



دانشگاه تربیت معلم تهران

(خوارزمی)

دانشکده شیمی

پایان نامه

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

مطالعه ۳، ۴- بیس (۴- متیل فنیل) - ۵، ۵- دی متیل - ۴- هیدروکسی - ۲-

سیکلوپنتن - ۱- ان و مشتقات آن

استاد راهنما:

دکتر محمود شریفی مقدم

استاد مشاور:

دکتر کتایون مرجانی

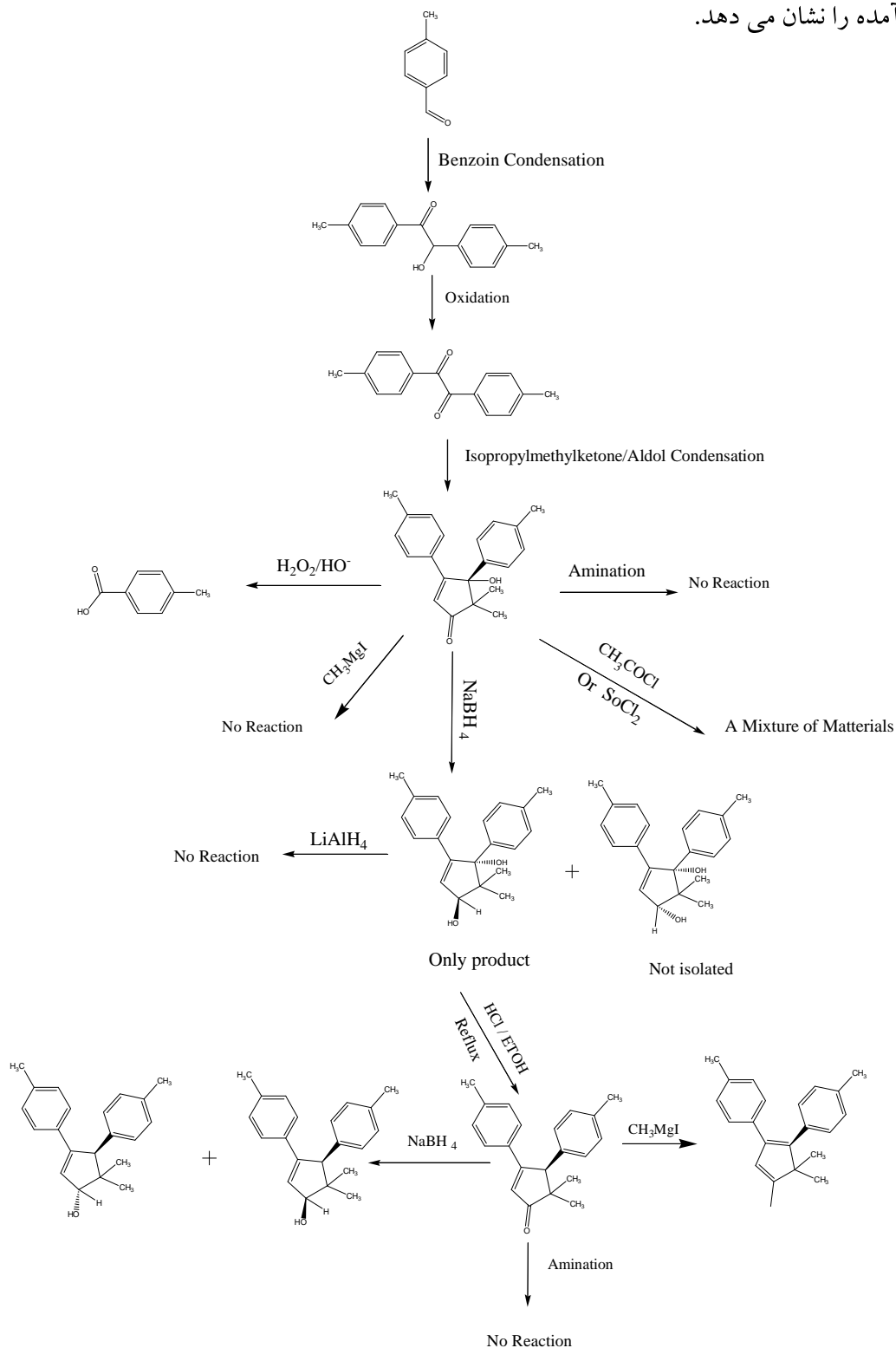
دانشجو:

امید آرازی

خرداد ۸۷

چکیده

۴،۳-بیس (۴-متیل فنیل) -۵،۵-دی متیل -۴-هیدروکسی -۲-سیکلوپنتن-۱-ان در سه مرحله از ۴-متیل بنزالدهید تهیه شد و به عنوان پیش ماده برای تهیه تعدادی از ترکیبات دارای حلقه پنج عضوی به کار گرفته شد. شمای زیر خلاصه ای از واکنش های انجام گرفته و ترکیبات به دست آمده را نشان می دهد.



فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده.....	III
مقدمه.....	۱
فصل اول: سیکلوپنتن-۱-ان ها و واکنش های آن ها	
۱) روش های تهیه سیکلوپنتن- ۱-ان ها.....	۲
۱-۱) واکنش پائوسن- خاند.....	۳
۲-۱) واکنش حلقه زایی نازارو.....	۷
۳-۱) نوآرایی راون استراج.....	۱۰
۴-۱) استراتژی های متفرقه.....	۱۱
۵-۱) تراکم آلدولی.....	۱۲
۶-۱) α-دی اون ها.....	۱۹
۲) واکنش ها.....	۲۴
۱-۲) احیا.....	۲۵
۲-۲) آب گیری از الکل ها.....	۳۱
۳-۲) واکنش گرینارد.....	۳۱
۴-۲) اپوکسیداسیون.....	۳۷
۵-۲) تراکم گروه کربونیل با آمین.....	۴۰
۶-۲) جایگزینی نوکلئوفیلی.....	۴۴
۷-۲) زدودن احیایی با هیدرید دهنده ها.....	۴۷
فصل دوم: بخش تجربی	
مواد و دستگاه های مورد استفاده در انجام واکنش ها.....	۴۹
تراکم بنزوئین پارامتیل بنزآلدئید در حضور یون سیانید.....	۵۰
اکسیداسیون ۴،۴-دی متیل بنزوئین.....	۵۰
تراکم آلدولی ۴،۴-دی متیل بنزیل با ایزوپروپیل متیل کتون در محیط قلیایی.....	۵۱
احیای ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۴-هیدروکسی-۲-سیکلوپنتن-۱-ان به وسیله NaBH_4	۵۲
آب گیری از ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۲-سیکلوپنتن-۱-ان-۴،۱-دیول.....	۵۳
احیای ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۲-سیکلوپنتن-۱-ان به وسیله NaBH_4	۵۴
واکنش گرینارد با ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۲-سیکلوپنتن-۱-ان.....	۵۴
اثر آب اکسیژنه بر ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۴-هیدروکسی-۲-سیکلوپنتن-۱-ان.....	۵۵
واکنش آمین ها با ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۴-هیدروکسی-۲-سیکلوپنتن-۱-ان.....	۵۶
واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۴-هیدروکسی-۲-سیکلوپنتن-۱-ان.....	۵۷

۵۸.....	اثر زدودن احیایی LiAlH_4 بر ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل -۲-سیکلوپنتن-۴،۱-دیول.....
	<i>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری</i>
۵۹.....	بحث و نتیجه گیری.....
	<i>فصل چهارم: داده های طیفی</i>
۷۸.....	داده های طیفی.....
	<i>فصل پنجم: منابع و ماخذ</i>

مقدمه

از سیکلوپنتن-۱-ان‌ها به عنوان قطعات ساختمانی و پیش ماده در سنتز ترکیبات آلی با کاربردهای پزشکی، دارویی و صنعتی استفاده شده است. به عنوان مثال این ترکیبات در تهیه داروهای ضد ویروس [۱]، ضد تومر و ضد دیابت [۲]، بعضی حشره کش ها و باکتری کش ها [۳]، تهیه مواد علامت گذاری کالا های تجاری [۴]، مواد معطر کننده، لوازم آرایشی [۵] و داروهای ضد سرطان [۶] به کار رفته اند.

با مطالعه بیشتر مشخص شد که ۲-سیکلوپنتن-۱-ان جزء موثری در ساختمان پروستاگلندین ها است. پروستاگلندین ها هورمون های تنظیم کننده فرآیند های فیزیولوژیکی هستند و از آنها به عنوان دارو در بیماری هایی مثل زخم معده و کاهش تحریک پذیری (روانپزشکی) استفاده شده است. اخیراً از پروستاگلندین های سیکلوپنتنیک به عنوان بازدارنده تکثیر ویروس HIV-1 استفاده شده است [۷].

امروزه مشخص شده است که ۲-سیکلوپنتن-۱-ان و مشتقات آن به عنوان کند کننده ضریب تکثیر (NF-kB) عمل کرده و در نتیجه دارای فعالیت های ضد التهابی، ضد تکثیری، مهار کننده ایمنی، محافظ سلولی و ضد ویروسی هستند [۸].

همچنین سیکلوپنتادی ان ها که از سیکلوپنتن-۱-ان ها به دست می آیند. به عنوان لیگاند های بالقوه تشکیل دهنده آنیون سیکلوپنتادی انیل، در سنتز فروسن ها به کار رفته اند [۹].

روش های متفاوتی برای تهیه سیکلوپنتن-۱-ان ها وجود دارد. از بین این روش ها، تراکم آلدولی روشی ساده و ارزان به حساب می آید. در این پروژه ۳،۴-بیس (۴-متیل فنیل)-۵،۵-دی متیل-۴-هیدروکسی-۲-سیکلوپنتن-۱-ان طی واکنش تراکم آلدولی ۴،۴-دی متیل بنزیل با ایزوپروپیل متیل کتون سنتز شد. مشتق بنزیل به کار برده شده از ۴-متیل بنز آلدهید، طی واکنش های تراکم بنزوئین و اکسایش بنزوئین دست آمد. مشتق سیکلوپنتن-۱-ان سنتز شده، گروههای عاملی واکنش پذیر متفاوتی دارد که امکان سنتز بسیاری از ترکیب های آلی را فراهم می آورد. این تبدیل ها از طریق واکنش های افزایشی یا حذفی یا تغییر گروه عاملی مورد مطالعه قرار گرفت.

فصل اول

سیکلوپنتن-۱-ان ها

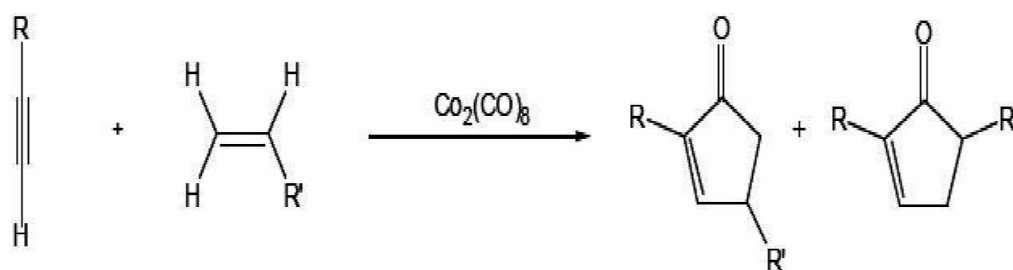
و

واکنش های آن ها

۱- روش های تهیه ۲- سیکلوپنتن - ۱-ان

۱-۱. واکنش پائوسن - خاند^۱

واکنش پائوسن - خاند بطور گسترده به عنوان روشی برای تهیه سیکلوپنتن-۱-ان ها استفاده شده است [۱۰]. در این واکنش آلکین، اولفین و مونوکسید کربن در حضور $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ طی واکنش حلقه زایی [$2+2+1$] سیکلوپنتن-۱-ان ها را بوجود می آورند. پائوسن و خاند اولین بار این واکنش را با جزئیات در سال ۱۹۷۳ گزارش کردند [۱۱]. واکنش پائوسن-خاند با گروههای عاملی وسیعی مثل استر، اتر، تیواترها، آمین ها، آمیدها، سولفونامیدها، نیتریل ها و الکلها که واکنشگرهای جذابی برای سنتز هستند، امکان پذیر می باشد.



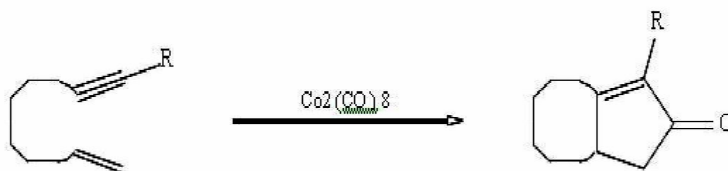
شکل (۱-۱) واکنش پائوسن - خاند

واکنش پائوسن-خاند نشان داده شده با گروههای عاملی وسیعی امکان پذیر است، اما دارای محدودیت هایی نیز می باشد. اگر چه ایده کاتالیستی در گزارش اولیه پائوسن-خاند مطرح شده بود ولی مقدار $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ بطور استوکیومتری بکار رفته بود [۱۱]. علاوه بر این دمای بسیار بالای بکار رفته در واکنش منجر به تجزیه مواد اولیه و محصولات می شود. یکی دیگر از محدودیت ها فضا گزینی بود. اگر چه واکنش نسبت به استخلاف های آلکین انتخابی عمل می کند، ولی برای استخلاف های آلکن فضاگزين نیست.

در این واکنش آلکین های انتهایی نسبت به آلکین های درونی بسیار فعالتر هستند. همچنین آلکن های سه استخلافی غالباً "غیر فعال" می باشند.

¹ . Pauson-Khand

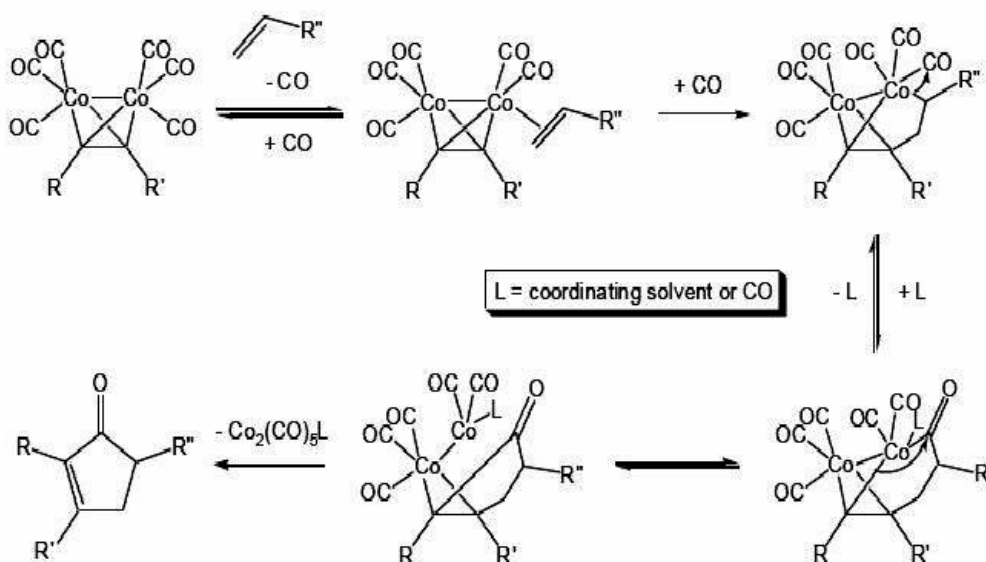
اولین واکنش پائوسن-خاند درون مولکولی در سال ۱۹۸۱ توسط اسکور^۲ معرفی شد [۱۲].



شکل (۲-۱) واکنش پائوسن-خاند درون مولکولی

مکانیسم پیشنهادی

از آنجا که اطلاعات مکانیسمی مستدلی برای واکنش پائوسن-خاند وجود ندارد. بر اساس ناحیه گزینی و شیمی فضایی مشاهده شده برای بسیاری از واکنش ها مکانیسم زیر پیشنهاد شده است [۱۳].



شکل (۳-۱) مکانیسم واکنش پائوسن-خاند

تنها حد واسطی که امکان جداسازی آن فراهم بوده، کمپلکس اولیه پایدار الکین- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ است. فرض می شود که مرحله بعد شامل تفکیک لیگاند CO و اتصال آلکن باشد، با مهاجرت درجی لیگاند CO مجاور کبالت، گروه کربونیل تشکیل و با حذف کاهشی $\text{Co}(\text{CO})_3$ ادامه می یابد. با جدا شدن $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}$ ، محصول سیکلوپنتن-۱-ان به دست می آید. پیشنهاد شده

^۲. Schore

است که مرحله الحاق آلکن، تعیین کننده ناحیه گزینی محصول است. در مورد آلکن نامتقارن، الحاق آلکن دقیقاً از سمت کربنی که دارای استخلاف کوچکتری است صورت می گیرد. بنابراین ناحیه گزینی نسبت به آلکن بطور معمول به آسانی قابل پیش بینی است. برعکس آلکن که کمتر قابل پیش بینی می باشد.

پیشرفت

به منظور مهار دمای زیاد و زمان طولانی واکنش که برای حلقه زایی پائوسن-خاند ضروری است، روشهای زیادی برای بهبود شرایط انجام واکنش ارائه شد. یک پیشرفت واقعی در بهبود واکنش پائوسن-خاند بوسیله اسکریبر^۳ [۱۴] و جونگ^۴ [۱۵] گزارش شد. که هر کدام بطور جداگانه دریافتند که Tertiary amine N- oxides برای بهبود واکنش مفید است. فرض می شود که جدا شدن لیگاند CO یکی از اولین مراحل مکانیسمی است که منجر به اتصال آلکن می شود. برای جدا شدن CO در واکنش گرمایی پائوسن-خاند شرایط سختی لازم بود. اسکریبر دریافت که N-methylmorpholine N-oxide (NMO) برای پیشرفت واکنش پائوسن-خاند در دمای اتاق موثر است و جونگ هر دو مورد NMO و Trimethylamine N-oxide (TMANO) را مورد بررسی قرار داد. بیشتر به نظر می آید که عملکرد N-oxides از طریق کمک به حذف یک لیگاند CO باشد.

استفاده از N-oxides جهت پیشرفت حلقه زایی پائوسن-خاند از زمان این اکتشافات بیشتر شده است که شرایط ملایم تری برای تاثیر گذاری برای انتقال فراهم می کند. موادی مثل سیلیکا [۱۶]، آمین [۱۷]، سولفید [۱۸] و مولکولارسیو [۱۹] نیز برای بهبود پیشرفت واکنش پائوسن-خاند گزارش شده اند، اما Tertiary amine N- oxides کاربرد وسیعتری داشته اند.

پائوسن - خاند کاتالیزوری

مقدار کبالت بکار رفته در واکنش هایی که تا کنون مورد بررسی قرار گرفت به مقدار استوکیومتری بود. مطالعات برای یافتن یک کاتالیست مفید، باعث پیشرفت هایی در سال های اخیر شده است.

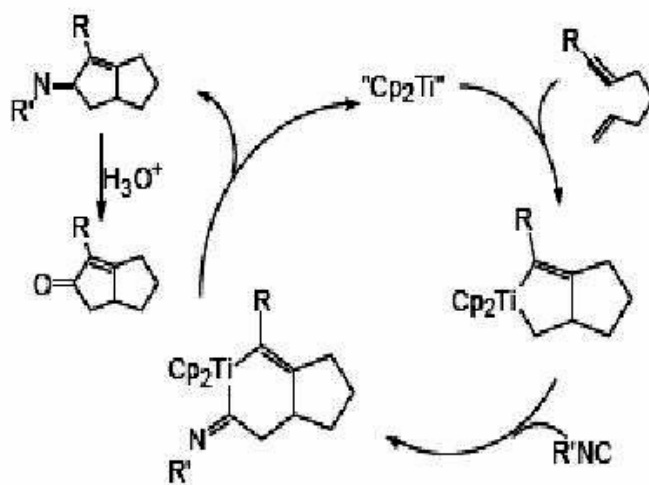
³ . Schreiber

⁴ .Jeong

روتن استرچ واکنش پائوسن-خاند کاتالیزوری (۲۲ mol % / کاتالیزور) را گزارش کرد. اما شرایط واکنش فقط برای اتیلن بهینه سازی شده بود. نوع فوتوشیمی [۲۰] و گرمایی [۲۱] سیستم کاتالیزوری بوسیله لیونگ هاوس^۵ گزارش شد و بعدها توسط کرافت^۶ بهبود یافت [۲۲]. لیونگ هاوس [۲۳] و کرافتس [۲۴] همچنین روش هایی برای تولید کاتالیست $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ با خلوص بالا ارائه کردند که بسیار موثر بوده، تلاش ها برای یافتن یک سیستم کاتالیستی عمومی منجر به گسترش مطالعات بر روی سایر فلزات انتقال دهنده شد.

سایر فلزات انتقال دهنده

فلزات انتقال دهنده متفاوتی برای بهبود واکنش پائوسن-خاند مورد مطالعه قرار گرفت که میزان موفقیت آنها متفاوت بود. یکی از موارد شایان ذکر کاتالیست تیانوسن است. کاتالیست تیانوسن^۷ امکان تشکیل سیکلوپنتن فلزی را در یک واکنش پائوسن-خاند فراهم می کند.



شکل (۴-۱) واکنش پائوسن-خاند کاتالیزوری

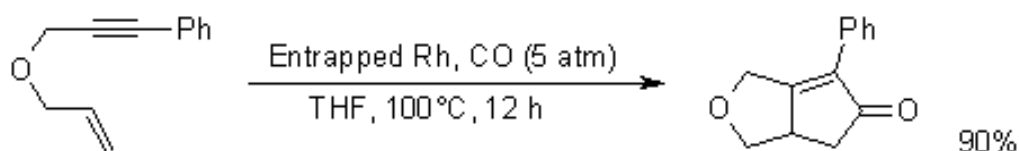
سیکلوپنتن فلزی به وسیله ایزوسیانیید بدام می افتد و با هیدرولیز ایمین به سیکلوپنتن-۱-ان تبدیل می شود. راندمان واکنش هیدرولیز پایین است. یک سیستم جدید استفاده از (۵-۲۰ mol%) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ است که در آن سیکلوپنتن-۱-ان مستقیماً^۷ بدست می آید [۲۵]. باید توجه شود که تمام واکنش هایی که تا به حال در این بخش ذکر شده است ویژه واکنش های درون مولکولی است.

⁵. Livinghouse

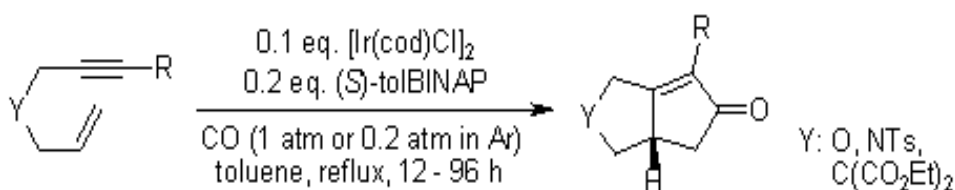
⁶. Krafft

⁷. Tianocence

واکنش های اخیر



شکل (۵-۱) واکنش پائوسن-خانند کاتالیزوری [۲۶].



شکل (۶-۱) واکنش پائوسن-خانند کاتالیزوری [۲۷].

۲-۱. واکنش حلقه زایی نازارو^۸

واکنش حلقه زایی نازارو واکنشی است که دی وینیل کتون را تحت تاثیر یک اسید برونشند مثل سولفوریک اسید یا یک اسید لوئیس مثل کلرید آلومینیوم سیکلوپنتن-۱-ان تبدیل می کند [۲۸].

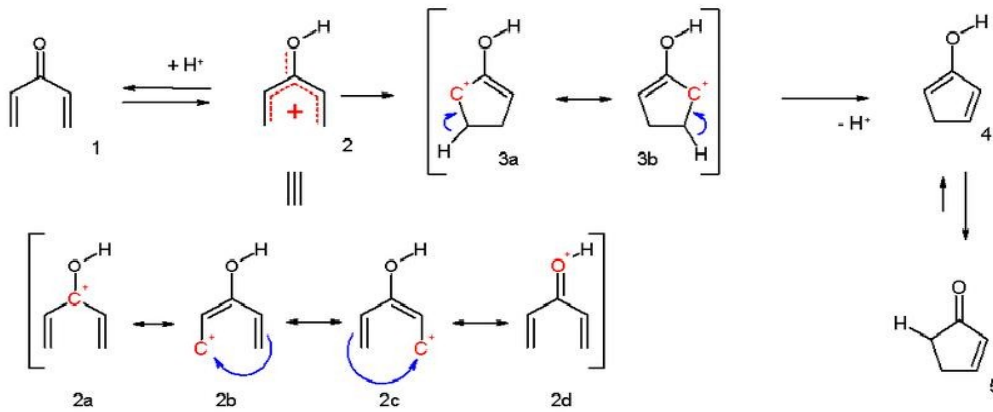


شکل (۷-۱) واکنش حلقه زایی نازارو

این واکنش برای اولین بار توسط نازارو در سال ۱۹۴۹ گزارش شد. حدواسط کلیدی در این واکنش کاتیون هیدروکسی پنتادی انیل است و مرحله کلیدی واکنش، بسته شدن گرمایی حلقه است که بیان کننده ناپایداری سیستم $4n\pi$ می باشد.

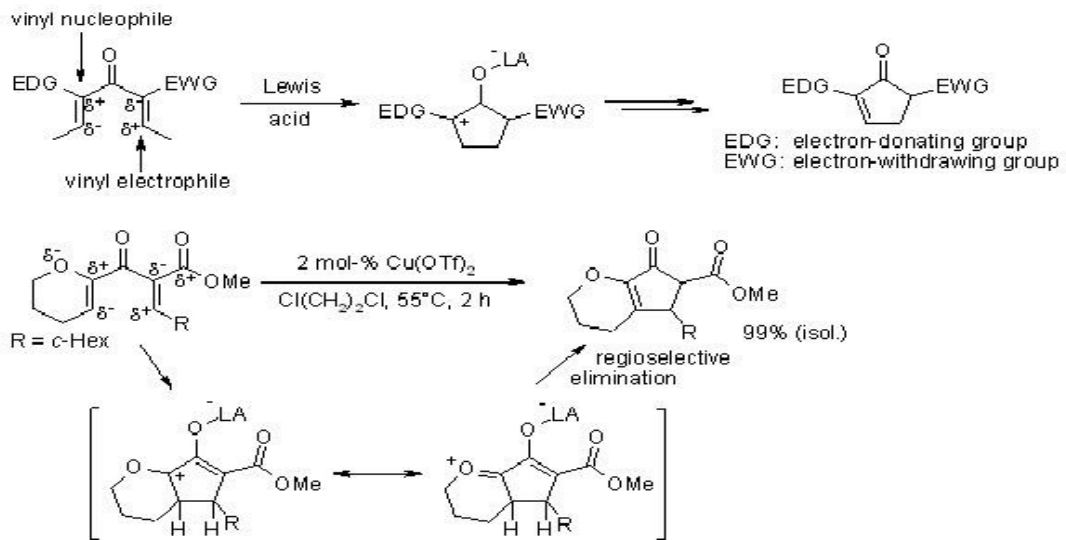
⁸. Nazarov cyclization reaction

مکانیسم واکنش



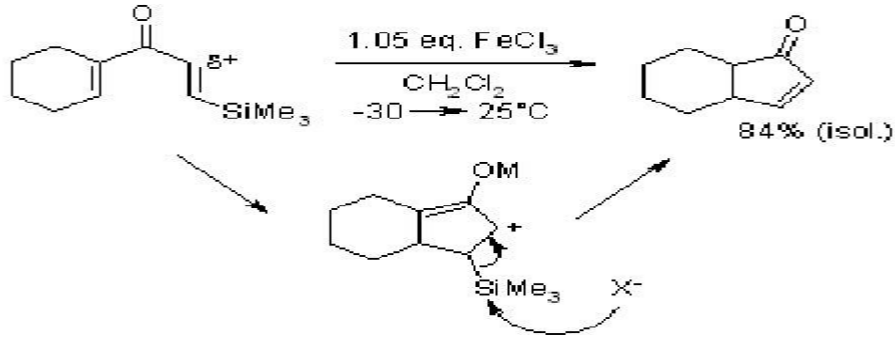
شکل (۸-۱) مکانیسم واکنش حلقه زایی نازارو

دی وینیل کتون (۱) به وسیله یک پروتون دهنده، پروتونه شده و به کاتیون پنتادی انیل (۲) تبدیل می شود که در آن بار مثبت در ۶ موقعیت ممکن غیر مستقر است و چهار مزومر ۲a تا ۲b را امکان پذیر می سازد. حلقه زایی با بسته شدن کاتیون سیکلویپنتیل (۳) ادامه یافته و بعد از واکنش حذفی پروتون دوباره آزاد می شود و انول (۴) به کتون توتومرش تبدیل می شود. استخلاف های الکترون دهنده والکترون کشنده در واکنش نازارو حلقه زایی را تسهیل کرده و ناحیه گزینی را بهبود می بخشند [۲۹].



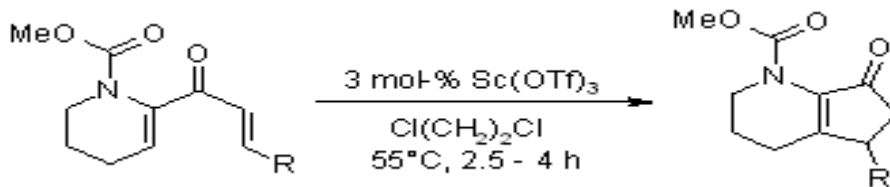
شکل (۹-۱) تسهیل واکنش حلقه زایی نازارو به وسیله استخلاف های الکترون دهنده و کشنده

یک روش دیگر استفاده از سیلیکون ها است، که قادراند کربوکاتیون های β را پایدار نمایند (β -effec). علاوه بر این گروه TMS همانند یک پروتون عمل کرده و بعد از فعالسازی نوکلئوفیلی حذف می گردد [۳۰].

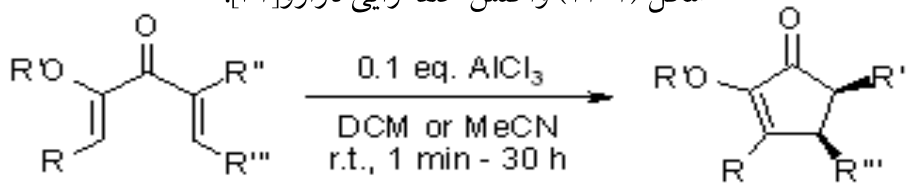


شکل (۱۰-۱) استفاده از سیلیکون در واکنش حلقه زایی نازارو

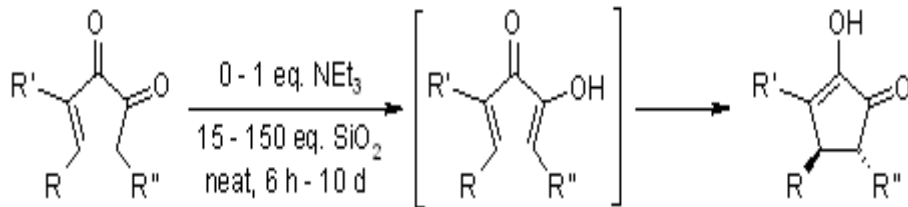
واکنش های اخیر



شکل (۱۱-۱) واکنش حلقه زایی نازارو [۳۱].



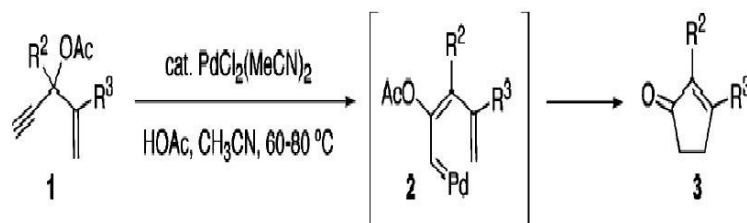
شکل (۱۲-۱) واکنش حلقه زایی نازارو [۳۲].



شکل (۱۳-۱) واکنش حلقه زایی نازارو [۳۳].

۱-۳. نوآرایی راون استراچ^۹

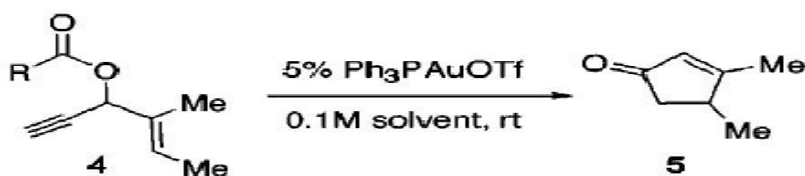
در سال ۱۹۸۴ راون استراچ طی گزارشی اعلام کرد که کمپلکس پالادیوم ایزومریزاسیون 1-Ehynyl-2-propenyl acetates، به سیکلوپنتن-۱-ان را کاتالیز می کند [۳۴].



شکل (۱۴-۱) واکنش نوآرایی راون استراچ

نوآرایی منتج از مهاجرت او ۲ گروه استات، حد واسط (۲) را ایجاد می کند. نوآرایی راون استراچ یک راه موثر برای تهیه ۲-سیکلوپنتن-۱-ان ها است، اما فقط برای تهیه ۲-سیکلوپنتن-۱-ان های غیر کایرال دارای استخلاف در موقعیت ۲ و ۳ بکار می رود.

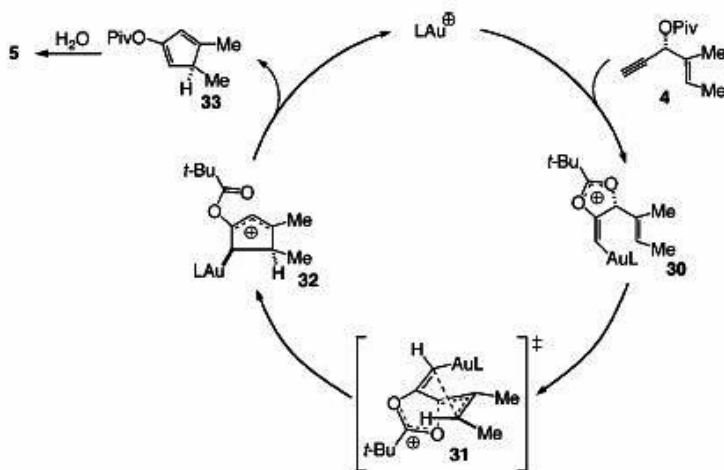
در سال ۲۰۰۵ کمپلکسی از طلا به عنوان کاتالیزور این نوآرایی در 1-Ehynyl-2-propenyl pivaloates استفاده شد [۳۵].



شکل (۱۵-۱) واکنش نوآرایی راون استراچ با استفاده از کمپلکسی از طلا به عنوان کاتالیزور

^۹. Rautenstrauch

مکانیسم پیشنهادی



شکل (۱-۱۶) مکانیسم واکنش نوآرایی راون استراچ

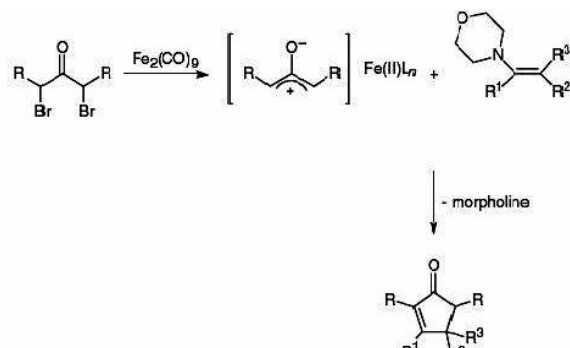
مکانیسم فرضی ارائه شده بر پایه استرئوشیمی مشاهده شده در نوآرایی که کمپلکس طلا آن را کاتالیز کرده استوار است. با کوردینه شدن آلکین به کمپلکس طلا یک افزایش ۲ا درون مولکولی استر به آلکین رخ می دهد و گونه وینیل-طلا (۳۰)، ایجاد می شود. فضا گزینی، در حلقه زایی با کاتالیست طلا را، می توان در حد واسط (۳۱) که نمایشی از یک حلقه زایی درون مولکولی است، مشاهده کرد. در حد واسط (۳۱) گروه ترک کننده در یک موقعیت ارتوگونال نسبت به صفحه اولفین قرار دارد. این حلقه زایی حد واسط کاتیونی (۳۲)، ایجاد می کند که با حذف طلا، دی ان (۳۳)، حاصل می شود. در نهایت سیکلو پنتادی ان (۳۳) هیدرولیز شده و به سیکلوپنتن-۱-ان تبدیل می گردد.

۴-۱. استراتژی های متفرقه

استراتژی [۳+۲]

سیکلوپنتن-۱-ان را می توان از واکنش یک دی برم و کتون نوع دوم و یک انامین در حضور کربونیل آهن تهیه کرد. محصول واکنش یک α, α' دی آلکیل سیکلوپنتن-۱-ان است. در این روش کربونیل آهن کتون را به انولات آهن تبدیل می کند. که با یک آلکن نوکلئوفیل تحت واکنش حلقه زایی قرار گرفته و حلقه پنج عضوی کربوکسیلی بدست می آید. انامین

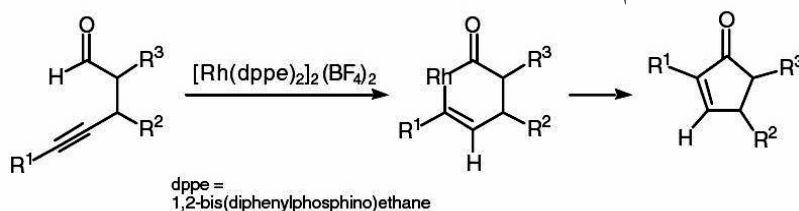
بکار رفته در واکنش ارائه شده ذیل به سرعت تحت حذف مورفولین^{۱۰} قرار گرفته، و سیکلوپنتن-۱-ان در یک مرحله بدست می آید [۳۶].



شکل (۱۷-۱) سنتز سیکلوپنتن-۱-ان با استفاده از استراتژی [۳+۲]

واکنش هیدروآسیله شدن

سیکلوپنتن-۱-ان را می توان از هیدروآسیله شدن درون مولکولی یک سری از ۴-آلکینال ها در حضور کمپلکس رودیم به عنوان کاتالیزور تهیه کرد.



شکل (۱۸-۱) هیدروآسیله شدن درون مولکولی ۴-آلکینال ها در حضور کمپلکس رودیم

در این واکنش هیدرید فلز به صورت ترانس به آلکین اضافه شده و حلقه شش عضوی رودیم متالوسیکلوهگزن تشکیل شده تحت حذف کاهشی قرار گرفته و محصول سیکلوپنتن-۱-ان به دست می آید و کاتالیست رودیم نیز دوباره به تولید می شود [۳۷].

۱-۵. تراکم آلدولی

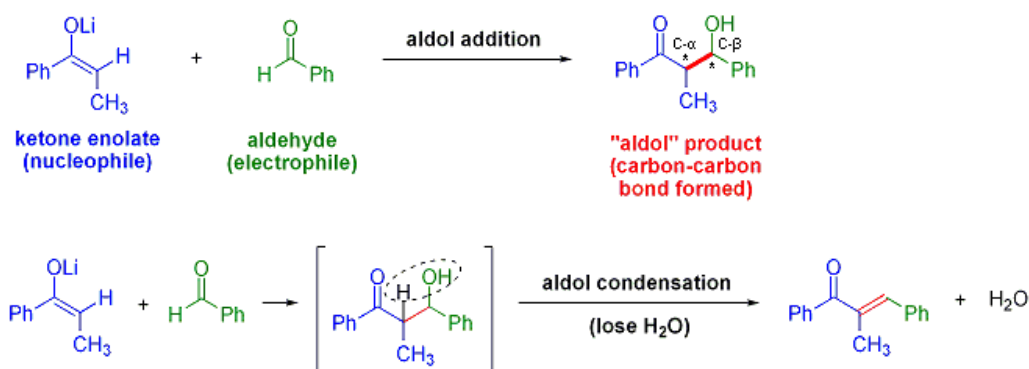
واکنش آلدولی شدن یکی از مهمترین واکنشهای آلی است که برای تشکیل پیوند کربن-کربن استفاده می شود [۳۸].

¹⁰. Morpholine

در این واکنش دو مولکول از یک آلدهید یا یک کتون در مجاورت کاتالیزور اسید یا باز، با یکدیگر ترکیب شده، β -هیدروکسی آلدهید یا β -هیدروکسی کتون را ایجاد می کنند. این واکنش را بطور کلی تراکم آلدولی می گویند.

محصول بدست آمده با از دست دادن یک مولکول آب ممکن است آب گیری شده و به یک آلدهید یا کتون α - β غیر اشباع تبدیل شود. واکنش آلدولی و همچنین مرحله آب گیری برگشت پذیر بوده، بنابراین برای بدست آوردن محصول دلخواه موقعیت تعادل باید بوسیله ایجاد شرایط مناسب جابجا شود.

a typical aldol reaction



شکل (۱-۱۹) واکنش آلدولی شدن و آب گیری از آلدول

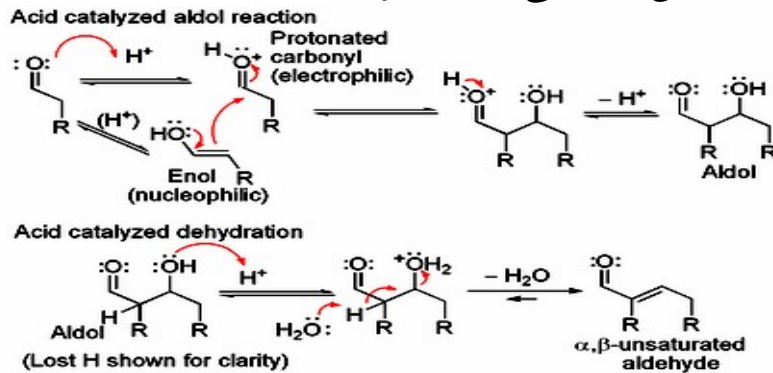
مکانیسم واکنش آلدولی

اگر یک آلدهید یا کتون به یک انول یا انولات تبدیل شود، از طریق کربن α خود به عنوان نوکلئوفیل عمل کرده و قادر خواهد بود به یک ترکیب الکتروفیل (کربونیل یا یک کربونیل پروتون دار شده) حمله کرده، یک آلدول تولید کند. اگر از اسیدها بعنوان کاتالیزور استفاده شود، واکنش بین یک نوکلئوفیل ضعیف (یک انول) و یک الکتروفیل قوی (یک کربونیل پروتونه شده) انجام می شود. در صورتی که اگر از یک کاتالیزور بازی استفاده شود، یک نوکلئوفیل تشکیل می شود که با گروه کربونیل پروتونه نشده واکنش می دهد. مکانیسم واکنش آلدولی نشان دهنده دو ویژگی مهم ترکیبات کربونیل است:

- قدرت اسیدی هیدروژنهای α

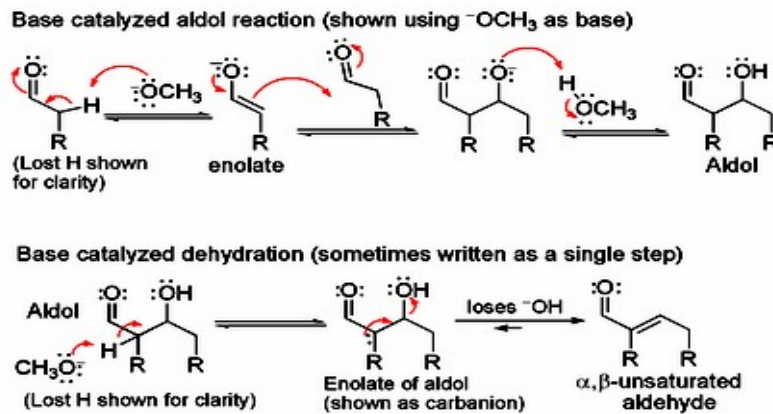
- تمایل گروه های کربونیل برای انجام افزایش نوکلئوفیلی

مکانیسم واکنش آلدولی با کاتالیزور اسیدی



شکل (۲۰-۱) واکنش آلدولی شدن و آب گیری از آلدول با کاتالیزور اسیدی

مکانیسم واکنش آلدولی با کاتالیزور بازی



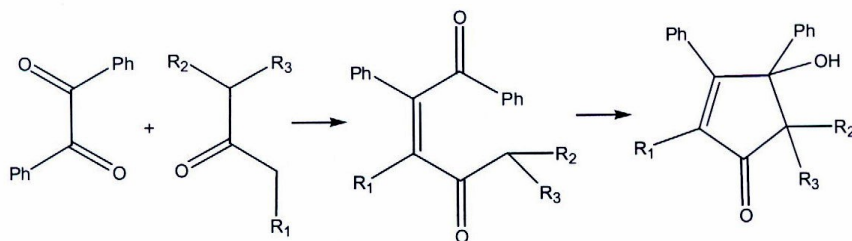
شکل (۲۱-۱) واکنش آلدولی شدن و آب گیری از آلدول با کاتالیزور بازی

آب گیری از محصولات آلدولی

β -هیدروکسی آلدئیدها و β -هیدروکسی کتون های حاصل از تراکم آلدولی راحت آب از دست داده و پیوند دوگانه کربن-کربن تشکیل می دهند. سهولت جهت گیری محصولات آب گیری به پایداری آلکن حاصله بستگی دارد، زیرا پیوند دوگانه کربن-کربن با گروه کربونیل مزدوج می باشد. همچنین آلکنی که پیوند دوگانه کربن-کربن آن با یک حلقه آروماتیک مزدوج است، دارای پایداری خاصی می باشد. در مواردی که حذف آب از محصول آلدولی بتواند چنین آلکن مزدوجی را بوجود آورد، محصول جداسازی شده یک آلدئید یا کتون سیر نشده است. غالب اوقات عمل آب گیری در خلال واکنش تراکمی صورت می گیرد و گروهها برای داشتن کمترین ازدحام فضایی، موقعیت ترانس را انتخاب

می کنند. فرآورده حاصل از واکنش آب گیری در شرایط اسیدی یا بازی، علاوه بر ترکیب آب گیری شده شامل برگشت مولکول حدواسط هیدروکسیل دار به مواد اولیه می باشد [۳۹].

سنتز سیکلوپنتن-۱-ان از طریق واکنش آلدولی بین کتون های آلیفاتیک و انواع مشتقات بنزیل امکان پذیر می باشد. این واکنش برای اولین بار توسط چپ^{۱۱} و همکارانش [۴۰] بررسی شد. در این واکنش محصول اولیه که یک کتون β, α غیر اشباع می باشد تحت تاثیر افزایش درون مولکولی به یک کتون حلقوی که از مشتقات سیکلوپنتن-۱-ان ها است، تبدیل می گردد.



شکل (۱-۲۲) مکانیسم سنتز سیکلوپنتن-۱-ان از طریق واکنش آلدولی

در بررسی مکانیسم این واکنش دو مرحله دیده می شود:

مرحله اول شامل تراکم آلدولی بین مولکولی و آب گیری از محصول می باشد. در مرحله دوم حد واسط طی یک تراکم آلدولی درون مولکولی به سیکلوپنتن-۱-ان تبدیل می گردد.

انواع واکنشهای آلدولی بین مولکولی

الف) واکنش بین دو مولکول آلدهید یکسان، یک واکنش مناسب است. تعادل بیشتر به سمت راست پیش می رود [۴۱]. در این روش بیشتر آلدهیدها به آلدول یا محصول آب گیری آنها تبدیل می شوند و بیشتر کاتالیست های موثر رزین های Ion-exchange بازی هستند، البته آلدهیدها باید هیدروژن α داشته باشند.

ب) واکنش بین دو مولکول کتون مشابه، در این حالت تعادل به سمت چپ پیش می رود. در این واکنش محصول را می توان به وسیله سوکسله جدا سازی کرد و کتونهای غیر متقارن، از سمتی که هیدروژن بیشتری دارند متراکم می شوند [۴۲].

¹¹. Chapp