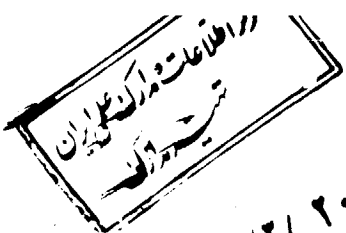




بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



۳۴۸۴۸



۱۳۸۰ / ۳ / ۲۰

۱۳۸۰ / ۳ / ۲۰



دانشگاه تهران

دانشکده علوم

گروه شیمی

۲۴۸۴۸

بیان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی آلی

موضوع

باز شدن هسته دوستی او-دی سیکلوهگزیل او-دی اپوکسیدها

نگارش

011718

ابوالفضل علیانی

استاد راهنما

جناب آقای دکتر محمدرئوف درویش

سال تحصیلی ۸۰-۱۳۷۹

« بسمه تعالی »

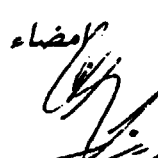
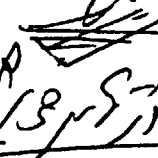
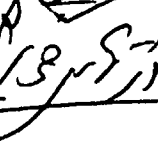
اداره تحصیلات تکمیلی دانشگاه

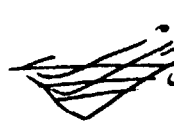
احتراما با اطلاع می‌رساند که جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد آقای ابوالفضل علیانی تحت عنوان: باز شدن هسته دوستی ۱ و ۱- دی سیکلو هگزینیل ۱ و ۱- دی اپوکسیدها

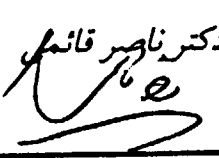
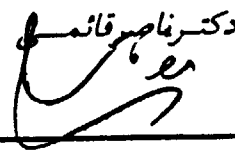

در تاریخ ۷۹/۱۱/۳ در محل دانشکده علوم دانشگاه تهران برگزار گردید.

هیأت داوران براساس کیفیت پایان نامه، استماع دفاعیه و نحوه پاسخ به سئوالات، پایان نامه ایشان را برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی معادل با ۸ واحد بانمره ۱۹۱- بادرجه عالی - مورد تأیید قرار داد.

هیأت داوران

سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی - دانشگاه	امضاء
۱- استاد راهنما :	دکتر محمدرفوف درویش	استاد تهران	
۲- استاد مشاور :	دکتر پرویز رشیدی رنجبر	دانشیار تهران	
۳- استاد مدعو :	دکتر محمدهادی خورگامی	استاد تهران	
۴- استاد مدعو :			

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی گروه: دکتر پرویز رشیدی رنجبر  
دانشیار تهران 

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه	مدیر گروه شیمی	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده
دکتر ناصر قائمی 	دکتر ناصر قائمی 	دکتر رسول انجروی 

تقدیم به

# پدر و مادر

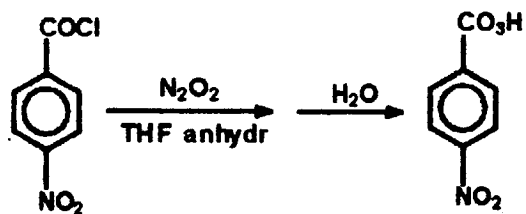
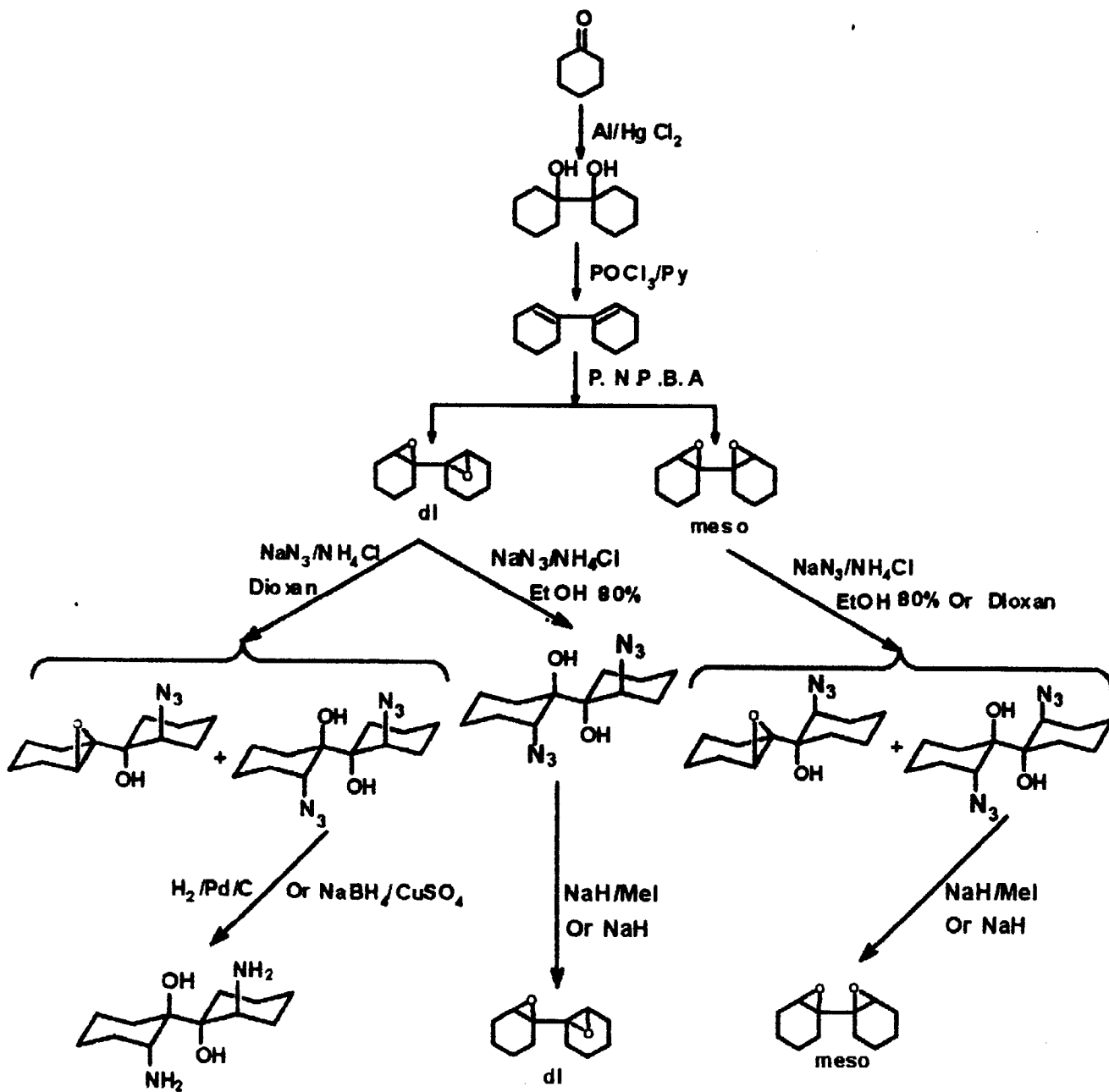
دو ستاره شبهای زندگی

که آفتاب مهرشان هرگز در قلبه

غروب نخواهد کرد.

## چکیده

آزیدوالکل‌ها حدواسط‌های مهمی در سنتز ترکیبات آلی به شمار می‌روند. از احیای آنها می‌توان به آمینوالکل‌ها دست یافت که از اهمیت فوق‌العاده‌ای در شیمی پزشکی برخوردارند. همچنین بعنوان لیگاند در سنتز بی‌تقارن کاربردهای وسیع پیدا کرده‌اند. برای رسیدن به این هدف ابتدا سیکلوهگزانون را در مجاورت  $Al/HgCl_2$  به پیناکول مربوطه (۱) تبدیل کردیم. سپس با استفاده از  $POCl_3/Py$  از پیناکول، دی‌ان (۳) بدست آمد. دی‌ان (۳) با P.N.P.B.A تحت اپوکسیداسیون قرار گرفت و دیاسترنومرهای دی‌اپوکسید dl و meso حاصل شد. این دی‌اپوکسیدها توسط ستون کروماتوگرافی با فاز ثابت سیلیکاژل جدا شدند. دی‌اپوکسید dl در حلال ۸۰٪ اتانول در آب تحت آزیدولیز قرار گرفت و ترکیب ۲ و ۲-دی‌آزید و ۱ و ۱-دی‌سیکلوهگزیل ۱ و ۱-دی‌آل (۶) بدست آمد. ترکیب (۶) یکبار توسط  $H_2/Pd/C$  و بار دیگر توسط  $NaBH_4 \cdot CuSO_4$  احیاء شد و آمینوالکل مربوطه (۸) حاصل شد. ترکیب (۶) با یدومتان در حضور NaH واکنش داده شد در نتیجه دی‌اپوکسید dl بدست آمد. دی‌اپوکسید dl یکبار دیگر در حلال دی‌اکسان آزیدولیز شد و دو محصول پس از کروماتوگرافی با فاز ثابت سیلیکاژل بدست آمد. محصول اول همان ترکیب (۶) و محصول دوم یک ترکیب مونو‌اپوکسیدی (۷) بود. دی‌اپوکسید مزو نیز یکبار در حلال ۸۰٪ اتانول در آب و بار دیگر در حلال دی‌اکسان تحت آزیدولیز قرار گرفت و در هر دو مورد پس از کروماتوگرافی با فاز ثابت سیلیکاژل دو محصول بدست آمد. محصول اول ترکیب ۲ و ۲-دی‌آزید و ۱ و ۱-دی‌سیکلوهگزیل ۱ و ۱-دی‌آل (۱۰) که تحت واکنش با یدومتان در حضور NaH همان دی‌اپوکسید meso را نتیجه داد. محصول دوم نیز یک ترکیب مونو‌اپوکسیدی (۱۱) بود، با این تفاوت که در حلال اتانول مقدار ترکیب (۱۰) بیشتر از ترکیب (۱۱) ولی در حلال دی‌اکسان مقدار ترکیب (۱۱) بیشتر از ترکیب (۱۰) بدست می‌آید.



## به نام او که هر چه از اوست نکوست

سپاس خدای را که لطف او بدرقه راهم شد تا بتوانم یک گام دیگر در جهت پیشرفت علم و دانش بردارم.

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محمدرئوف درویش که دانش و تخصص خود را وقف آموزش و ارتقاء علم شیمی نموده‌اند و با راهنماییهای ارزنده‌شان بنده را در انجام پروژه یاری کردند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر محمدهادی خورگامی و جناب آقای دکتر پرویز رشیدی رنجبر که در کار پایان‌نامه افتخار مشاوره با ایشان را داشتم تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از کلیه اعضای خانواده‌ام، همکاران آزمایشگاهی، دوستان و... که در طول تحصیل مشوق و حامی بنده بودند سپاسگزارم.

ابوالفضل علیانی

بهمن ۱۳۶۹

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه و تئوری
۱	۱-۱- تهیهٔ اپوکسیدها
۲	۱-۱-۱- استفاده از پراسیدهای آلی
۳	۱-۲- استفاده از آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ )
۳	۱-۳- استفاده از هالویدرین
۵	۱-۴- استفاده از پراسید در دمای پایین
۶	۱-۲- واکنشهای انجام شده بر روی حلقه‌های اپوکسیدی
۶	۱-۲-۱- باز شدن حلقه با یک هسته دوست
۷	۲-۲-۱- نوآرایی اپوکسیدها
۷	۲-۳-۱- تهیهٔ آلایل الکل‌ها
۸	۲-۴-۱- احیای اپوکسید و تشکیل الکل
۹	۳-۱- استرئوشیمی واکنش اپوکسیداسیون با پراسید
۹	۴-۱- استرئوشیمی باز شدن حلقه‌های اپوکسیدی
۱۳	۵-۱- استفاده از کاتالیستهای زئولیتی در باز شدن اکسیرانها
۱۵	۶-۱- تهیهٔ دی‌اپوکسیدها
۱۷	۷-۱- کاربرد اپوکسیدها
۱۹	۸-۱- اثر حلال در اپوکسیداسیون با پراسیدها
۲۰	۹-۱- احیای آزیدها و تهیهٔ آمین‌ها
۲۰	۹-۱-۱- مقدمه
۲۱	۹-۲-۱- هیدروژناسیون کاتالیتیکی
۲۲	۹-۳-۱- احیاء با لیتیم آلومینیم هیدرید $LiAlH_4$



صفحه	عنوان
۲۳	۱-۹-۴- احیاء با سدیم بورهیدرید
۲۴	۱-۹-۵- احیاء با تری فنیل فسفین (PPh <sub>3</sub> )
<b>فصل دوم : بحث و نتیجه گیری</b>	
۲۶	۲-۱- تهیه اوآ-دی سیکلوهگزیل اوآ - دی ال (۱)
۲۶	۲-۲- تهیه اوآ - دی سیکلوهگزیل (۲)
۲۶	۲-۳- تهیه پارانیتر و پرینزویک اسید (۳)
۲۸	۲-۴- اپوکسیداسیون اوآ-دی سیکلوهگزیل (۲)
۳۰	۲-۵- باز کردن دی اپوکسید dl توسط سدیم آزید در محلول ۸۰٪ اتانول در آب
۳۲	۲-۶- باز کردن دی اپوکسید dl توسط NaN <sub>3</sub> در حلال دی اکسان
۳۴	۲-۷- احیای ترکیب (۶) با هیدروژناسیون کاتالیتیکی
۳۵	۲-۸- احیاء ترکیب (۶) با سدیم بورهیدرید در حضور سولفات مس (II)
۳۶	۲-۹- واکنش ترکیب (۶) باید و متان در حضور هیدرید سدیم
۳۸	۲-۱۰- باز کردن دی اپوکسید مزو توسط سدیم آزید در محلول ۸۰٪ اتانول در آب
۳۹	۲-۱۰-۱- بررسی وضعیت ساختمانی ترکیب (۱۰)
۴۱	۲-۱۰-۲- بررسی وضعیت ساختمان ترکیب (۱۱)
۴۳	۲-۱۱- باز کردن دی اپوکسید مزو توسط سدیم آزید در حلال دی اکسان
۴۴	۲-۱۲- واکنش ترکیب (۱۰) باید و متان در حضور هیدرید سدیم

فصل اول

---

مقدمه و تئوری

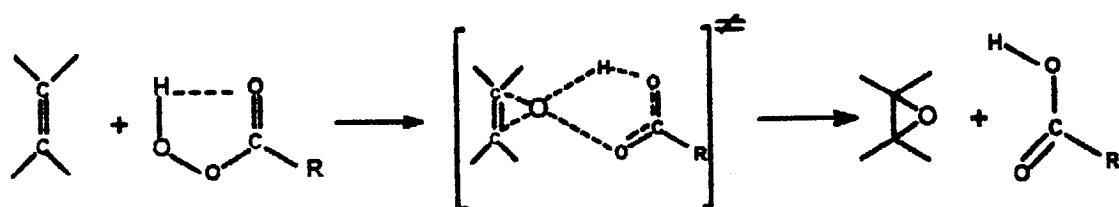
## ۱-۱- تهیهٔ اپوکسیدها

علیرغم تعداد جدیدی از روشهای اکسیداسیون، کاربرد پراکسی اسیدها هنوز هم بعنوان یک روش سنتزی مفید برای اپوکسیداسیون الکنها در مقیاسهای آزمایشگاهی مورد توجه است [۱].

m-کلروپربنزوئیک اسید و پارانیتروپربنزوئیک اسید معرفهای مناسبی برای اپوکسیداسیون می‌باشند اما در حال حاضر پارانیتروپربنزوئیک اسید کمیاب است. نمک منیزیم منوپراکسی فتالیک اسید بعنوان یک جانشین برای آنها توصیه می‌شود [۲]. پتاسیم هیدروژن پراکسی سولفات که در تجارت بنام اکسون معروف است بعنوان یک معرف مناسب می‌تواند در متانول آبی واکنش را پیش ببرد [۳]. پراکسی استیک اسید، پراکسی بنزوئیک اسید، پراکسی تری فلورواستیک اسید، پرفرمیک اسید و هیدروپراکسیدها در حضور یونهای فلزات واسطه نظیر مولیبدن، تنگستن، کروم و وانادیوم برای تبدیل اولفینها به اپوکسیدها با بازده بالا بکار برده می‌شوند که انتخاب هر کدام از آنها به نوع اولفین و شرایط محیط واکنش بستگی دارد.

### ۱-۱-۱- استفاده از پراسیدهای آلی

همانطوریکه می‌دانیم در واکنش اپوکسیداسیون حدواسطهای یونی نداریم. سرعت واکنش به قطبیت حلال خیلی حساس نبوده و افزایش پراسید به آلکن بصورت سین و فضا ویژه خواهد بود. مکانیسم معمول و قابل قبول برای تشکیل اکسیران ایجاد یک حلقه قطبی است که پروتون از طریق یک مکانیسم درون ملکولی به اکسیژن کربونیل انتقال پیدا می‌کند. همزمان با آن اکسیژن پراسید نیز به پیوند  $\pi$  آلکن اضافه می‌شود. اعتقاد بر این است که این روش اکسیداسیون یک عمل همزمانی است. این نظریه در ابتدا توسط بارتلت [۴] ارائه شد که در آن ساختمان حالت گذار (TS) مسطح بوده و این ساختار بنام مکانیسم پروانه (Butterfly) معروف است.



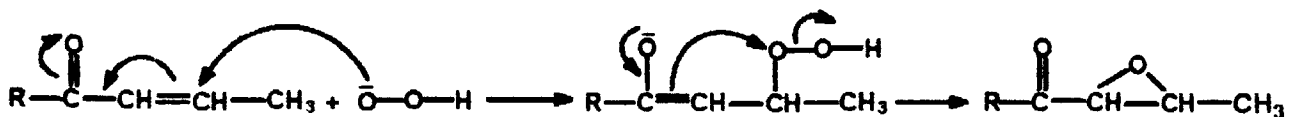
برطبق مطالعات تئوریک پیشنهاد گردید که در این واکنش پیوند  $(C-C)\pi$  بعنوان یک نوکلئوفیل به پیوند  $\delta(O-O)$  در یک مکانیسم  $SN_2$  حمله می‌کند که در نتیجه یک اسید کربوکسیلیک خنثی آزاد می‌شود [۵]. سرعت اپوکسیداسیون نیز با گروههای الکترون دهنده روی آلکن و گروههای الکترون

کشنده روی پراسید افزایش می‌یابد [۶]. این واقعیت نشان می‌دهد که پراکسی اسید بعنوان یک الکتروفیل عمل می‌کند.

باید توجه کرد که اگر پیوند دوگانه در اثر وجود یک عامل الکترون کشنده مثل کربونیل مزدوج شود با پراکسی‌های خیلی قوی نظیر تری‌فلورواستیک اسید اکسیده می‌شود [۷].

### ۱-۱-۲- استفاده از آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ )

آلکن‌هایی که کمبود الکترونی دارند با محلولهای قلیایی هیدروژن پراکسید یا ترسیوبوتیل هیدروپراکسید، اکسیده می‌شوند. مکانیسم افزایش آب اکسیژنه به آلکن بصورت زیر است [۸]:

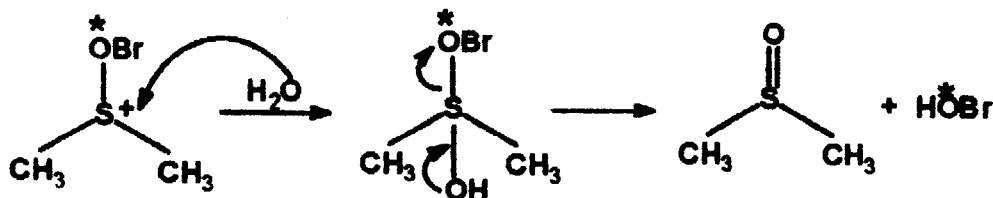


### ۱-۱-۳- استفاده از هالوهیدرین

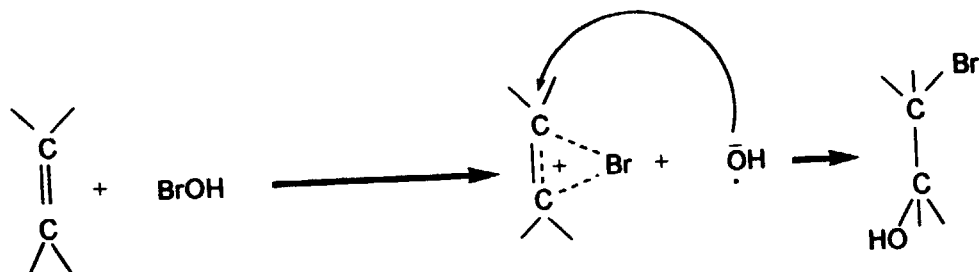
برای ایجاد هالوهیدرین از اولفین می‌توان از واکنش‌گرهای N-کلرو، N-برومو و N-یدو سوکسینیمید استفاده کرد. حلال در این سری از واکنش‌ها از نوع حلالهای قطبی است نظیر دی‌متیل سولفوکسید، آب، الکل و ...

آزمایشها نشان داده است که اکسیژن اولفینی از حلال دی‌متیل سولفوکسید منتقل می‌شود. نقش اثرهای فضایی و الکترونی در افزایش HOBr به اولفین مورد بررسی قرار گرفته است [۹].

اولفین‌هایی که گروههای حجیم دارند همچنین آنهایی که چگالی الکترونی پیوند در آنها به وسیله گروههای الکترون کشنده کاهش یافته است واکنش نمی‌دهند. نحوه تولید شدن HOBr بصورت زیر است:



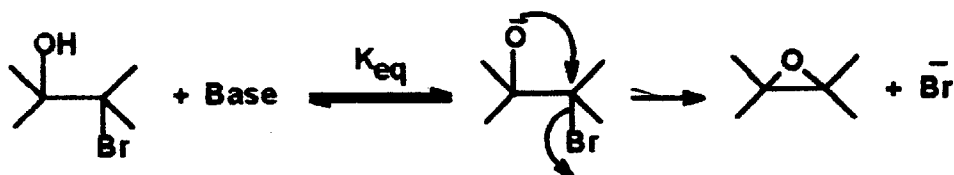
این واکنش صریحاً نشان می‌دهد که اکسیژن HOBr، اکسیژن دی‌متیل سولفوکسید است، نه آب. بررسی‌ها نشان می‌دهند که اگر واکنش در حلال دی‌متیل سولفوکسید بدون آب انجام گیرد فقط محصول دی‌برمید تشکیل خواهد شد. مکانیسم واکنش HOBr با اولفین بصورت زیر است:



محدودیت فضایی باعث می‌شود که فقط ایزومر ترانس به اپوکسید تبدیل شود زیرا موقعیت ویژه برای واکنش SN<sub>2</sub> داخلی تنها در ایزومر ترانس تأمین

می‌شود. بازهای مورد نیاز برای این واکنش علاوه بر سود و پتاس از بازهای حجیم‌تر مثل ترسیوبوتوکسید نیز استفاده می‌شود. استفاده از باز حجیم موقعی است که  $\text{OH}^-$  با اولفین واکنش جانشینی انجام دهد.

عمل هیدروهالوژن زدایی شامل مکانیسم زیر است:



#### ۱-۴- استفاده از پراسید در دمای پایین

با استفاده از کاتالیزور مس در دمای پایین می‌توان اولفینهای با فقر الکترونی را توسط متاکلرو پربنزونیک اسید (M.C.P.B.A) به اکسیران مربوطه با راندمان بالا تبدیل کرد.

بعنوان مثال اگر ترکیب (A) در حضور M.C.P.B.A در دمای ۷۸- درجه سانتیگراد به مدت دو روز هم بخورد هیچ محصولی تولید نمی‌شود اما در حضور کاتالیزور  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  و حلال دی‌کلرومتان در حضور M.C.P.B.A در همان دما به مدت ده ساعت اپوکسید مربوطه با راندمان ۹۲٪ بدست می‌آید [۱۰].