

۸۷/۱۰/۱۷/۱
۸۷/۱۰/۲۲



۱۰۷۴۵۷



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی (MSc)

عامل دار کردن آلدهیدها

نگار حایری

استاد راهنما:

دکتر فریده پیری

استاد مشاور:

دکتر محمدرضا یافتیان

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۱۳

مهر ۱۳۸۷

۱۰۷۴۵۷



دانشگاه زنجان

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۱۶۸۹۲-۳

تاریخ: ۱۶/۷/۸۷

با تأییدات خداوند متعال و با اسعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم: نگار حایری رشته: شیمی گرایش: آلی

تحت عنوان: عامل دار کردن آلدهیدها

در تاریخ ۸۷/۷/۱۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه: عالی) امتیاز: (۱۱.۶.۵) دفاع مجدد مردود

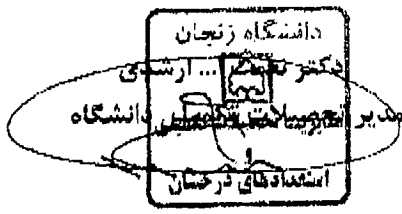
۱- عالی (۱۸-۲۰)

۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶)

۳- خوب (۱۵/۹۹-۱۴)

۴- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر فریده پیری	۱- استاد راهنما
	استاد	دکتر محمدرضا یافتیان	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر نادر نوشیران زاده	۳- استاد ممتحن داخلی
	استادیار	دکتر مرتضی پورهروی	۴- استاد ممتحن خارجی
	مربی	آقای ابراهیم ولی پور	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی



دکتر محمدعلی اسم هاشمی
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشکده علوم
۱۳/۷/۸۷

تقدیم به

مادر م

او که دریایی است و دریا نیز کفایتش نکند

او که با حضورش، بودنم را معنا بخشید

پدر م

او که اسطوره پر صلابت صبر و استواری است

اکنون حاصل این تلاش‌ها قطره‌ای است

تقدیم به دریای وجودشان

باشد که از امروز تا همهٔ فرداهای دور

دعایشان بدرقه‌ی راهم باشد.

تقدیر و تشکر

سپاس یگانه‌ای را که آموختن آموخت تا از آموخته‌هایمان راز آفرینش را فرا بگیریم، سپاس آفریننده‌ی عشق را و سپاس کسانی که آموختن را عشق می‌دانند، سپاس آنان را که روشنای ردای علمشان نردبان ناجی نادانی است. آنان که معلم میثاق مهرند و شکوفاگر شاخه‌های شباب اندیشه.

بر خود لازم می‌دانم تا از سروران ارجمند که در این راه مرا یاری نموده‌اند قدردانی کنم.

ابتدا از استاد ارجمند سرکار خانم دکتر فریده پیری که از اولین لحظات پیمودن این راه تا پایان مرا از راهنمایی هوشمندانه‌ی خویش بهره‌مند ساخته‌اند، صمیمانه تشکر می‌کنم، همچنین از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمدرضا یافتیان که مشاورت پایانامه را عهده‌دار بوده‌اند، قدردانی می‌نمایم.

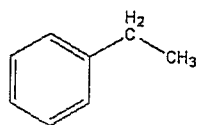
از اساتید محترم جناب آقای دکتر نادر نوشیران‌زاده و دکتر محمدرضا پورهرروی که زحمت مطالعه پایانامه و شرکت در جلسه دفاع را تقبل فرموده‌اند، سپاسگزارم.

از جناب آقای ولی‌پور نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی کمال تشکر را دارم. از خانواده‌ی عزیزم به ویژه پدر و مادرم، که در تمام مدت تحصیل همراه و همدل من بودند، سپاسگزارم.

از تمامی دوستانم که جای جای این پایانامه نشانی از حضور پاک و صمیمی آنهاست بی‌نهایت متشکرم و امیدوارم که همواره موفق و مؤید باشند.

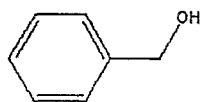
واکنش بنزالدهید و لیتیم دی ایزوپروپیل آمید (LDA) در حلال تتراهیدروفوران در دمای

آزمایشگاه منجر به تشکیل ۷ ترکیب به نام‌های a, b, c, d, e, f, g شد.



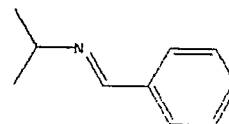
(a)

اتیل بنزن



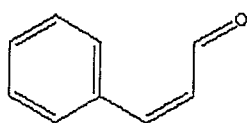
(b)

بنزیل الکل



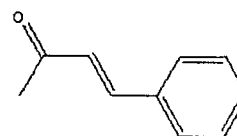
(c)

بنزیلیدن ایزو پروپیل آمین



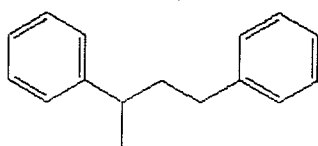
(d)

۳-فنیل ۲-پروپن آل (سینامالدهید)



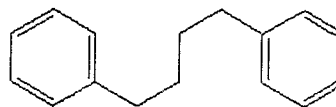
(e)

بنزیلیدن استن



(f)

۳،۱-دی فنیل بوتان

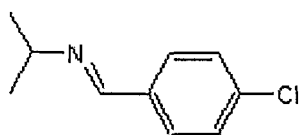


(g)

۴،۱-دی فنیل بوتان

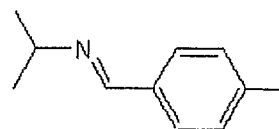
واکنش ۴- کلروبنزالدهید با LDA و ۴- متیل بنزالدهید با لیتیم دی ایزوپروپیل آمید دو محصول

ارجح به ترتیب به نام‌های i و h تولید می‌کند.



i

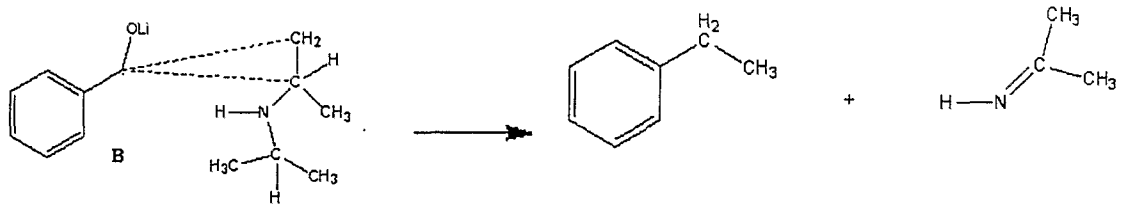
۴-کلروبنزیلیدن ایزو پروپیل آمین



h

۴- متیل بنزیلیدن ایزوپروپیل آمین

با توجه به نوع محصول‌ها می‌توان گفت واکنش از مسیر کاربنی یا رادیکالی انجام می‌شود که منجر به شکسته شدن LDA می‌گردد



ایزوپروپیلیدن آمین

→ a, b, c, d, e, f, g.

فهرست

۱۳۸۷

فصل اول

۱	کاربن
۱	۱-۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱-۱ تشکیل کاربن‌ها
۳	۳-۱-۱ کاربن‌های سه تایی و یک تایی
۵	۴-۱-۱ افزایش به پیوند دوگانه
۷	۵-۱-۱ شیمی فضایی افزایش به پیوند دوگانه
۹	۶-۱-۱ واکنش‌های جای‌گیری
۱۰	کاربن‌های یک تایی
۱۲	کاربن‌های سه تایی
۱۳	کانیزارو
۱۳	۲-۱ واکنش‌های کانیزارو
۱۸	۳-۱ مکانیسم‌های پیشنهادی برای واکنش کانیزارو
فصل دوم / بخش تجربی	
۲۲	۱-۲ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی به کار رفته
۲۲	۲-۲ واکنش بنزالدهید با لیتیم‌دی‌ایزوپروپیل‌آمید (LDA) در حلال تترا- هیدروفوران (THF)
۲۳	۲-۲-۲ بررسی اثر حلال بر روی واکنش‌های بنزالدهید LDA
۲۴	۳-۲ واکنش ۴- کلرو بنزالدهید و لیتیم‌دی‌ایزوپروپیل‌آمید (LDA) در حلال تترا- هیدروفوران (THF)
۲۴	۴-۲ واکنش ۴- متیل بنزالدهید و لیتیم‌دی‌ایزوپروپیل‌آمید (LDA) در حلال تترا- هیدروفوران (THF)
۲۵	فصل سوم / بحث و نتیجه‌گیری
۲۵	۱-۳ مکانیسم‌های پیشنهادی برای محصول‌های تشکیل شده در قسمت (۲-۲)

- ۲۵ ۱-۱-۳ مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل اتیل بنزن در واکنش (۲-۲)
- ۲۷ ۲-۱-۳ مکانیسم پیشنهادی برای تولید ۴،۱- دای فنیل بوتان در واکنش (۲-۲)
- ۲۸ ۳-۱-۳ مکانیسم پیشنهادی برای تولید پروپان-۲،۱- دی ایل دی بنزن در واکنش
(۲-۲)
- ۲۹ ۴-۱-۳ مکانیسم پیشنهادی برای تولید بنزیلیدین استن در واکنش (۲-۲)
- ۳-۱-۵ مکانیسم پیشنهادی برای تولید بنزیلیدین ایزو پروپیل آمین در واکنش (۲-۲)
- ۲۹ (۲) مکانیسم (A)
- ۳-۱-۵ مکانیسم پیشنهادی برای تولید بنزیلیدین ایزو پروپیل آمین در واکنش (۲-۲)
- ۳۰ (۲) مکانیسم (B)
- ۳-۱-۶ مکانیسم پیشنهادی برای تولید سینامالدهید (۳-فنیل پروپیونآلدهید) در
واکنش (۲-۲)
- ۳۳ ۳-۱-۷ مکانیسم پیشنهادی برای تولید ۲-۴- (فرمیل فنیل) بوتیل [بنزالدهید در
واکنش (۲-۲)
- ۲-۳ تفسیر طیف ها
- ۳۵ شکل ۱-۳ طیف GC واکنش (۲-۲)
- ۳۶ ۳-۲-۱ تفسیر طیف GC-MS اتیل بنزن تشکیل شده در قسمت (۲-۲)
- ۳۸ ۳-۲-۲ تفسیر طیف GC-MS بنزیل الکل تشکیل شده در قسمت (۲-۲)
- ۳-۲-۳ تفسیر طیف GC-MS بنزن بیس- ۱ و ۱' (۱ و ۴- بوتان دای ایل) تشکیل شده در
قسمت (۲-۲)
- ۴۰ ۳-۲-۴ تفسیر طیف GC-MS بنزن بیس- ۱ و ۱' (۱-متیل ۲- پروپان دای ایل)
- ۴۲ تشکیل شده در قسمت (۲-۲)

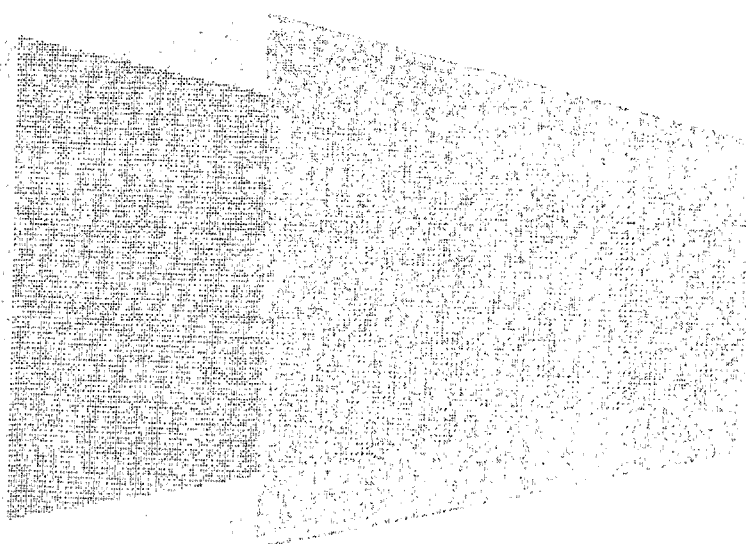
	۵-۲-۳ تفسیر طیف GC-MS ۳- بوتن ۲- ان ۴- فنیل (بنزیلیدن استن) تشکیل شده
۴۴	در قسمت (۲-۲)
۴۶	شکل (۱۲-۳) طیف HPLC واکنش ۲-۲
۴۷	شکل (۱۳-۳) طیف HPLC بنزآلدهید استاندارد
۴۸	شکل (۱۴-۳) طیف HPLC بنزیلیدن استن استاندارد
	۶-۲-۳ تفسیر طیف GC-MS ۲- پروپان آمین N- فنیل متیلن (بنزیلیدن ایزوپروپیل آم
۴۹	تشکیل شده در قسمت (۲-۲)
	۷-۲-۳ تفسیر طیف GC-MS سینامالدهید (۲- پروپن آل ۳- فنیل) تشکیل شده
۵۱	در قسمت (۲-۲)
۵۳	جدول (۱۶-۳) گزارش NMR
۵۷	شکل ۱۹-۳ طیف GC واکنش (۳-۲)
	۸-۲-۳ تفسیر طیف GC-MS ۴- کلروبنزیلیدن ایزوپروپیل آمین تشکیل شده در
۵۸	قسمت (۳-۲)
۶۰	شکل ۲۱-۳ طیف GC واکنش (۴-۲)
	۹-۲-۳ تفسیر طیف GC-MS ۴- متیل بنزیلیدن ایزوپروپیل آمین تشکیل شده در
۶۱	قسمت (۴-۲)
۶۳	مراجع

فصل اول

مقدمه

و

مروری بر آموخته‌های گذشته

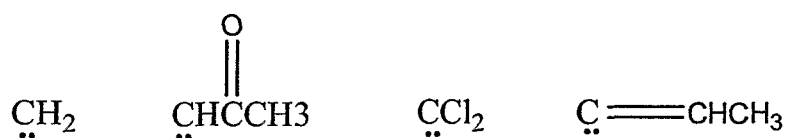


۱۳۸۷

کاربن

۱-۱-۱ مقدمه

کاربن‌ها مولکول‌هایی شامل اتم‌های کربن دو ظرفیتی هستند [۱]. هر کربن دو ظرفیتی حاوی دو الکترون غیراشتراکی است که اغلب هنگام نوشتن ساختار کاربن‌ها نشان داده می‌شوند. با این حال کاربن‌ها مولکول‌های خنثی هستند.

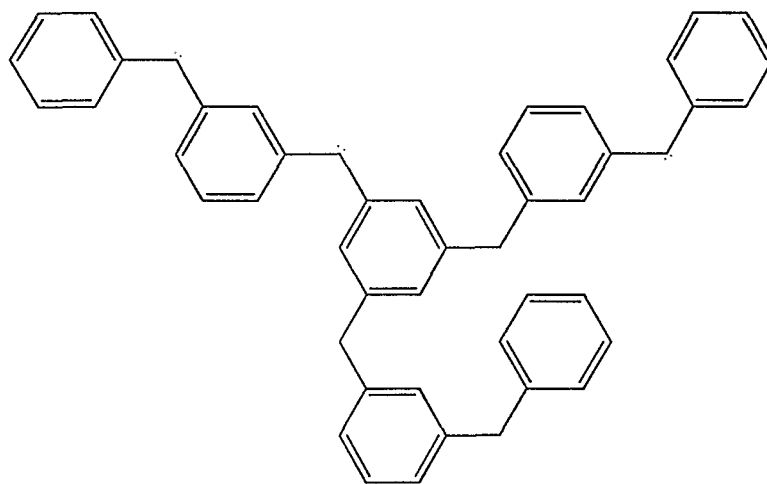


برخی از کاربن‌های نمونه

(شکل ۱-۱)

ممکن است در یک مولکول منفرد چند کربن دو ظرفیتی داشته باشیم. یک مثال افراطی

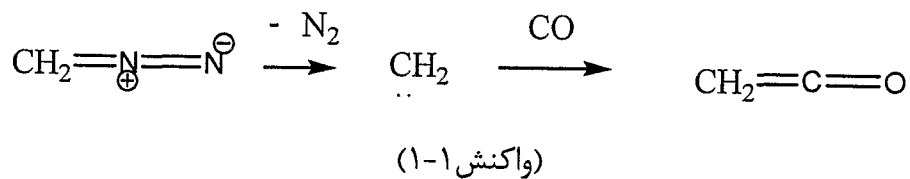
"هگزاکاربن" است (شکل ۲-۱) [۲].



(شکل ۲-۱)

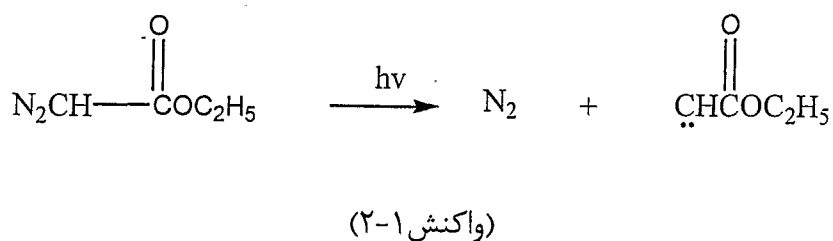
۲-۱-۱ تشکیل کاربن‌ها

کاربن‌ها از طریق گستره وسیعی از واکنش‌ها می‌توانند تشکیل شوند. با این حال در اکثر مطالعات کاربن‌ها یا از ترکیبات آلی دی‌آزو یا به وسیله واکنش‌های α حذفی هالیدهای آلی به دست می‌آیند. شواهد اولیه مبتنی بر تشکیل یک کتون از تجزیه حرارتی دی‌آزومتان در حضور کربن منوکسید به دست آمده که به تشکیل مقادیر کمی از کتون منجر شده است (واکنش ۱-۱) [۳].



حذف نیتروژن از ترکیبات آلی دی‌آزو، در نتیجه تجزیه حرارتی یا فوتونی، به عنوان یکی از

مهم‌ترین روش‌های تشکیل کاربن‌ها مطرح می‌شود (واکنش ۲-۱) [۴].



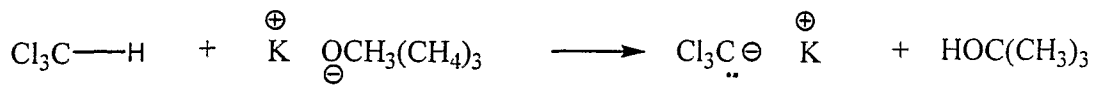
هالو کاربن‌ها معمولاً از طریق واکنش بازهای قوی با پلی هالیدهای آلی تشکیل می‌شود. طبق

(واکنش ۳-۱) ابتدا باز از کربن پلی هالید هیدروژن می‌گیرد سپس کربوآنیون حاصل یون هالید از

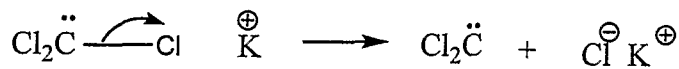
دست می‌دهد و کاربن تشکیل می‌شود (واکنش ۴-۱) [۵].

بیشتر پلی هالیدهای به کار رفته تری هالومتان هستند (به جز تری فلئورومتان) (واکنش ۵-۱)

[۶].



(واکنش ۱-۳)



(واکنش ۱-۴)



(واکنش ۱-۵)

۱-۱-۳ کاربن‌های سه‌تایی و یک‌تایی

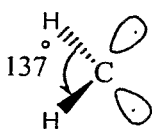
هر کاربن در دو ساختمان الکترونی ممکن به عنوان یک "یک‌تایی" یا "سه‌تایی" می‌تواند موجود باشد. در ساختمان یک‌تایی دو الکترون غیر پیوندی اسپین‌های جفت شده دارند و در یک اربیتال قرار گرفته‌اند و اربیتال دوم خالی مانده است (در واقع کاربن یک‌تایی شبیه واحد کربوکاتیونی و کربوآنیونی روی یک اتم کربن است) در یک ساختار سه‌تایی اسپین دو الکترون غیر پیوندی جفت نشده است و در هر اربیتال یک الکترون قرار گرفته است به این ترتیب کاربن‌های سه‌تایی شبیه دای‌رادیکال‌ها هستند.

طبق قاعده هوند شکل سه‌تایی کاربن‌ها باید از شکل یک‌تایی پایدارتر باشد (اختلاف انرژی بین ساختمان سه‌تایی و یک‌تایی برای یک کاربن به شکاف یک‌تایی و سه‌تایی معروف است). در واقع، انرژی شکل سه متیلن (CH_2) سطح انرژی در حدود ۹ کیلو کالری بر مول از شکل یک‌تایی پایین‌تر است [۷].

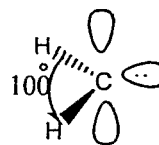
با این حال اکثر استخلاف‌ها، به ویژه استخلاف‌های با جفت الکترون غیرپیوندی، ساختمان‌های یک‌تایی را بیشتر از ساختمان سه‌تایی پایدار می‌کند [۸]. بدین ترتیب، درحالی که اکثر هیدروکربن‌ها در حالت سه‌تایی پایدارترند، شکل‌های یک‌تایی کاربن‌ها با استخلاف‌های الکترون دهنده یا الکترون کشنده معمولاً به طور قابل ملاحظه‌ای از شکل سه‌تایی پایدارترند.

در مطالعه‌های آغازین معلوم شد که واکنش‌های کاربن‌های یک‌تایی با واکنش‌های سه‌تایی که مشابه واکنش‌های رادیکال‌ها هستند، تفاوت دارند [۹،۱۰]. در کاربن‌های یک‌تایی و سه‌تایی، شکاف‌های انرژی نسبتاً کوچک اند، تقاطع بین سیستمی اشکال یک‌تایی و سه‌تایی اغلب از دیگر واکنش‌های سه‌تایی سریع‌ترند، در این موارد واکنش‌ها ممکن است از طریق شکل‌های یک-تایی انجام گیرند، حتی اگر مقادیر کمی از آن شکل‌ها با شکل‌های سه‌تایی در تعادل باشند [۱۱،۱۲].

اشکال سه‌تایی و یک‌تایی کاربن‌ها وضعیت هندسی متفاوت دارند. زاویه پیوندی در کاربن‌های یک‌تایی به زاویه قائمه نزدیک است [۱۳]، به طوری که الکترون‌های غیر پیوندی در اربیتال با خاصیت S قرار می‌گیرند. در مقابل، ساختار کاربن‌های سه‌تایی به آرایش‌های خطی بسیار نزدیک است (شکل ۱-۳) [۱۴،۱۵].



ساختار سه‌تایی [۱۴]



ساختار یک‌تایی [۱۳]

(۳-۱)

مطالعات نشان می‌دهد واکنش‌هایی که کاربن‌ها انجام می‌دهند تا حدی به وضعیت هندسی آنان بستگی دارد.

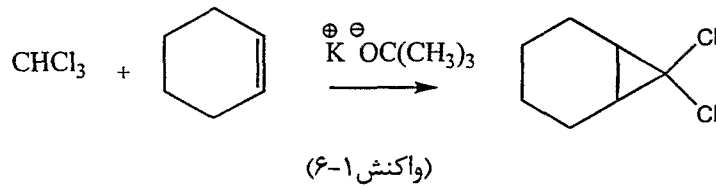
کاربن‌هایی که مجبور به اتخاذ ساختمان‌های نسبتاً خطی‌اند، به صورت سه‌تایی رفتار می‌کنند، در حالیکه کاربن‌هایی که می‌توانند ساختمان خمیده به خود بگیرند ساختار یک‌تایی خواهند داشت [۱۷، ۱۶].

۴-۱ افزایش به پیوند دو گانه

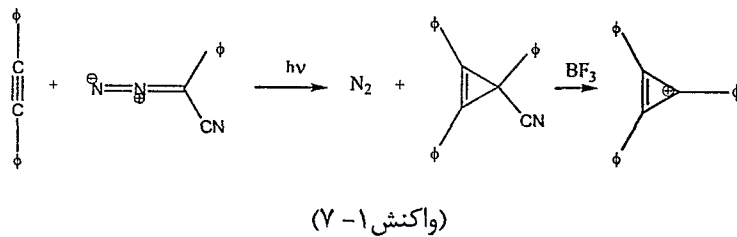
تمایل به شیمی کاربن‌ها تا اندازه زیادی از توضیحات دلبیون ئی دورینگ^۱ و آ.ک.هوفمن^۲ در ۱۹۵۴ ناشی می‌شود که دی‌هالوکاربن‌ها می‌توانند به آلکن‌ها اضافه شوند تا مشتق‌های سیکلو پروپان را با بهره‌های بالا تشکیل دهند (واکنش ۱-۶) [۱۸].

^۱ W. Von E. Doering

^۲ A. K. Hofmann



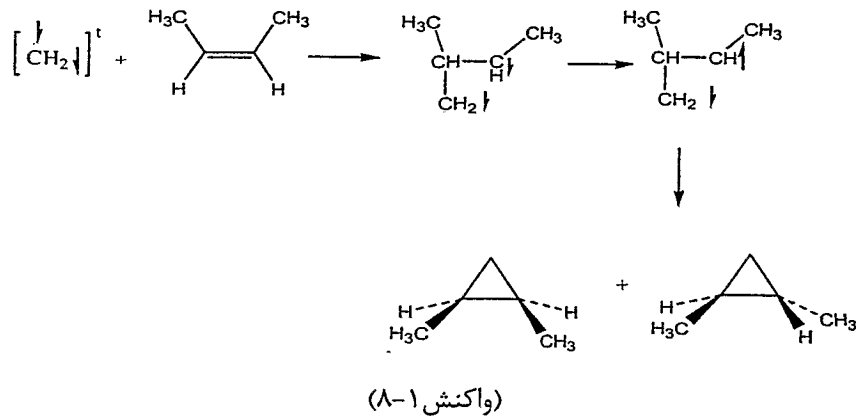
کاربن‌ها در افزایش به پیوندهای سه‌گانه می‌توانند سیکلو پروپن تولید کنند (واکنش ۱-۷) [۱۷].
 کاربن‌های دیگر به طور مشابه می‌تواند به پیوندهای π برای تشکیل حلقه سه‌عضوی اضافه شوند. اگر چه کاربن‌های خیلی فعال مانند CH_2 ممکن است واکنش‌های جانبی زیادی انجام دهند [۲].



افزایش درون مولکولی کاربن‌ها به پیوند دوگانه روش بسیار مفیدی برای سنتز مولکول‌های چند حلقوی است طوری که سنتز آن‌ها با روش‌های دیگر کاملاً دشوار خواهد بود [۲۰، ۲۱].

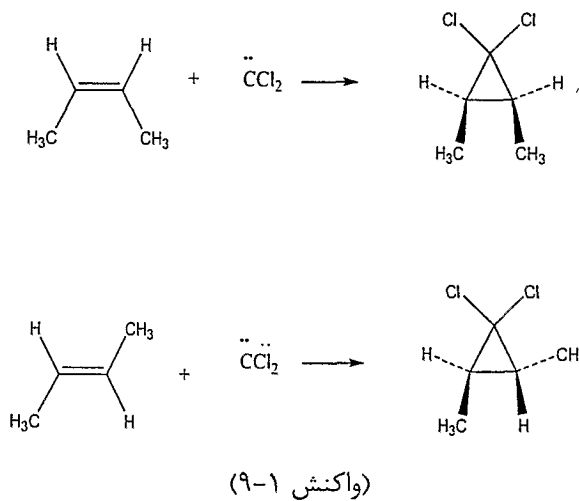
۱-۱-۵ شیمی فضایی افزایش به پیوند دوگانه

کاربن‌های سه‌تایی به پیوندهای دوگانه اضافه می‌شوند تا دی‌رادیکال‌های سه‌تایی ایجاد کنند (واکنش ۱-۸).



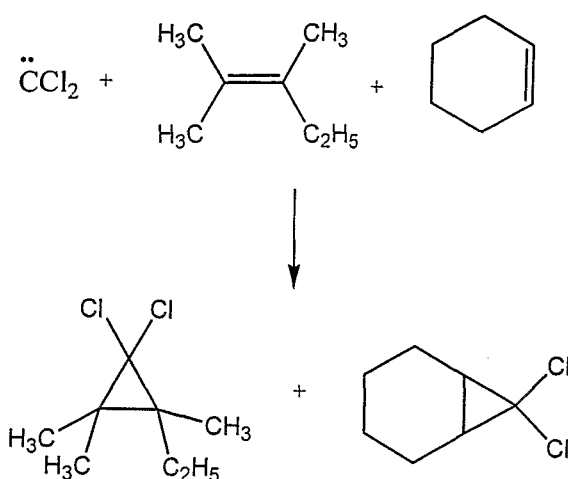
از آنجا که معمولا چرخش حول پیوندهای یگانه در دی رادیکالهای سه‌تایی سریع‌تر از تقاطع بین سیستمی است، افزایش دی‌رادیکال‌های سه‌تایی به آلکن‌ها با نظم فضایی ویژه همراه نیست [۲۲،۲۳،۲۴].

بر خلاف کاربن‌های سه‌تایی کاربن‌های یک‌تایی معمولا فضا ویژه به آلکن‌ها اضافه شده، سیکلو پروپان‌هایی تشکیل می‌دهند که در آن وضعیت هندسی آلکن محفوظ باقی می‌ماند (واکنش ۹-۱) [۲۵].



اکثر کاربن‌های سه تایی به آلکن‌هایی با گروه‌های الکترون دهنده اضافه می‌شوند تا آن‌هایی که استخلاف الکترون کشنده دارند. کاربن‌های استخلاف شده با هالوژن‌ها یا دیگر گروه‌های الکترون کشنده بیشترین اولویت را برای واکنش با پیوندهای دو گانه غنی از الکترون نشان می‌دهند (واکنش ۱-۱۰).

با این حال، حتی متیلن با پیوندهای دو گانه غنی از الکترون سریع‌تر واکنش می‌دهد تا پیوندهای دو گانه فقیر از الکترون [۲۶، ۲۷].



نسبت محصولات : ۱ : ۲۳

(واکنش ۱-۱۰)

اکثر کاربن‌ها طبق مطالعات تئوری به پیوندهای دو گانه غنی از الکترون افزوده می‌شوند. در تشکیل سیکلو پروپان پیوند π یک الکن، ابتدا با یک لوپ اربیتال p خالی کاربن بر هم کنش می‌کند [۲۸]. بعد از عبور از حالت گذار جفت الکترون غیر اشتراکی روی کربن کربونیک اصلی می‌تواند در تشکیل حلقه سیکلو پروپان سهیم شود. افزایش یک کاربن به پیوند دو گانه در دو مرحله انجام می‌گیرد. مرحله اول، مرحله الکترون دوستی و متعاقب آن مرحله هسته دوستی است (واکنش ۱-۱۱) [۲۹].