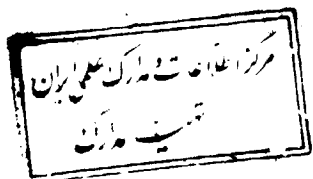


۳۲۷۸۲

مرکز مطالعات و مدارک علمی ایران
تاسیس ۱۳۵۷

بیت‌المقدس



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

۱۳۸۰ / ۱۱ / ۱۰

مطالعه واکنش های حذفی و استخلافی الکل های نوع سوم با تری فنیل فسفین، پلی استریل دی فنیل فسفین، (-)-منتیل دی فنیل فسفین

و تهیه پلی (آمید-ایمید)ها و پلی (استر-ایمید)های فعال نوری جدید حاوی اتصالات L-آلانین و بنزوفنون در محلول و تحت تابش ریز موج

رساله دکتری شیمی آلی-پلیمر

10020

خلیل فقیهی

اساتید راهنما

دکتر شادپور ملک پور / دکتر عبدالحسین دباغ

۱۳۷۹

۳۲۷۸۳



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

رساله دکترای شیمی آلی آقای خلیل فقیهی
تحت عنوان

مطالعه واکنش های حذفی و استخلافی الکل های نوع سوم با تری فنیل فسفین، پلی
استریل دی فنیل فسفین، (-)-منتیل دی فنیل فسفین
وتهبه پلی (آمید-ایمید)ها و پلی (استر-ایمید)های فعال نوری جدید حاوی اتصالات
L-آلانین و بنزوفنون در محلول و تحت تابش ریز موج

در تاریخ ۷۹/۲/۲۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و اصالت و صحت مطالب رساله مورد تأیید
قرار گرفت.

۱- اساتید راهنمای رساله (رئیس هیات داوران)

دکتر شادپور ملک پور

۲- استاد مشاور

دکتر عبدالحسن دباغ محمدالکریم - دانا

دکتر عبدالرضا حاجی پور

۳- اساتید داور

دکتر علی اکبر انتظامی

دکتر مجید میر محمد صادقی

دکتر حمید رضا معماریان

دکتر ایرج محمدپور

دکتر غلامعباس پارسا

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده



کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

با سپاس از خداوند متعال

از راهنمایی های جناب آقای دکتر شادپور ملک پور و
جناب آقای دکتر عبدالحسین دباغ صمیمانه تشکر می نمایم.
همچنین از جناب آقای دکتر عبدالرضا حاجی پور نیز که
سمت مشاورت پایان نامه اینجانب را بعهدہ داشته اند
صمیمانه تشکر می نمایم.

تقدیم به همسر
و دختر عزیزم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست موضوعی.....	یک
چکیده.....	چهار
فصل اول: مقدمه	
۱-۱-مخلوط دوجزئی فسفین های نوع سوم وکربن تتراکلراید.....	۱
۱-۱-۱-مکانیسم واکنش های مخلوط دوجزئی فسفین های نوع سوم وکربن تتراکلراید.....	۱
۱-۲-مخلوط دو جزئی تری فنیل فسفین وکربن تتراکلراید.....	۲
۲-۱-برخی از کاربردهای سنتزی مخلوط دو جزئی تری فنیل فسفین وکربن تتراکلراید.....	۳
۱-۲-۱-واکنش های کلر دار شدن.....	۳
۲-۲-۱-واکنش های آبدگیری.....	۶
۳-۲-۱-واکنش های استری شدن و آمیدی شدن.....	۷
۳-۱-بررسی مکانیسم های ارائه شده در واکنش الکل ها با مخلوط دو جزئی تری فنیل فسفین وکربن تتراکلراید.....	۹
۴-۱-پلیمرهای عامل دار.....	۱۲
۱-۴-۱-مزایا و معایب پلیمرهای عامل دار.....	۱۲
۲-۴-۱-خصوصیات کلی پلیمرهای عامل دار.....	۱۴
۳-۴-۱-کاربردهای پلیمرهای عامل دار.....	۱۵
۴-۴-۱-معرف های پلیمری فسفین دار.....	۱۹
۵-۱-پلی (آمید-ایمید)ها.....	۲۰
۱-۵-۱-پلی آمیدها.....	۲۰
۲-۵-۱-روش های سنتز پلی آمیدها.....	۲۰
۳-۵-۱-پلی ایمیدها.....	۲۲
۴-۵-۱-برخی روش های سنتز پلی ایمیدها.....	۲۳
۵-۵-۱-سنتز و خواص پلی (آمید-ایمید)ها.....	۲۵
۶-۱-کاربرد تابش ریز موج در واکنش پلیمر شدن.....	۲۶
۷-۱-هدف.....	۲۷
فصل دوم: بخش تجربی	
۱-۲-مواد و تجهیزات.....	۲۸
۱-۱-۲-مواد مصرفی.....	۲۸
۲-۱-۲-تجهیزات.....	۲۸
۲-۲-مطالعات ستیکی واثر ایزوتوپی درواکنشهای الکل های نوع سوم با مخلوط تری فنیل فسفین-کربن تتراکلراید.....	۲۹
۱-۲-۲-۱-سنتز ۳،۲،۱-تری فنیل ۲-پریانل.....	۲۹

- ۳۰..... ۲-۲-۲-۲-۱-۲-دی فنیل ۲-پریانل
- ۳۰..... ۳-۲-۲-۳،۳،۳-تری دوتریو-۱-۲-دی فنیل ۲-پریانل
- ۳۱..... ۴-۲-۲-۱-۱-دی فنیل اتانل
- ۳۱..... ۵-۲-۲-۱-۲-دی فنیل اتانل
- ۳۱..... ۶-۲-۲-مطالعه ستیکی واکنش های ۱، ۲-دی فنیل ۲-پریانل با $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ در حلال کرین تراکلراید و استونیتریل
- ۳۱..... ۷-۲-۲-مطالعه ستیکی واکنش های ۱، ۲، ۳-تری فنیل ۲-پریانل با مخلوط $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ در حلال کرین تراکلراید
- ۳۲..... ۸-۲-۲-اندازه گیری اثر ایزوتوبی K_H/K_D در واکنشهای حذفی و استخلافی ۱، ۲-دی فنیل ۲-پریانل با $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ در حلال کرین تراکلراید
- ۳۲..... ۳-۲-واکنشهای حذفی الکل های نوع دوم و سوم با پلی استریل دی فنیل فسفین در کرین تراکلراید
- ۳۲..... ۱-۳-۲-۱-۲-سستر کوپلیمر ۲ درصد عرضی شده استیرن با دی وینیل بنزن
- ۳۳..... ۱-۳-۲-۱-۲-سستر کوپلیمر برم دار ۲ درصد عرضی شده استیرن با دی وینیل بنزن
- ۳۳..... ۲-۳-۲-۳-۲-سستر کوپلیمر فسفین دار ۲ درصد عرضی شده استیرن با دی وینیل بنزن
- ۳۴..... ۳-۲-۴-۳-۲-تعیین مقدار مول های دی فنیل فسفین در یک گرم پلیمر
- ۳۴..... ۳-۲-۵-۳-۲-واکنش پلیمرعاملی فسفین دار با بنزیل الکل
- ۳۴..... ۳-۲-۶-۳-۲-واکنش پلیمرعاملی فسفین دار با ۱-کتانول
- ۳۵..... ۳-۲-۷-۳-۲-واکنش پلیمرعاملی فسفین دار با ۱، ۲-دی فنیل اتانل
- ۳۵..... ۳-۲-۸-۳-۲-واکنش پلیمرعاملی فسفین دار با ۱، ۲-دی فنیل ۲-پریانل در حلال کرین تراکلراید
- ۳۶..... ۳-۲-۹-۳-۲-واکنش پلیمرعاملی فسفین دار با ۱، ۲-دی فنیل ۲-پریانل در حلال استونیتریل
- ۳۶..... ۳-۲-۱۰-۳-۲-واکنش پلیمرعاملی فسفین دار با ۱، ۲، ۳-تری فنیل ۲-پریانل در حلال کرین تراکلراید
- ۳۶..... ۴-۲-۴-۲-مطالعه اثرات غلظت تری فنیل فسفین در واکنش های ۲-کلرو-۱، ۲-دی فنیل پروپان و ۲، ۳-دی فنیل پروپن
- ۳۶..... ۴-۲-۱-۴-۲-۱-۲-سستر ۲-کلرو-۱، ۲-دی فنیل پروپان
- ۳۶..... ۴-۲-۲-۴-۲-۲-سستر ۳، ۲-دی فنیل پروپن
- ۳۶..... ۳-۲-۳-۲-۳-۲-مطالعه ستیکی واکنش های ۲-کلرو-۱، ۲-دی فنیل پروپان با $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ در حلال کرین تراکلراید
- ۳۷..... ۴-۲-۴-۲-۴-۲-مطالعه ستیکی واکنشهای ۲، ۳-دی فنیل پروپن با $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ در حلال کرین تراکلراید
- ۳۷..... ۵-۲-۵-۲-سستر و کاربرد فسفین های فعال نوری در واکنش با الکل ها
- ۳۷..... ۱-۵-۲-۱-۵-۲-سستر بنزیل- β -(N, N)-دی بنزیل آمینو(پروپونات)
- ۳۸..... ۲-۵-۲-۲-۵-۲-سستر β -(N, N)-دی بنزیل آمینو(پروپانل)
- ۳۹..... ۳-۵-۲-۳-۵-۲-سستر β -(N, N)-دی بنزیل آمینو(۱-کلروپروپان)
- ۳۹..... ۴-۵-۲-۴-۵-۲-سعی در سستر β -(N, N)-دی بنزیل آمینو(پروپیل دی فنیل فسفین)
- ۴۰..... ۵-۵-۲-۵-۵-۲-سستر (-) متیل کلراید

- ۴۰-۲-۵-۶-ستتر(-)متیل دی فنیل فسفین.....
- ۴۲-۵-۷-واکش ۲،۱-دی فنیل ۲-پرنائل با (-)متیل دی فنیل فسفین در کرن تراکلراید.....
- ۴۲-۵-۸-واکش ۱،۱-دی فنیل اتائل با (-)متیل دی فنیل فسفین در کرن تراکلراید.....
- ۴۲-۵-۹-واکش بنزیل الکل با (-)متیل دی فنیل فسفین در کرن تراکلراید.....
- ۴۲-۶-۱-ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدید با اتصالات بنزوفنون و L-آلانین.....
- ۴۲-۶-۱-ستتر مونومر ۴، ۴'-کربونیل بیس (فتالویل-L-آلانین).....
- ۴۳-۶-۲-ستتر مونومر ۴، ۴'-کربونیل بیس (فتالویل-L-آلانین) دی اسید کلراید.....
- ۴۴-۶-۳-ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدید ۷۰a-۷۰e.....
- ۴۶-۷-۲-ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری با اتصالات بنزوفنون و L-آلانین از طریق تابش ریز موج.....
- ۴۶-۷-۱-ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری ۷۰a-۷۰g.....
- ۸-۲-ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدید با قطعات تراهایدرو پیریمیدونی و تراهایدرو ۲-تیواکسوپیریمیدینی از طریق تابش ریز موج.....
- ۴۷-۸-۱-ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدید ۷۲a-۷۲f.....
- ۴۸-۲-۹-ستتر پلی(استر-ایمید)های فعال نوری جدید با اتصالات بنزوفنون و L-آلانین از طریق تابش ریز موج.....
- ۴۸-۲-۹-۱-ستتر پلی(استر-ایمید)های فعال نوری جدید ۷۴a-۷۴f.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- مطالعات ستیکی واکنشهای الکل های نوع سوم با تری فنیل فسفین-کرن تراکلراید و تعیین اثرات ایزوتوبی.....
- ۲-۳- واکنشهای حذفی الکل های نوع دوم و سوم با پلی استریل دی فنیل فسفین در کرن تراکلراید.....
- ۳-۳- مطالعه اثرات غلظت تری فنیل فسفین در واکنش های ۲-کلرو-۱-دی فنیل پروپان و ۳،۲-دی فنیل پروپن.....
- ۴-۳- ستتر و کاربرد فسفین های فعال نوری در واکنش با الکل ها.....
- ۵-۳- ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدید با اتصالات بنزوفنون و L-آلانین.....
- ۶-۳- ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری با اتصالات بنزوفنون و L-آلانین از طریق تابش ریز موج.....
- ۷-۳- ستتر پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدید با قطعات تراهایدرو پیریمیدونی و تراهایدرو ۲-تیواکسوپیریمیدینی از طریق تابش ریز موج.....
- ۸-۳- ستتر پلی(استر-ایمید)های فعال نوری جدید با اتصالات بنزوفنون و L-آلانین از طریق تابش ریز موج.....
- ۱۲۳ نتیجه گیری.....
- ۱۲۴ مراجع.....

چکیده

سنټیک واکنش های ۲،۱-دی فنیل ۲-پروپانل و ۳،۲،۱-تری فنیل ۲-پروپانل با مخلوط $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ و در دو حلال کربن تتراکلراید و استونیتریل مطالعه شده است. واکنش ۲،۱-دی فنیل ۲-پروپانل با $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ در حلال غیر قطبی کربن تتراکلراید از طریق مکانیسم حذفی بین مولکولی (E2) و واکنش جایگزینی هسته دوستی بین مولکولی ($\text{S}_{\text{N}}2$) پیش می رود. در صورتیکه در حلال قطبی استونیتریل از طریق واکنش حذفی (E1) و واکنش جایگزینی هسته دوستی ($\text{S}_{\text{N}}1$) انجام می شود. کولیمر پلی استریل دی فنیل فسفین با ۲٪ اتصالات عرضی از طریق سه مرحله واکنش شیمیایی تهیه شده و سپس از رزین متورم شده در کربن تتراکلراید بطور موثری برای تبدیل الکل ها به الکیل کلرایدها و الکن های مربوطه استفاده شده است. نتایج واکنش الکل ها با دو واکنشگر پلی استریل دی فنیل فسفین و تری فنیل فسفین در کربن تتراکلراید مقایسه شد. ۲-کلرو-۲،۱-دی فنیل پروپان تهیه شده و سنټیک واکنش های این ترکیب با نسبت مولی ۱/۷۵ برابر از $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ و در ناحیه دمایی $25-78^\circ\text{C}$ مطالعه شد. واکنشگر (-) -متیل دی فنیل فسفین از طریق دو مرحله واکنش شیمیایی و با استفاده از (-) -متول تهیه گردید و سپس از این واکنشگر برای تهیه الکیل کلراید های فعال نوری از مخلوط راسمیک الکل ها استفاده شده است. هم چنین فعالیت این واکنشگر در واکنش با الکل ها با فعالیت تری فنیل فسفین در کربن تتراکلراید مقایسه شد. مونومر ۴، ۴ - کربونیل بیس (فتالوئیل -L-آلین) دی اسید کلراید با استفاده از ۴، ۴ - کربونیل دی فتالیک انیدرید و L-آلین تهیه شد. از طریق فرایند پلیمر شدن این مونومر با پنج دی آمین آروماتیک در حلال دی متیل استامید و در حضور پیریدین، پلی (آمید-ایمید) های فعال نوری جدید تهیه شد. سپس فرایند پلیمر شدن این مونومر با هفت دی آمین آروماتیک در حضور مقادیر کم ارتو کرزول و تحت تابش ریز موج انجام شد. فرایند پلیمر شدن این مونومر با شش ترکیب هتروسیکلی مختلف حاوی قطعات تتراهایدروپیریمیدونی و تتراهایدرو-۲-تیواکسوپیریمیدینی در حضور مقادیر کم ارتو کرزول و تحت تابش ریز موج انجام شد. فرایند پلیمر شدن مونومر فوق با شش دی اول آروماتیک نیز تحت تابش ریز موج و در حضور مقادیر کم ارتو کرزول انجام شد. پلیمرهای تهیه شده فعالیت نوری داشته و مقاومت گرمایی خوبی از خود نشان دادند. خصوصیات پلیمرها از طریق طیف سنجی IR، آنالیز عنصری، اندازه گیری چرخش نوری و روش های DTG و TGA تعیین شد. فرایند پلیمر شدن تحت تابش ریز موج در زمان کوتاه تر انجام شده و پلیمرهای حاصله و اسکوزینه های ذاتی بیشتری نشان دادند.

فصل اول

مقدمه

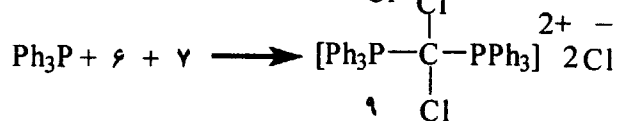
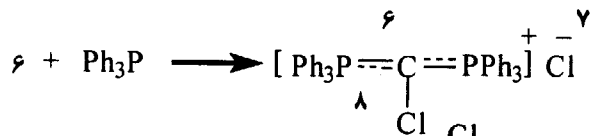
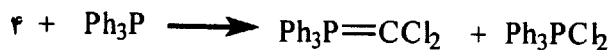
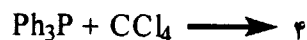
۱-۱-۱- مخلوط دو جزئی فسفین های نوع سوم و کربن تتراکلراید

مخلوط فسفین های نوع سوم و کربن تتراکلراید با فرمول PR_3 (R = الکیل یا آریل) می توانند بطور موثری برای تبدیل الکل ها و تیول ها به الکیل کلرایدها [۱]، اسیدها به استرها و اسیدهای ایدها [۲a,b و ۳]، آمیدها به نیتریل ها [۴]، اکسیم ها به آمیدها [۵]، اترها به اپواکسایدها [۶]، الکل ها به سیانیدها و تیوسیانیدها [۷]، الکل ها به الکن ها [۸]، اسیدها به آمیدها [۹]، بنزوئین ها به بنزیل ها [۱۰] و هم چنین برای تشکیل پیوند کربن-نیتروژن [۱۱] به کار روند. فعالیت این سیستم دو جزئی از طریق تغییر استخلاف ها بروی اتم فسفر و با جایگزینی اتم های هالوژن بروی کربن در کربن تتراکلراید تغییر می کند. بطوریکه ترکیب π -اکتیل فسفین با کربن تتراکلراید به محض مخلوط شدن شدیداً واکنش می دهد [۱۲]، اما تری فنیل فسفین خالص حتی در حضور مقادیر مازاد کربن تتراکلراید به کندی وارد واکنش می شود [۱۳].

۱-۱-۱-۱- مکانیسم واکنش های مخلوط دو جزئی فسفین های نوع سوم و کربن تتراکلراید

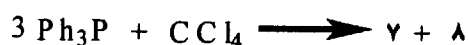
آزمایش های مختلف نشان می دهد که تابش امواج فراه بنفش و افزایش معرف های بدام انداز رادیکالی هیچ تاثیری بروی سرعت واکنش فسفین های نوع سوم و کربن تتراکلراید نمی گذارد [۱۴]. نظر محققین بر این است که بین این دو ترکیب واکنش هایی با مکانیسم یونی انجام می شود. بطوریکه ابتدا از طریق حمله هسته دوستی اتم فسفر در فسفین نوع سوم به اتم کلردر کربن تتراکلراید پیوند کربن-کلر قطبی شده و سپس بطور ناهمگن^۱ شکسته می شود (طرح ۱). مقدار دانسیته بار بروی حدواسط^۱ بستگی به قدرت دهنده گی گروه های متصل به فسفر دارد. بطوریکه با گروه های استخلافی N، N-دی الکیل آمین بخاطر

مسیر دوم



طرح ۳

نهایتاً در واکنش کلی مربوط به مسیر دوم از ترکیب سه مول تری فنیل فسفین با یک مول کربن تتراکلراید دو حدواسط ۷ و ۸ بدست می آیند (طرح ۴).



طرح ۴

با اندازه گیری غلظت یون کلراید بعد از هیدرولیز مخلوط، استیوکیومتری^۱ واکنش تأیید شده است [۱۸]. این احتمال وجود دارد که گونه های دیگر فسفین نوع سوم نیز از طریق این دو مسیر با کربن تتراکلراید وارد واکنش شوند.

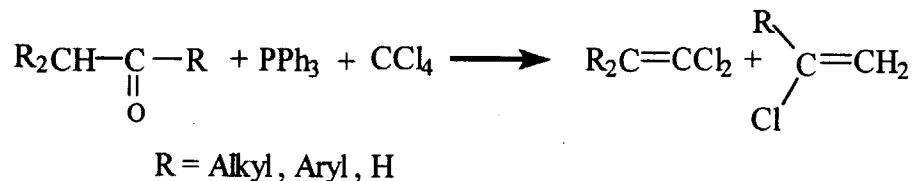
۱-۲-۲- برخی از کاربردهای سنتزی مخلوط دو جزئی تری فنیل فسفین و کربن تتراکلراید

۱-۲-۱- واکنش های کلردار شدن

الف- کلردار شدن الکل ها و تیول ها

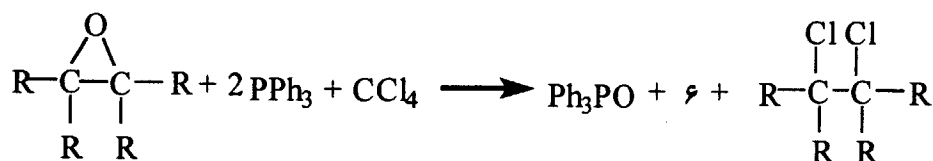
واکنش بین الکل ها و تیول ها با مخلوط دو جزئی فوق بر طبق طرح ۵ صورت می گیرد [۱۹]. ابتدا حدواسط فسفونیوم کلراید ۵ و کلروفرم تشکیل می شود که در مرحله بعد حدواسط فعال ۵ از طریق یک نوآرایی درون مولکولی به فسفین اکساید و یا سولفاید و الکیل کلراید تبدیل می شود. این واکنش بطور ملایمی انجام شده و در مواردی که الکل یا تیول فعال نوری باشند منجر به تشکیل الکیل کلراید فعال نوری همراه با معکوس شدن پیکربندی می شود [۱]. شرایط انجام واکنش بسیار ملایم بوده و با راندمان بالایی انجام می شود. بطوریکه از مخلوط تری فنیل فسفین و کربن تتراکلراید می توان برای تبدیل گروههای عاملی هیدروکسی به کلر در محصولات طبیعی مانند گلیسریدها و کربوهیدرات ها استفاده کرد [۲۰ و ۲۱].

همین واکنش با کتون های قابل انولیزه شدن علاوه بر تشکیل ۱،۱-دی کلروالکن ها، محصول استخلافی انول کلره شده نیز می دهد [۲۳] (طرح ۸).



طرح ۸

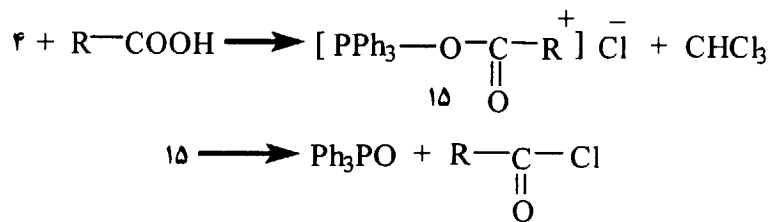
از واکنش اپوآکسایدها با مخلوط تری فنیل فسفین و کربن تتراکلراید محصول استخلافی ۱،۱-دی کلرو آلکانها تشکیل می شود. جالب اینکه از واکنش سیکلوالکن اکسیدها بطور کاملاً فضاویژه، محصول سیس ۲،۱-دی کلرو سیکلوآلکانها تشکیل می شود [۲۴] (طرح ۹).



طرح ۹

ج- کلردار شدن اسیدهای کربوکسیلیک

از طریق واکنش اسیدهای کربوکسیلیک با مخلوط تری فنیل فسفین و کربن تتراکلراید، اسید کلرایدها بدست می آیند [۳]. این روش نسبت به سایر روش های معمول در تبدیل اسیدها به اسید کلرایدها، همانند استفاده از تیونیل کلراید، فسفر پنتا کلراید، اکسالیل کلراید و فسژن امتیازات با ارزشی دارد. از جمله اینکه در محیط خنثی و بطور ملایم انجام شده و برای مواردی که نسبت به اسید حساس هستند بسیار مفید می باشد (طرح ۱۰).



طرح ۱۰

جالب است که بدانیم همین واکنش در سیستم سه جزئی تریس (N,N-دی متیل آمینو) فسفین و کربن تتراکلراید با اسیدهای کربوکسیلیک منجر به تشکیل انیدرید اسیدهای کربوکسیلیک می شود [۲۵].