجسته در هر دو روش محسوب می شوند.

کلمات کلیدی: تری کلروایزوسیانوریک اسید، کلرودی فنیل فسفین، اپوکسید، آلدهید،
کتون، دی کلرید.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱ تری کلروایزوسیانوریک اسید و کاربردهای آن در شیمی آلی.....	۲
۲-۱ اپوکسید و اهمیت آن در سنتزهای آلی.....	۵
۱-۲-۱ تبدیل اپوکسیدها به دی‌هالیدهای مجاور.....	۸
۲-۲-۱ تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به دی‌هالیدهای جمینال.....	۲۰
۳-۱ اهمیت واکنش‌های بدون حلال در سنتزهای آلی.....	۳۴
۴-۱ هدف از انجام این مطالعه.....	۳۵
فصل دوم: بخش تجربی.....	۳۶
۱-۲-۱ بخش عمومی.....	۳۷
۲-۲-۱ روش کلی برای تهیه اپوکسیدها.....	۳۸
۳-۲ شکست حلقه اپوکسید و تبدیل آن به ۲,۱-دی‌کلرید مجاور توسط تری-کلروایزوسیانوریک (TCCA) و کلرودی‌فنیل‌فسفین (CIPPh ₂).....	۳۸
۱-۳-۲ روش کلی شکست حلقه اپوکسید توسط CIPPh ₂ و TCCA.....	۳۸
۱-۳-۲-۱ شکست گلی‌سیدیل‌فنیل‌اتر توسط CIPPh ₂ و TCCA.....	۳۹
۴-۲-۱ تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به جمینال دی‌کلریدها.....	۳۹
۱-۴-۲ روش کلی تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به جمینال دی‌کلریدها توسط CIPPh ₂ /TCCA.....	۳۹
۱-۴-۲-۱ تبدیل ۴-نیتروبنزآلدهید به α,α -دی‌کلرو-۴-نیتروتولون توسط TCCA/CIPPh ₂	۴۰
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری.....	۴۱

۱-۳	تبدیل اپوکسیدها به دی کلریدهای مجاور با استفاده از تری کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA) و کلرودی-فنیل فسفین (CIPPh ₂)	۴۲
۲-۳	تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به دی کلریدهای جمینال با استفاده از سیستم TCCA/CIPPh ₂	۵۰
۶۱	منابع	
۷۱	پیوست	
۷۲	شکل ۱: طیف ¹ H-NMR ترکیب ۱ و ۲-دی کلرو-۳- فنوکسی پروپان	
۷۳	شکل ۲: طیف ¹³ C-NMR ترکیب ۱ و ۲-دی کلرو-۳- فنوکسی پروپان	
۷۴	شکل ۳: طیف FT-IR(KBr) ترکیب ۱ و ۲-دی کلرو-۳- فنوکسی پروپان	
۷۵	شکل ۴: طیف ¹ H-NMR ترکیب α,α-دی کلرو ۴-نیتروتولوئن	
۷۶	شکل ۵: طیف ¹³ C-NMR ترکیب α,α-دی کلرو ۴-نیتروتولوئن	
۷۷	شکل ۶: طیف FT-IR(KBr) ترکیب α,α-دی کلرو ۴-نیتروتولوئن	

فهرست جداول

عنوان	شماره صفحه
جدول ۱-۳ تبدیل گلی سیدیل فنیل اتر به دی کلرید مجاورش با استفاده از CIPPh_2 و TCCA در دمای اتاق و در شرایط مختلف.....	۴۴
جدول ۲-۳ تبدیل اپوکسیدها به دی کلریدهای مجاور توسط CIPPh_2 (۱/۵ eq.) و TCCA (۱/۳ eq.) در دمای اتاق و به صورت سایشی.....	۴۵
جدول ۳-۳ تبدیل ۴-نیترو بنزآلدهید به α,α -دی کلرو-۴-نیتروتولوئن توسط CIPPh_2 و TCCA در شرایط مختلف.....	۵۲
جدول ۴-۳: تبدیل آلدهیدها و کتونها به جمینال دی کلریدها با استفاده از CIPPh_2 (۲/۵ eq.) و TCCA (۱/۶ eq.) در شرایط بدون حلال و در دمای 100°C	۵۳

فصل اول:

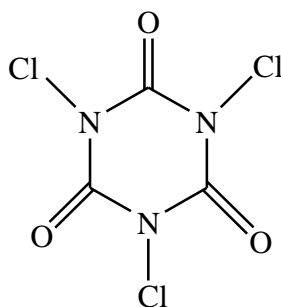
مقدمه

فصل اول - مقدمه

۱-۱ تری کلروایزوسیانوریک اسید و کاربردهای آن در شیمی آلی

تری کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA) (شکل ۱-۱) یک ماده شیمیایی پایدار، ارزان و در

دسترس است که معمولاً به عنوان سفیدکننده و ضدعفونی کننده به کار می رود [۱].



شکل ۱-۱: تری کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA).

TCCA معرفی ایمن و کارآمد است که کاربردهای بسیاری در واکنش های کلردار کردن یا

اکسایش در شیمی آلی دارد و بسته به شرایط واکنش می تواند کلردار کردن (شرایط اسیدی) و

یا اکسایش (شرایط بازی) را به صورت انتخابی انجام دهد. هر سه اتم کلر در TCCA فعال

هستند و در مقایسه با *N*-کلروسوکسین ایمید که پرکاربردترین *N*-هالوآمید است، اقتصادی تر و

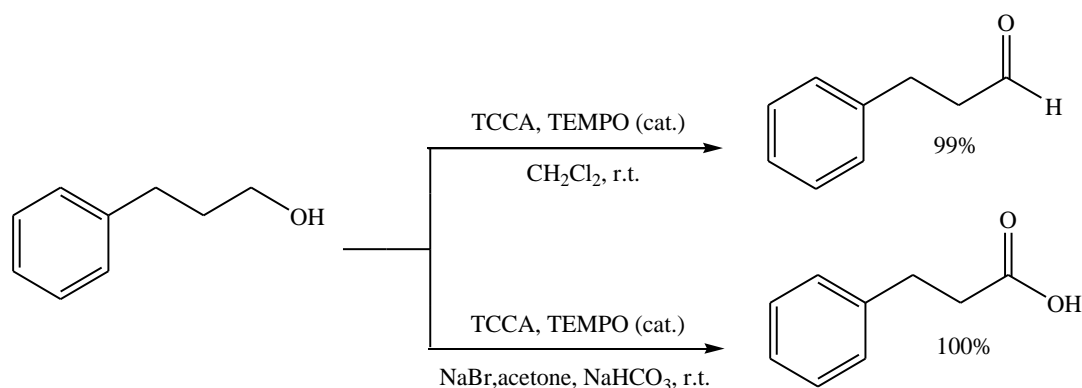
همچنین دارای قابلیت انحلال بالاتری در حلال های آلی است که آن را معرف بهتری برای

استفاده در مقادیر بالا می سازد [۲].

از جمله کاربردهای تری کلروایزوسیانوریک اسید می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- تیواستال شدن ترکیبات کربونیل
- تبدیل الکل ها به هالیدها
- تبدیل کربوکسیلیک اسیدها به اسید کلریدها
- تبدیل آلکن ها به کلرواترها
- *N,N*-نیتروزدار کردن *N,N*-دی آلکیل آمین ها
- مونونیترودار کردن انتخابی فنول ها
- اکسایش الکل ها به ترکیبات کربونیل، آلدهیدها به متیل استرها، آلدوکسیم ها به نیتریل اکسیدها، تیول ها به دی سولفیدها، سلنول ها به دی سلنیدها و سولفیدها به سولفوکسیدها [۱].

در ارتباط با کاربردهای تری کلروایزوسیانوریک اسید می توان به کارهای زیر نیز اشاره نمود: دلوکا^۱ و همکارانش با استفاده از مخلوط TCCA و مقادیر کاتالیزوری از (۲, ۲, ۶, ۶-تترا-متیل پی پیریدین ۱- ایل) اکسی (TEMPO) در دی کلرومتان، الکل های نوع اول را به آلدهیدها تبدیل کردند [۳]. در این روش در صورت استفاده از استون، NaBr و NaHCO₃ الکل های نوع اول به اسیدها تبدیل می شوند (شکل ۱-۲).

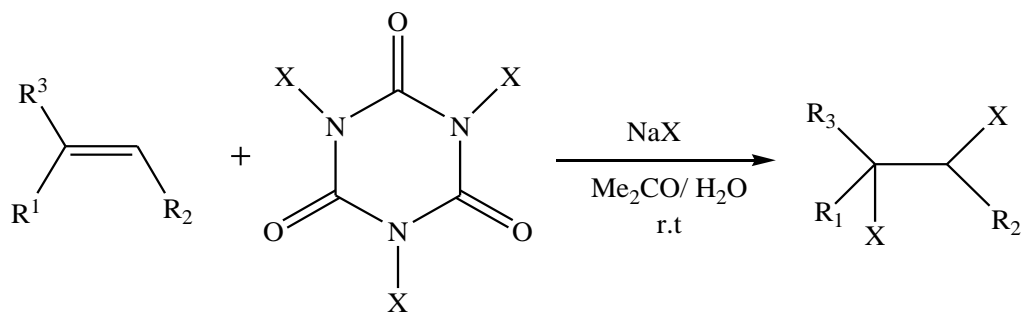


شکل ۱-۲: اکسایش الکل ها توسط TCCA و مقادیر کاتالیزوری از TEMPO.

^۱De Luca

در سال ۲۰۱۳ مندانکا^۱ و همکارانش از TCCA و زئولیت اسید^۲ برای کلردار کردن الکتروفیلی آرنها استفاده کردند. به طور کلی تری‌هالوایزوسیانوریک اسیدها می‌توانند اتم کلر را به آرنهای غنی از الکترون منتقل کنند. اما واکنش آنها با آرنهای غیرفعال فقط تحت شرایط اسیدی قوی ممکن است. استفاده از اسیدهای قوی به دلیل خوردگی ذاتی بالا و مشکلات زیست محیطی بسیار نامطلوب است. در این روش از زئولیت اسید که یک کاتالیزور اسیدی جامد است استفاده شده که در انتهای واکنش با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا می‌شود [۴].

در سال ۲۰۰۷ استفاده از Trihaloisocyanuric acid/ NaX برای تبدیل آلکنها به دی‌هالیدهای مجاور توسط توزیتی^۳ و همکارانش گزارش شد. در این روش به جای استفاده از هالوژن‌های مولکولی که ترکیباتی سمی بوده و حمل آنها دشوار است از تری‌هالوسیانوریک اسیدها استفاده شده است (شکل ۱-۳) [۵].



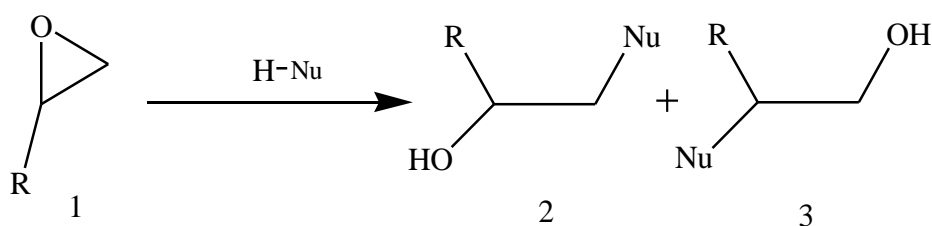
شکل ۱-۳: تبدیل آلکنها به دی‌هالیدهای مجاور با استفاده از تری‌هالوایزوسیانوریک اسید و NaX.

^۱ Mendonca
^۲ Acid zeolites
^۳ D. F. Tozetti

۱-۲ اپوکسید و اهمیت آن در سنتزهای آلی

اپوکسید یک اتر حلقوی با تنها سه اتم در یک حلقه با زاویه پیوندی حدود 60° است که دچار فشار زیادی می‌باشد. حلقه تحت فشار، اپوکسید را بسیار فعال‌تر از اتر می‌سازد. نه تنها چنین ترکیباتی به راحتی از مواد اولیه متفاوتی تولید می‌شوند بلکه قطبیت ذاتی و فشار حلقه سه عضوی آن‌ها، آن‌ها را برای واکنش با تعدادی از واکنشگرها، الکتروفیل‌ها، نوکلئوفیل‌ها، اسیدها، بازها، کاهنده‌ها و بعضی از معرف‌های اکسنده مناسب ساخته است.

در همین ارتباط حلقه‌گشایی اپوکسیدها می‌تواند در محیط‌های اسیدی، بازی یا خنثی صورت گیرد. در محیط خنثی و بازی واکنش از طریق حمله نوکلئوفیلی روی اپوکسید خنثی و به طور کلی با مکانیسم S_N2 صورت می‌گیرد. در محلول‌های اسیدی که حلقه‌گشایی را تسریع می‌کنند، اغلب مکانیسم به صورت S_N2 مرزی در نظر گرفته می‌شود اما این موضوع بسیار مورد بحث بوده است. به صورت نرمال حمله نوکلئوفیل از پشت روی کربن اپوکسید اتفاق می‌افتد که منجر به معکوس شدن والدن در این مرکز می‌شود. در محصول‌های ۱ و ۲ استخلافی، الزاماً رابطه ترانس بین نوکلئوفیل و گروه ترک‌شونده اکسیژنی برقرار است، حتی در محیط اسیدی به طور معمول معکوس شدن پیکره اتفاق می‌افتد که بر خلاف مکانیسم S_N1 با حدواسط یون کربونیوم آزاد می‌باشد. با اپوکسیدهای نامتقارن موقعیت حمله نوکلئوفیلی توسط ساختار اپوکسید و شرایط واکنش تعیین می‌شود. با اپوکسید تک استخلاف ۱، به طور کلی حمله نوکلئوفیلی هم در انتهای کم استخلاف و هم در انتهای پر استخلاف اپوکسید روی می‌دهد تا محصولات ۲ و ۳ را به ترتیب ایجاد کند (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴

در محلول بازی و خنثی حمله اغلب به موقعیت با ممانعت فضایی کمتر صورت می‌گیرد که منجر به محصول ۲ می‌شود. در محلول‌های اسیدی حمله نوکلئوفیلی به اتم کربنی که در حالت گذار بار مثبت را بهتر می‌تواند نگه‌دارد، یعنی کربنی که دارای بیشترین استخلاف است، صورت می‌گیرد تا ترکیب افزایشی ۳ را تولید کند. مخصوصاً زمانی که R گروه فنیل یا وینیل است که می‌تواند بار مثبت را بر اثر مزدوج شدن پایدار کند حمله در محلول اسیدی به اتم کربن با استخلاف بیشتر برای تشکیل ۳، شدیداً تسهیل می‌شود. وقتی R یک گروه الکترون-کشنده است حمله به کربن بدون استخلاف معمولاً مناسب‌تر است [۶]. بنابراین مشخص است که اپوکسیدها حدواسط‌های مناسبی در سنتزهای آلی به شمار می‌آیند زیرا آن‌ها می‌توانند واکنش‌های شیمیایی کنترل شده و جالبی را به دلیل فعالیت استثنایی‌شان انجام دهند.

چند نمونه از واکنش‌های مختلف و متنوع اپوکسیدها در زیر فهرست شده است:

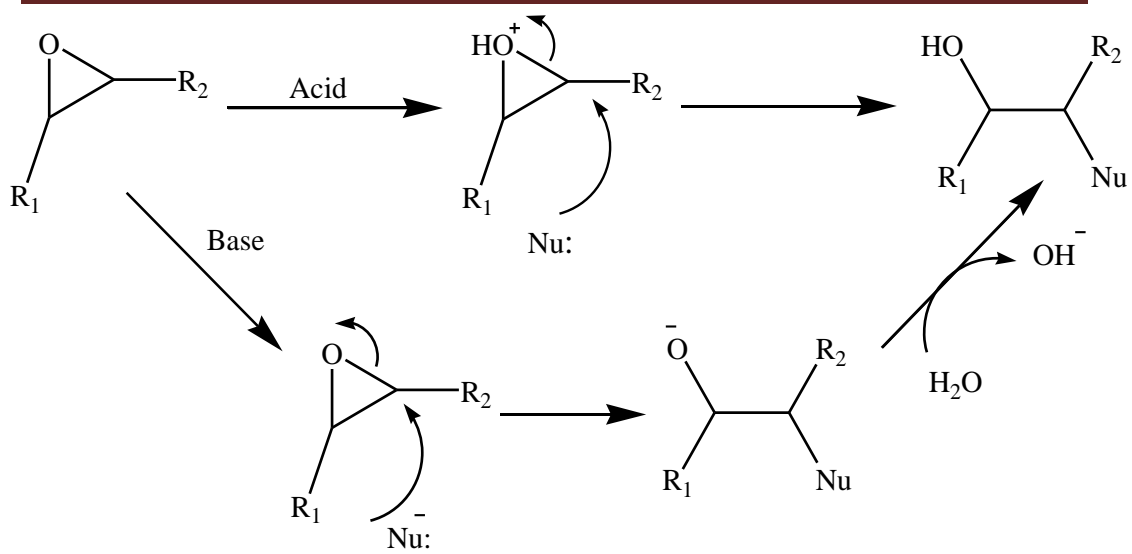
افزایش اسید یا باز کاتالیز شده نوکلئوفیل‌ها به اپوکسیدها (شکل ۱-۵).

هیدرولیز اپوکسیدها در محیط اسیدی به گلیکول [۷].

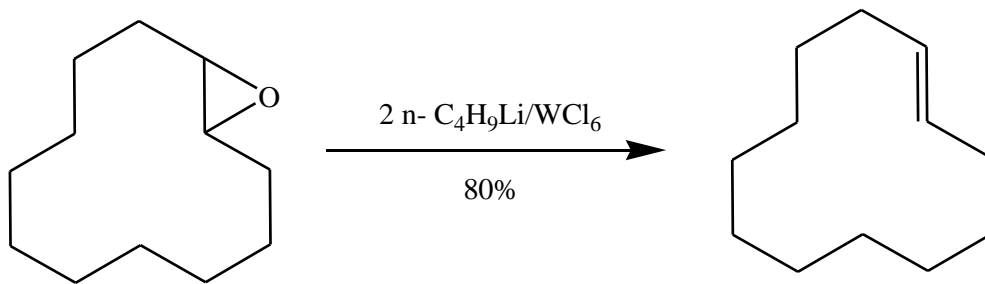
کاهش به الکل‌ها توسط کاهنده‌های مناسب مختلف مانند AlH_3 NEt_3 [۸].

اکسیژن‌زدایی و تبدیل اپوکسیدها به آلکن‌ها (شکل ۱-۶) [۹].

تبدیل اپوکسیدها به هالوهیدرین‌ها [۱۰] و غیره.



شکل ۱-۵: افزایش اسید یا باز کاتالیز شده نوکلئوفیل ها به اپوکسیدها.

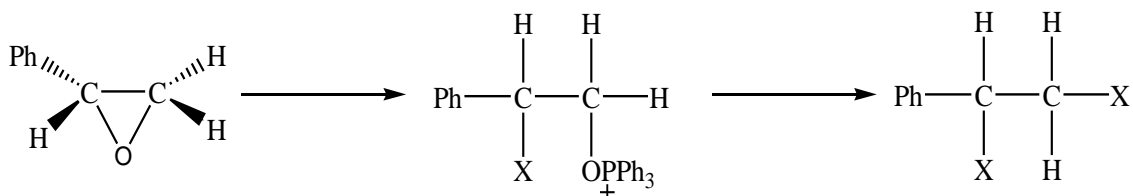


شکل ۱-۶: اکسیژن زدایی و تبدیل اپوکسیدها به آلکنها.

۱-۲-۱ تبدیل اپوکسیدها به دی‌هالیدهای مجاور

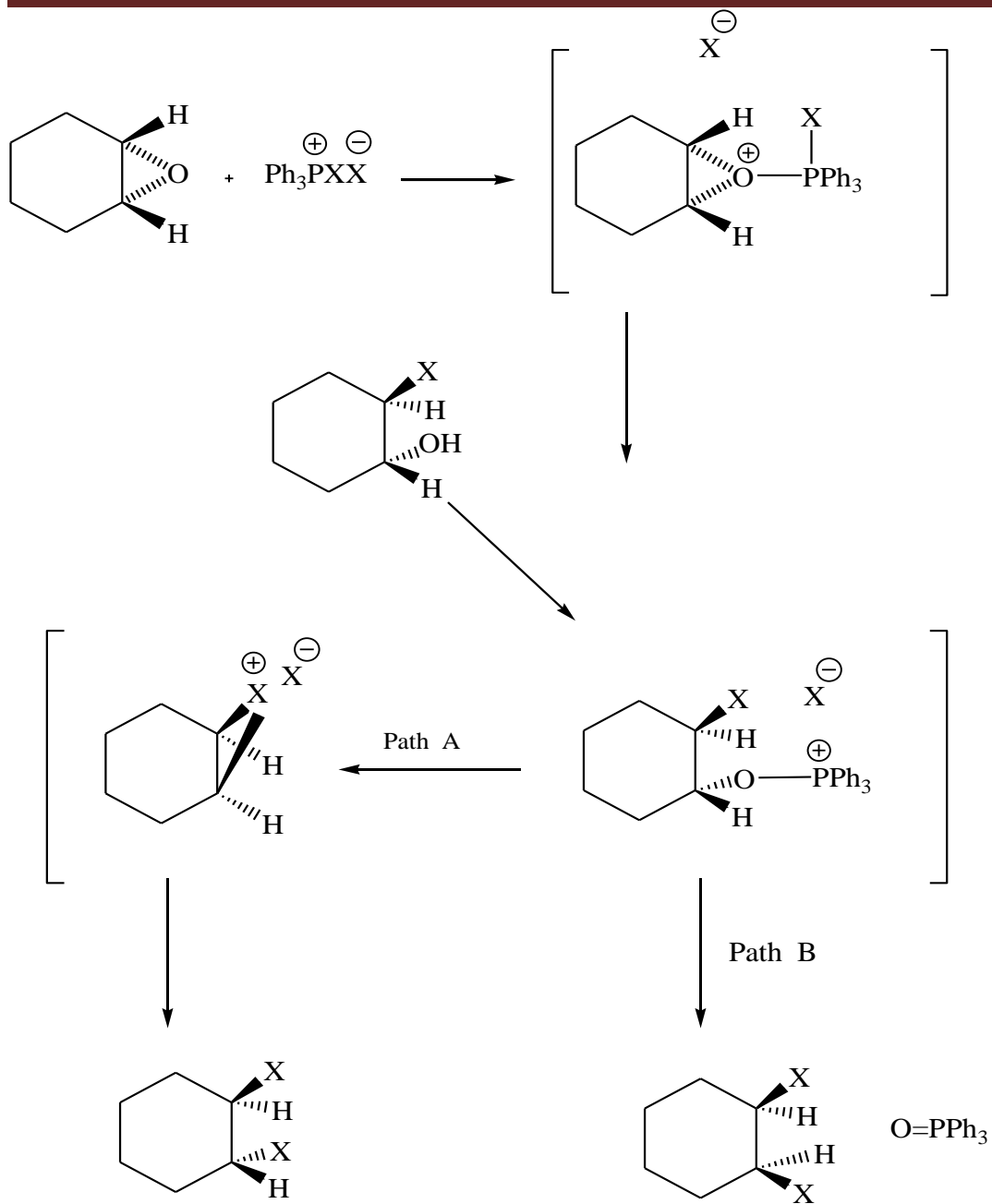
دی‌هالیدهای مجاور از جمله ترکیبات هالوژن دار مهم در شیمی آلی محسوب می‌شوند که اتفاقاً راه‌های محدودی برای سنتز آنها از اپوکسیدها، در منابع شیمی دیده می‌شود که در این بخش این موضوع بررسی می‌شود.

در سال ۱۹۷۱ تاکور^۱ و همکارانش دی‌هالیدهای مجاور را از واکنش ترشیاری فسفین‌دی-برمیدها و دی‌کلریدها (Ph_3PX_2) با اپوکسیدها تولید کردند [۱۱]. این واکنش شامل شکست اولیه پیوند کربن-اکسیژن اپوکسیدی و تولید نمک هالوآلکوکسی فسفونیوم است. هنگامی که این نمک‌ها تحت واکنش بعدی قرار می‌گیرند دی‌هالیدهای مجاور و ترشیاری فسفین‌اکسید را تولید می‌کنند (شکل ۷-۱). دی‌هالید مجاوری که از سیکلوهگزن اکسید به دست می‌آید، مخلوطی از ایزومرهای سیس و ترانس است که ایزومر سیس بر اثر حمله از پشت هالوژن به هر دو کربن اپوکسیدی به وجود می‌آید (شکل ۸-۱).



شکل ۷-۱: واکنش اپوکسیدها با (Ph_3PX_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

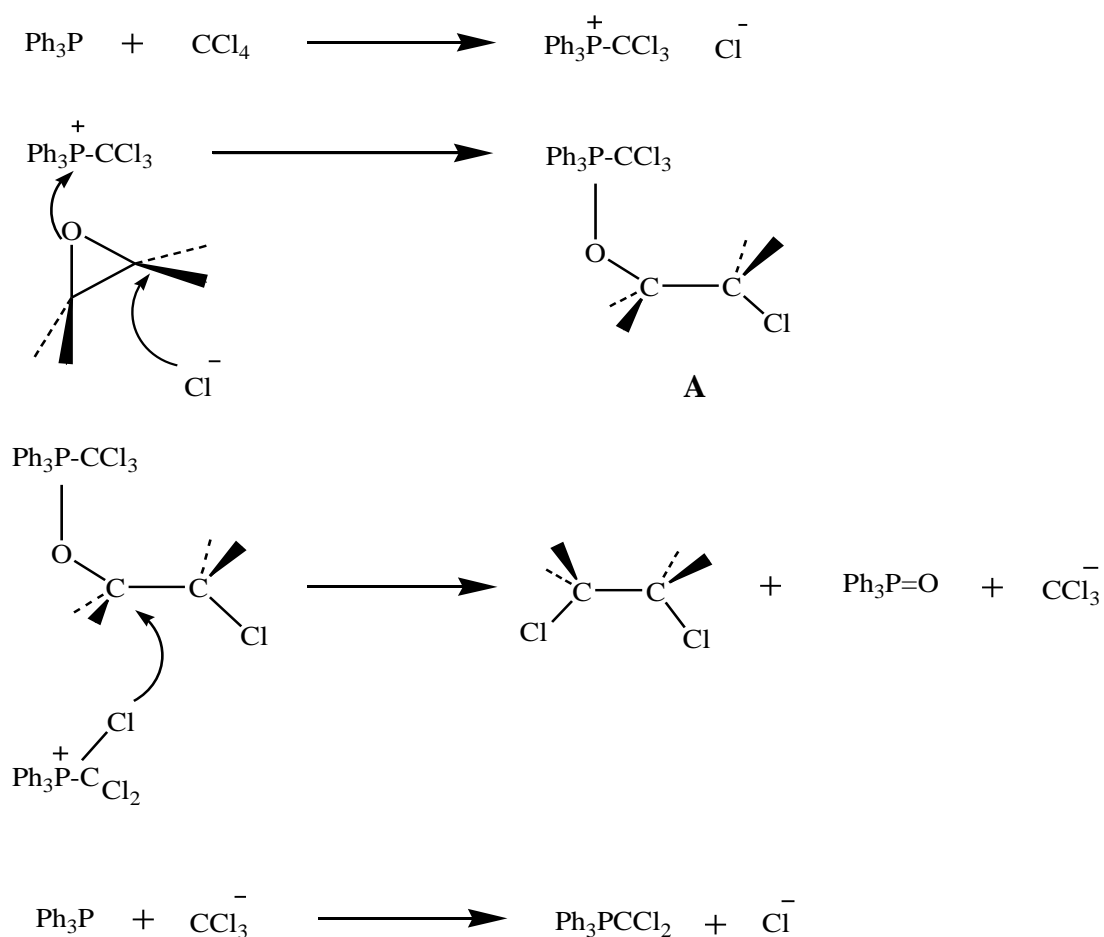
^۱Thakore



شکل ۸-۱: مکانیسم واکنش سیکلوهگزن اکسید با (Ph_3PX_2) و تشکیل مخلوطی از ایزومرهای سیس و

ترانس.

یکسال بعد ایساکس^۱ و همکارانش از تری فنیل فسفین در تتراکلریدکربن به عنوان یک واکنشگر مفید برای تبدیل اپوکسیدها به سیس ۱ و ۲-دی کلروآلکانها استفاده کردند [۱۲]. در این واکنش محصولها بسیار فضا ویژه تر از محصولهای مشابه به دست آمده توسط روشهای دیگر مثل افزایش به اولفینها، می باشد. برمه کردن نیز با استفاده از تترابرمیدکربن انجام می-شود ولی به نظر می رسد که فضا ویژگی کمتری دارد. مکانیسم این واکنش در شکل ۱-۹ شرح داده شده است. حذف β از حدواسط A موجب تولید کلروالفین می شود که در مواردی به عنوان محصول فرعی دیده می شود.



شکل ۱-۹: مکانیسم تبدیل اپوکسیدها به سیس ۱ و ۲-دی کلروآلکانها با استفاده از تری فنیل فسفین در تتراکلریدکربن.

^۱ Isaccs