

١٧٥١٢

دانشگاه شهید بهشتی
دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

- ۱- بررسی سینتیکی و تعیین چگونگی تأثیر استخلاف بر
سرعت توتومریزاسیون نیتروزو به اکسیم در حلال استون
- ۲- اکسایش و محافظت زدایی انتخابی سیلیل اترها به وسیله
سیستم اکسنده (سدیم برومات - آمونیم کلراید)

استاد راهنما:

دکتر احمد شعبانی

استاد مشاور:

دکتر عیسی یآوری

پژوهش و نگارش:

علیرضا کریمی

تابستان ۱۳۷۹

۹۲۸۳

۳۱۵۸۱

تاریخ
شماره
پوست

صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تائیدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه

کارشناسی ارشد آقای علیرضا کریمی رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان :

۱- بررسی سینتیکی و تعیین چگونگی تاثیر استخلاف بر سرعت توتومریزاسیون نیتروزو به اکسیم در حلال استون .

۲- اکسایش و محافظت زدایی انتخابی سبیل اترها بوسیله سیستم اکسنده سدیم برمات - آمونیم کلرید .

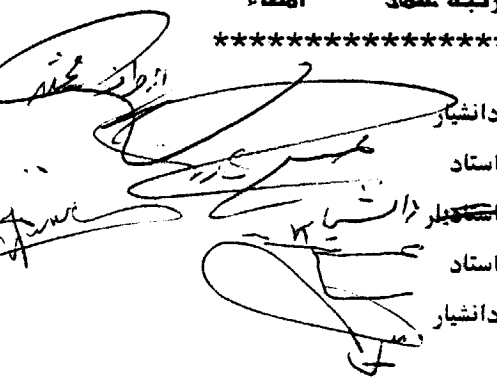
که در تاریخ ۶/۲۷/۷۹ با حضور هیات محترم داوران در دانشگاه شهید بهشتی برگزار گردید به شرح

زیر است ./ب

قبول (با درجه : عالی امتیاز : ۱۹/۴) دفاع مجدد مردود

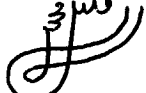
- ۱- عالی (۱۸-۲۰)
- ۲- بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹)
- ۳- خوب (۱۴-۱۵/۹۹)
- ۴- قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)
- ۵- غیر قابل قبول (کمتر از ۱۲)

عضو هیات داوران نام و نام خانوادگی رتبه علمی امضاء



- ۱- استاد راهنما دکتر احمد شعبانی
- ۲- استاد مشاور دکتر عیسی یآوری
- ۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی دکتر فرزاد دیبیمی
- ۴- استاد ممتحن دکتر جواد عزیزبان
- ۵- استاد ممتحن دکتر محمد رضا سعیدی

محمد مهدی طهرانچی



معاون تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم که سرمایه عمرشان را پشتوانه و سایه مهرشان را کاشانه من نموده‌اند.

تقدیم به:

عموهای بزرگوارم، بخصوص روح پاک عموی مرحومم که راهنمایی‌هایشان همواره چراغ راه زندگی من بوده است.

تقدیم به:

برادران و خواهران گرامیم که همیشه مشوق من بوده و هستند.

منت خدای را عزّ و جلّ که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت.

سپاس بیکران خداوند را که به من توفیق عطا کرد و مرا در این مسیر یاری نمود که سپاس فقط شایسته اوست، ولی قدردانی از خلق او لازمه سپاس است. در اینجا لازم می‌دانم از جناب آقای دکتر احمد شعبانی که استاد راهنمای اینجانب بودند و زحمات زیادی را در این رابطه متحمل گشتند بسیار قدردانی و تشکر کنم و موفقیت روزافزون ایشان را از خداوند منان خواهانم.

از جناب آقای دکتر یاوری که استاد مشاور اینجانب بودند و مرا از ارشادات خود محروم ننمودند بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر فخاری نیز بسیار سپاسگزارم که مسئولیت جلسه دفاع اینجانب را در غیاب دکتر شعبانی بر عهده گرفتند.

از جناب آقای بیژن‌زاده که همکاری صمیمانه‌ای را در کارهای مربوط به طیف‌گیری با اینجانب داشتند تشکر می‌کنم.

از جناب آقای دکتر جدیدی که در جهت تسهیل کارهای دفاع پایان‌نامه اینجانب زحمت کشیدند متشکرم.

در پایان قدردان زحمات دوستانی هستم که همواره از راهنمایی‌ها و مساعدت‌هایشان استفاده کرده‌ام، از جمله آقایان: حمید رضا صفایی، فرزاد بهادران، ایوب بازگیر، محمدباقر تیموری، علیرضا علمشاهی، علیرضا یزدی، کورش پرویس، سید علی اکبر میرمصطفی، هادی نوروزی، سید حسام‌الدین ساجدی و ...

چکیده

(۱) بررسی سینتیکی و تعیین چگونگی تأثیر استخلاف بر سرعت توتومریزاسیون نیتروزو به فرم اکسیم آن در حلال استون

در این تحقیق به بررسی چگونگی تأثیر استخلاف بر سرعت توتومریزاسیون مشتقات استخلاف شده ۱- نیترو- ۲- نیتروزو- ۲- فنیل اتان به فرم اکسیم آنها در حلال استون پرداخته شده است. میزان پیشرفت واکنش که به وسیله $^1\text{H-NMR}$ دنبال می‌گردد ثابت‌های سرعت این تبدیلات را برای مشتقات استخلاف شده مختلف در دماهای متفاوت در اختیار قرار می‌دهد.

با استفاده از k های به دست آمده علاوه بر اینکه پارامترهای سینتیکی از جمله E_a ، ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger و ΔG^\ddagger قابل محاسبه می‌باشند، رسم نمودارهای معادله هامت نیز امکان‌پذیر خواهد بود. لذا شناختی از ساختار حالت گذار و نیز امکان قضاوتی در رابطه با مکانیسم این واکنش می‌تواند با توجه به پارامترهای سینتیکی و نیز میزان ρ به دست آمده (که حساسیت واکنش را به تأثیر استخلاف نشان می‌دهد) فراهم گردد. ما با توجه به نتایج به دست آمده ساختار گذار حلقوی را پیشنهاد کرده‌ایم.

(۲) اکسایش و محافظت‌زدایی انتخابی سیلیل اترها به وسیله معرف $\text{NaBrO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

تبدیل الکل‌ها به سیلیل اترهای مربوطه، روش بسیار متداولی در محافظت گروه‌های عاملی می‌باشد. اما گاهی اوقات لازم است که سیلیل اترها را به ترکیبات کربونیل مربوطه تبدیل کنیم. ما در این آزمایش قصد داریم به اکسیداسیون سیلیل اترها پردازیم و برای این منظور از معرف $\text{NaBrO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ استفاده کردیم. این معرف سیلیل اترها را در دو مرحله اکسید می‌کند. بدینصورت که در مرحله اول محافظت‌زدایی توسط NH_4Cl انجام گرفته و اکسیداسیون با ترکیبی از معرف $\text{NaBrO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ بر روی الکل تولید شده دنبال می‌گردد. سیلیل اترهای بنزیلی و آلیفاتیک نوع دوم تا مرحله کتونی و آلدئیدی پیش می‌روند، در حالی که سیلیل اترهای آلیفاتیک نوع اول در مرحله الکی متوقف می‌شوند.

عنوان	صفحه
قسمت اول.....	۱
فصل اول: مکانیسم و روش‌های تعیین آن.....	۱
(۱-۱) مقدمه:.....	۲
(۲-۱) انواع مکانیسم.....	۲
(۳-۱) روش‌های تعیین مکانیسم واکنش.....	۳
(۴-۱) شرایط ترمودینامیکی برای واکنش:.....	۴
(۵-۱) شرایط سینتیکی برای واکنش:.....	۵
(۶-۱) روابط انرژی آزاد خطی.....	۶
(۱-۶-۱) مقدمه.....	۶
(۲-۶-۱) اثرهای رزونانس و میدان/القایی:.....	۶
(۳-۶-۱) اثر ساختار بر واکنش پذیری به صورت کمی:.....	۷
(۴-۶-۱) مقادیر s^+ , s^- :.....	۱۱
(۷-۱) بحث و نتیجه‌گیری:.....	۱۳
فصل دوم: توتومریزاسیون.....	۱۵
(۱-۲) مقدمه.....	۱۶
(۲-۲) انواع توتومریزاسیون.....	۱۶
(۳-۲) ترکیبات نیتروزو.....	۲۰
(۴-۲) توتومریزاسیون نیتروزو-اکسیم.....	۲۲
(۵-۲) جنبه‌های تئوری مهاجرت سیگماتروپی.....	۲۲
(۶-۲) بحث و نتیجه‌گیری.....	۲۴
فصل سوم: مختصری در رابطه با سنتز ۱- نیترو - ۲ - نیتروزو - ۲- فنیل اتان.....	۲۶
(۱-۳) مقدمه.....	۲۷
(۲-۳) طرز تهیه.....	۲۸
(۳-۳) بررسی سینتیکی.....	۲۹

۲۹ (۴-۳) تعیین ثابت سرعت
۳۰ بررسی ترمودینامیکی:
۳۲ فصل چهارم: بخش تجربی
۳۳ (۱-۴) مقدمه
۳۳ (۲-۴) وسایل مورد نیاز
۳۴ (۳-۴) مواد اولیه مورد نیاز
۳۴ (۴-۴) دستورالعمل سنتز ترکیبات
۳۴ (۱-۴-۴) روش سنتز ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- فنیل اتان
۳۵ (۲-۴-۴) سنتز ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- متوکسی فنیل) اتان
۳۵ (۳-۴-۴) سنتز ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- فلوئورو فنیل) اتان
۳۵ (۴-۴-۴) سنتز p- نیترو استایرن از ۴- نیتروفنیل اتیل برمید
۳۶ (۵-۴-۴) سنتز ۱- نیترو، ۲- نیتروزو-۲- (p- نیترو فنیل) اتان
۳۶ (۵-۴) شناسایی ترکیبات سنتز شده جدید
۳۶ (۱-۵-۴) شناسایی ۱- نیترو-۲- نیتروزو فنیل اتان
۳۸ (۲-۵-۴) شناسایی ترکیب ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- متوکسی فنیل) اتان
۳۹ (۳-۵-۴) شناسایی ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- فلوئورو فنیل) اتان
۴۳ (۴-۵-۴) شناسایی ترکیب ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- نیتروفنیل) اتان
	(۶-۴) بررسی تأثیرات استخلاف در موقعیت پارای حلقه فنیل
۴۴ بر توتومریزاسیون نیتروزو به اکسیم
۴۴ (۷-۴) محاسبه پارامترهای سینتیکی
۴۶ (۱-۷-۴) محاسبات برای ترکیب ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- فنیل اتان
۴۸ (۲-۷-۴) محاسبات برای ترکیب ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- متوکسی فنیل) اتان
	(۳-۷-۴) محاسبات برای ترکیب ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲-
۵۰ (p- فلوئورو فنیل) اتان
	صفحه
۵۲ (۴-۷-۴) محاسبات برای ترکیب ۱- نیترو-۲- نیتروزو-۲- (p- نیتروفنیل) اتان
۵۴ (۸-۴) تعیین DG#

عنوان

۵۵	۹-۴) رسم نمودارهای معادله هامت در دماهای مختلف:
۵۹	۱۰-۴) بحث و نتیجه گیری
۶۲	طیف‌های $^{13}\text{C-NMR}$ ، Mass ، IR ، $^1\text{H-NMR}$
۹۲	مراجع
۹۵	قسمت دوم
۹۵	فصل اول: اهمیت محافظت و محافظت گروه‌های هیدروکسی
۹۶	۱-۱) مقدمه
۹۶	۲-۱) خواص گروه محافظ
۹۷	۳-۱) انتخاب یک گروه محافظ
۹۸	۴-۱) سیلیل اترها
۹۹	۵-۱) تری متیل سیلیل اتر
۹۹	۱-۵-۱) روش‌های ساخت تری متیل سیلیل اترها به قرار زیر است
۱۰۲	۶-۱) بحث و نتیجه گیری:
۱۰۳	فصل دوم: معرف‌های اکسنده سیلیل اترها
۱۰۴	۱-۲) مقدمه
۱۰۴	۲-۲) معرف‌های اکسنده‌ها سیلیل‌ها اترها: [۳۳]
۱۰۴	۱-۲-۲) روش‌های کروم
۱۰۸	۲-۲-۲) معرف‌های مبتنی بر دی متیل سولفوکسید
۱۰۸	۳-۲-۲) -N - برموسوکسینامید
۱۰۹	۴-۲-۲) ۲ و ۳ دی کلرو - ۵ و ۶ دی سیانوکونیون
۱۱۰	۵-۲-۲) نمک‌های تری فنیل کاربنیوم
۱۱۱	۶-۲-۲) نیتروزونیم تترافلوئورو بورات:
	عنوان
	صفحه
۱۱۱	۷-۲-۲) سریک آمونیم نیترات اکسیداسیون با سدیم برومات را کاتالیزور می‌کند
۱۱۱	۸-۲-۲) اکسیداسیون با ترکیبات روتنیم
۱۱۲	۹-۲-۲) کربنات نقره در سلیت
۱۱۳	۱۰-۲-۲) روش‌های منگنز

۱۱۳	پریدینان دس مارتین..... (۱۱-۲-۲)
۱۱۴	بحث و نتیجه گیری..... (۳-۲)
۱۱۵	فصل سوم: اکسایش و احیاء.....
۱۱۶	مقدمه..... (۱-۳)
۱۱۶	مکانیسم های اکسایش و احیاء..... (۲-۳)
۱۱۷	واکنشگرهای اکسایشی:..... (۳-۳)
۱۱۸	واکنش های اکسایشی:..... (۴-۳)
۱۱۹	بحث و نتیجه گیری..... (۵-۳)
۱۲۱	فصل چهارم: مکانیسم اکسایش سیلیل اترها توسط $\text{NaBrO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
۱۲۲	مقدمه..... (۱-۴)
۱۲۲	اکسایش الکل ها..... (۲-۴)
۱۲۳	اکسایش الکل ها به وسیله یون برومات:..... (۳-۴)
۱۲۶	بحث و نتیجه گیری..... (۴-۴)
۱۲۷	فصل پنجم: بخش تجربی.....
۱۲۸	روش ساخت سیلیل اترها:..... (۱-۵)
۱۲۸	لوازم مورد نیاز:..... (۱-۱-۵)
۱۲۸	دستور العمل های عمومی تهیه سیلیل اترها..... (۲-۱-۵)
۱۲۹	روش انجام آزمایش..... (۲-۵)
۱۲۹	مواد مصرفی..... (۱-۲-۵)
۱۲۹	لوازم مورد نیاز..... (۲-۲-۵)
	عنوان
	صفحه
۱۲۹	دستور العمل عمومی..... (۳-۲-۵)
۱۳۰	شناسایی فرآورده و اندازه گیری بهره واکنش..... (۳-۵)
۱۳۳	بررسی انتخابگری واکنشگر..... (۴-۵)
۱۳۴	بحث و نتیجه گیری..... (۵-۵)
۱۳۶	محافظت زدایی سیلیل اترها به الکل های مربوطه توسط معرف NH_4Cl (۶-۵)
۱۳۶	روش آزمایش..... (۱-۶-۵)

۱۳۹ (۷-۵) بحث و نتیجه گیری

۱۴۰ مراجع

قسمت اول

فصل اول

مکانیسم و روش‌های تعیین آن

۱-۱) مقدمه:

مکانیسم، از آن عبارتهایی است که برای شیمیست‌ها مورد استفاده می‌باشد و معنای مختلفی برای شنونده و یا گوینده در بر دارد. یک تعریف، شرح مرحله به مرحله یک تبدیل شیمیایی در مولکول می‌باشد که اطلاعاتی را در مورد موقعیت تمامی هسته‌ها و الکترون‌ها، شامل حلال و گونه‌های موجود دیگر، به علاوه انرژی کل سیستم را در اختیار قرار می‌دهد. گولد (Gould) یک مکانیسم را تصویر متحرکی از تبدیل شیمیایی نامید، تصویری که ما می‌توانیم آن را متوقف کرده و به تحلیل جزء به جزء آن پردازیم. ما باید به خاطر بسپاریم که روش‌هایی که برای مطالعه مکانیسم استفاده می‌گردند روش‌های قطعی نیستند. و فقط دلالتی بر مکانیسم پیشنهادی می‌باشند. یعنی یک مکانیسم می‌تواند رد شود ولی هرگز مورد قبول قرار نمی‌گیرد. یک مکانیسمی که مورد تایید قرار می‌گیرد صرفاً بدین معنی است که فقط در یکی از مکانیسم پیشنهاد شده می‌باشد که قادر به پیش بینی نتایج آزمایش می‌باشد. پس امکان تغییر مکانیسم‌های پیشنهادی مورد تایید، با اطلاعات جدید بدست آمده همیشه وجود دارد.

۱-۲) انواع مکانیسم

در بیشتر واکنش‌های ترکیبات آلی یک یا چند پیوند کووالانسی شکسته می‌شوند. ما می‌توانیم مکانیسم‌های آلی را به سه نوع، بسته به چگونگی شکستن پیوندها تقسیم بندی کنیم.

۱- هترولیتیک: اگر شکستن پیوند به طریقی است که هر دو الکترون در یک جزء باقی می‌ماند، مکانیسم از نوع هترولیتیک می‌باشد. در این واکنش‌ها مناسب است که یک واکنش دهنده را معرف حمله کننده، و دیگری را سابستری بنامیم. معرفی که جفت الکترون می‌دهد نوکلئوفیل نامیده شده و واکنش نیز نوکلئوفیلی است. معرفی که جفت الکترون می‌گیرد الکتروفیل نامیده شده و واکنش از نوع الکتروفیلی است.

۲- همولیتیک یا مکانیسم رادیکال آزاد: اگر شکستن پیوند به گونه‌ای باشد که به هر جز یک الکترون برسد رادیکال‌های آزاد تشکیل شوند. چنین واکنشی همولیتیک نامیده می‌شود.

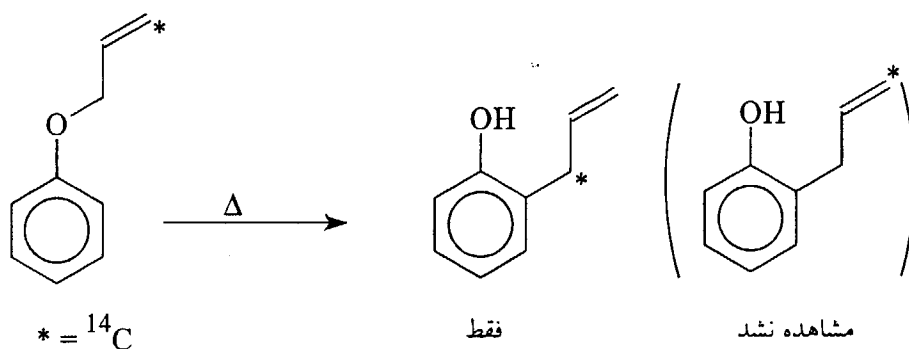
۳- پری سیکلیک: نوعی سومی از مکانیسم نیز وجود دارد که در آن الکترون‌ها در یک حلقه بسته حرکت می‌کنند. حد واسطی مانند یون‌ها یا رادیکال‌های آزاد وجود ندارد و غیر ممکن است که در مورد جفت بودن و یا جفت نبودن الکترون‌ها صحبت کنیم. چنین واکنش‌هایی پری سیکلیک نامیده می‌شوند. [۲]

۳-۱) روش‌های تعیین مکانیسم واکنش

۱- تعیین محصولات واکنش: اساسی‌ترین مرحله در بررسی هر واکنش شیمیایی تعیین محصولات واکنش می‌باشد.

۲- تعیین حد واسط‌ها: واکنش دهنده‌ها و محصولات نقاط ابتدایی و انتهایی مکانیسم واکنش را تعیین می‌کنند در حالی که لازم است که برای پی بردن به اطلاعات بیشتر، جزئیات همه آنچه که بین این دو نقطه است را نیز مشخص کنیم. یک واکنش که فقط شامل یک مرحله (واکنش دهنده‌ها ← ساختار گذار ← محصولات) است واکنش اساسی elementary نامیده می‌شود. اگر بیشتر از یک مرحله درگیر است، حداقل یک حد واسط باید در واکنش وجود داشته باشد. فرآیند هماهنگ جزء واکنش‌های یک مرحله‌ای است که در آن شکستن پیوند و تشکیل آنها همزمان هستند و در حالی که حضور یک حد واسط به یک مکانیسم چند مرحله‌ای نیاز دارد. [۳]

۳- نشانه گذاری ایزوتوپی: مزیت نشانه گذاری ایزوتوپی این است که ما از عدم تغییر روند مکانیسم یک واکنش در اثر جایگزینی ایزوتوپ یک عنصر مانند ^{14}C به جای ^{12}C در مولکول مطمئن هستیم. مثال زیر یک نوع نشانه گذاری ایزوتوپی می‌باشد. [۴]



۴- مطالعات استرئوشیمیایی:

مطالعات استرئوشیمیایی اغلب اطلاعات مفیدی در مورد مکانیسم‌ها به خصوص واکنش‌های

S_{N}^1 , S_{N}^2 در اختیار قرار می‌دهد. [۵]

۵- اثرهای حلال:

تعیین اثر حلال بر سرعت یا روند یک واکنش اغلب می‌تواند بینشی در رابطه با مکانیسم واکنش فراهم نماید. اگر سرعت یک واکنش با افزایش قطبیت حداقل افزایش یابد، مانند واکنش‌های $\text{S}_{\text{N}}1$ ، ما

نتیجه می‌گیریم که ساختار گذار خصلت یونی بیشتری از واکنش دهنده‌ها دارد. برعکس اگر افزایش قطبیت حلال، باعث کاهش سرعت واکنش گردد، بدین معنی است که خصلت یونی حالت گذار کمتر از واکنش دهنده‌ها می‌باشد. چنین روندی در واکنش‌های S_N2 مشاهده می‌شود. [۶]

۱-۴) شرایط ترمودینامیکی برای واکنش:

برای یک واکنش که به صورت خودبخودی اتفاق می‌افتد، انرژی آزاد محصولات باید پایین‌تر از انرژی آزاد واکنش دهنده‌ها باشد یعنی ΔG باید منفی باشد. انرژی آزاد از دو جزء آنتالپی H و آنتروپی S تشکیل شده است. این کمیت‌ها توسط معادله زیر به همدیگر مربوط می‌گردند. [۷]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

تغییر آنتالپی یک واکنش براساس اختلاف انرژی‌های پیوندی (شامل رزونانس، کشش، و انرژی‌های حلال پوشی) بین واکنش دهنده‌ها و محصولات می‌باشد. تغییر آنتالپی می‌تواند به وسیله جمع کردن انرژی‌های پیوندی همه پیوندهای شکسته شده و کم کردن آن از کل انرژی‌های پیوندی تشکیل شده و اضافه کردن هر تغییر انرژی‌های رزونانس، کشش، یا انرژی حلال پوشی محاسبه گردد. تغییرات آنتروپی کاملاً متفاوت است و به بی‌نظمی و تصادفی بودن سیستم اشاره می‌کند. هر چه بی‌نظمی در سیستم کاهش یابد آنتروپی کاهش پیدا می‌کند. شرایط ارجح در طبیعت آنتالپی پایین و آنتروپی بالا است. و در سیستم‌های خودبخودی، آنتالپی خودبخود کاهش می‌یابد در حالی که آنتروپی خود به خود افزایش پیدا می‌کند.

برای بسیاری از واکنش‌های انرژی‌های آنتروپی کوچک هستند و عمدتاً آنتالپی خودبخودی بودن واکنش را تعیین می‌کند. به هر حال در انواع ویژه‌ای از واکنش‌ها آنتروپی مهم است و می‌تواند بر آنتالپی نیز غلبه کند چند مثال در ذیل آورده می‌شود:

الف - در کل مایعات آنتروپی‌های کمتری از گازها دارند، از اینرو مولکول‌های گاز بسیار آزادتر و تصادفی‌تر عمل می‌کنند. جامدات، آنتروپی خیلی پایین‌تری دارند. هر واکنش که در آن واکنش دهنده‌ها مایع هستند و یک یا چند محصول ایجاد شده گاز باشد، از نظر ترمودینامیکی واکنش براساس افزایش آنتروپی مناسب می‌گردد. آنتروپی یک ماده گازی از همان ماده حل شده در حلال بالاتر است.

ب - در یک واکنش که در آن تعداد مولکول‌های محصول با تعداد مولکول‌های واکنش دهنده مساوی باشد اثرات آنتروپی معمولاً کوچک است اما اگر تعداد مولکول‌ها افزایش یابد، نقش آنتروپی بیشتر