

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



سنتز و برخی تبدیلات آلی ترکیبات نیترونی

پایان نامه کارشناسی ارشد
جمال داورپناه

استاد راهنما: دکتر فؤاد کاظمی

شهریور ۱۳۸۹

چکیده

در این پروژه احیای ترکیبات نیتروآلکان با استفاده از واکنشگر کلریدقلع دوآبه مورد بررسی قرار گرفت. در طی فرآیند احیاء، ترکیبات نیتروآلکان علاوه بر گرفتن هیدروژن از محیط، شکست پیوند C-N را نیز انجام می‌دادند که منجر به تولید NH_2OH در محیط واکنش می‌شد. با کنترل شرایط واکنش (از جمله pH ، دما و حلال) و وارد کردن آلدهید به محیط، ترکیبات نیترون متناظر با آلدهید و نیتروآلکان مورد نظر و همچنین اکسیم متناظر با آلدهید در شرایط متفاوت سنتز شدند.

در ادامه، احیای نیترون‌ها به هیدروکسیل‌آمین‌های نوع دوم متناظر با استفاده از سدیم‌بوروهیدرید در فاز سایشی و بستر سدیم‌کربنات مورد بررسی قرار گرفت. سنتز تک‌ظرف هیدروکسیل‌آمین‌های نوع دوم با استفاده از واکنش ترکیبات نیترو و آلدهید متناظر به طوری که از حد واسط نیترون عبور کنند، نیز انجام شد.

در قسمت بعدی این پروژه هیدرولیز نیترون‌ها و تعویض قسمت آلدهیدی و هیدروکسیل‌آمینی آن‌ها با استفاده از آلومنیوم‌کلرید در حلال اتانول انجام شد و منجر به تولید نیترون‌های جدیدی شد که سنتز آن‌ها با استفاده از روش‌های احیایی با مشکل روبرو است.

در قسمت آخر سنتز ترکیبات دی‌نیترو با استفاده از دی‌آلکیل توسیلات‌ها و ارتونیتروفنول در شرایط بازی و در دستگاه ریز موج خانگی و آزمایشگاهی انجام گرفت. از ترکیبات دی‌نیترو و همچنین ترکیبات دی‌آلدهید متناظر که در گروه تحقیقاتی سنتز شدند برای سنتز دی‌نیترون با احیاءکننده کلریدقلع دوآبه استفاده گردید که در مواردی به دی‌نیترون مورد نظر منجر شد.

فهرست

عنوان	شماره صفحه
فصل اول	۱
مقدمه و تاریخچه	۱
۱.۱. شیمی ترکیبات نیترو	۱
۱.۱.۱. احیای ترکیبات نیترو	۳
۱.۱.۲. احیای ترکیبات نیترو با استفاده از SnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۴
۱.۱.۳. مروری بر کارهای انجام شده توسط SnCl_2 و $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۵
۱.۲. نیترون	۷
۱.۲.۱. واکنش‌های نیترون‌ها	۸
۱.۲.۱.۱. کمپلکس شدن	۸
۱.۲.۱.۲. احیاء	۸
۱.۲.۱.۳. نوآرایی نیترون‌ها	۱۰
۱.۲.۱.۴. اکسایش	۱۰
۱.۲.۱.۵. واکنش‌های رادیکالی نیترون‌ها	۱۱
۱.۲.۱.۶. واکنش‌های الکترون‌دوستی نیترون‌ها	۱۲
۱.۲.۱.۷. واکنش‌های هسته‌دوستی نیترون‌ها	۱۳
۱.۲.۱.۸. واکنش‌های حلقه‌زایی ۱، ۳ [حلقه‌زایی ۲+۳]	۱۴
۱.۳. روش‌های سنتز نیترون‌ها	۱۵

- ۱۵ ۱. ۳. ۱. تراکم هیدروکسیل آمین N - اکسید تک استخلافی با ترکیبات کربونیل
- ۱۶ ۲. ۳. ۱. سنتز از طریق اکسیم
- ۱۷ ۳. ۳. ۱. سنتز از ترکیبات نیتروزو
- ۱۷ ۴. ۳. ۱. اکسایش ایمین ها
- ۱۹ ۵. ۳. ۱. اکسایش آمین ها
- ۱۹ ۶. ۳. ۱. اکسایش هیدروکسیل آمین ها
- ۲۰ ۴. ۱. N,N - دی هیدروکریل هیدروکسیل آمین
- ۲۰ ۱. ۴. ۱. مروری بر تحقیقات انجام شده برای تهیه هیدروکسیل آمین نوع دوم
- ۲۴ ۵. ۱. اکسیم ها
- ۲۶ ۱. ۵. ۱. هیدروکسیل آمین (NH_2OH)
- ۲۷ ۲. ۵. ۱. تهیه اکسیم با $SnCl_2$
- ۲۸ ۶. ۱. شیمی ترکیبی پویا (DCC)
- ۲۸ ۱. ۶. ۱. واکنش های تبادلی
- ۲۹ ۲. ۶. ۱. تبادل نیترونی
- ۳۱ ۷. ۱. واکنش در حلال آب
- ۳۴ ۸. ۱. سنتز تک ظرف
- ۳۴ ۹. ۱. واکنش های بدون حلال
- ۳۵ ۱۰. ۱. جمع بندی

فصل دوم

- ۳۶ بخش تجربی
- ۳۶ ۱. ۲. کلیات مواد، دستگاه ها و روش های مورد استفاده

۲. ۲. دستور کار جهت آماده کردن حلال‌ها و مواد مورد نیاز ۳۷
۲. ۲. ۱. آماده کردن حلال‌ها ۳۷
۲. ۲. ۲. آماده کردن سدیم کربنات و پتاسیم کربنات ۳۷
۲. ۳. دستور کار عمومی، جهت تهیه اکسیم از واکنش نیترومتان با آلدهید با استفاده ۳۷
- از احیاءکننده کلریدقلع دوآبه در حلال آب ۳۷
۲. ۳. ۱. دستور کار تهیه ۴- کلروبنزآلدوکسیم ۳۷
۲. ۴. دستور کار عمومی تهیه نیترون‌ها به صورت تک‌ظرف از ترکیبات نیتروآلکان با ۳۷
- استفاده از احیاءکننده کلرید قلع دوآبه ۳۸
۲. ۴. ۱. دستور کار تهیه C- (فنیل)-N- (اتیل) نیترون ۳۸
۲. ۴. ۲. دستور کار تهیه C- (فنیل)-N- (ترشری بوتیل) نیترون ۳۹
۲. ۵. دستور کار عمومی برای تهیه نیترون‌ها از واکنش نیتروآرن‌ها با آلدهید در شرایط ۳۹
- بدون حلال با احیاءکننده کلریدقلع دوآبه در مقادیر مولی بالا ۳۹
۲. ۶. دستور کار عمومی تهیه هیدروکسیل آمین نوع دوم از نیترون در فاز سایشی ۴۰
۲. ۶. ۱. دستور کار تهیه ۴- کلرو بنزیل - فنیل هیدروکسیل آمین ۴۰
۲. ۷. دستور کار عمومی تهیه تک‌ظرف هیدروکسیل آمین نوع دوم از ترکیبات نیترو ۴۰
- و آلدهید ۴۰
۲. ۷. ۱. دستور کار تهیه تک‌ظرف بنزیل - فنیل هیدروکسیل آمین از نیترو بنزن ۴۰
- و بنزآلددهید ۴۱
۲. ۷. ۲. دستور کار عمومی تهیه تک‌ظرف هیدروکسیل آمین نوع دوم از ترکیبات ۴۱
- نیترو و آلدهید در مقادیر مولی بالا ۴۱
۲. ۸. دستور کار عمومی تهیه آلکیل توسیلات‌ها در مقادیر مولی بالا توسط آسیاب ۴۱

آزمایشگاهی	۴۲
۲. ۸. ۱. دستور کار تهیه تری اتیلن گلیکول دی توسیل دار شده در مقدار بالا	۴۲
۲. ۹. دستور کار عمومی تهیه ترکیبات دی نیترو از آلکیل توسیلات ها در دستگاه	
ریز موج آزمایشگاهی	۴۳
۲. ۹. ۱. دستور کار تهیه بیس [۲- <i>O</i> (نیترو فنوکسی) اتیل] اتر از دی اتیلن گلیکول	
دی توسیل دار شده	۴۳
۲. ۱۰. دستور کار عمومی تهیه دی آلدییدها با استفاده از واکنش دی آلکیل توسیلات ها	
و سالیسیل آلدیید	۴۴
۲. ۱۱. دستور کار عمومی تهیه دی نیترون از دی آلدیید	۴۴
۲. ۱۲. دستور کار عمومی هیدرولیز نیترون ها و تعویض قسمت آلدیدی	۴۵
۲. ۱۲. ۱. دستور کار تهیه <i>C</i> -(۴- نیترو فنیل)- <i>N</i> -(فنیل) نیترون با استفاده از	
هیدرولیز <i>C</i> -(۴- متوکسی فنیل)- <i>N</i> -(فنیل) نیترون به وسیله آلومنیوم کلرید	۴۵
فصل سوم	
نتایج و بحث	۶۴
۳. ۱. مقدمه	۶۴
۳. ۲. استفاده از $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان معرف احیاء کننده در احیای ترکیبات نیترو	۶۵
۳. ۳. نیترون	۶۶
۳. ۳. ۱. تهیه تک ظرف نیترون ها از ترکیبات نیترو	۶۷
۳. ۳. ۲. تهیه تک ظرف نیترون ها از ترکیبات نیتروی آلیفاتیک در حضور آلدییدها با	
استفاده از احیاء کننده $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۶۹
۳. ۳. ۱. بررسی واکنش تهیه تک ظرف نیترون ها از ترکیبات نیتروی آلیفاتیک با	

- استفاده از احیاء کننده $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در فاز سایشی ۶۹
- ۳.۳.۲. احیای نیتروهای آلیفاتیک در فاز محلول ۷۰
- ۳.۴. تهیه اکسیم از نیترومتان در حضور کلرید قلع دوآبه ۷۴
- ۳.۴.۱. تهیه اکسیم با استفاده از نیترومتان در حضور کلرید قلع دوآبه در حلال آب ۷۵
- ۳.۵. تهیه نیترون‌ها از ترکیبات نیتروی آلیفاتیک متناظر در فاز حلال ۷۸
- ۳.۶. N,N -دی هیدروکربیل^۱ هیدروکسیل آمین ۸۴
- ۳.۶.۱. احیای ترکیبات نیترون ۸۴
- ۳.۶.۲. تهیه هیدروکسیل آمین نوع دوم از ترکیبات نیترون ۸۵
- ۳.۶.۳. تهیه تک‌ظرف هیدروکسیل آمین‌های نوع دوم از ترکیبات نیترو ۸۶
- ۳.۷. تعویض نیترونی^۲ ۹۲
- ۳.۷.۱. تعویض جزء هیدروکسیل آمینی ۹۳
- ۳.۷.۲. تعویض جزء آلدهیدی ۹۳
- ۳.۸. ترکیبات دی‌نیتروتر ۹۷
- ۳.۸.۱. تهیه آلکیل توسیلات‌ها در شرایط فاز جامد ۹۷
- ۳.۸.۲. تهیه دی‌نیتروترها از الیگواتیلن دی‌توسیلات‌ها با استفاده از ریز موج ۹۷
- در فاز جامد ۹۷
- ۳.۸.۳. تهیه دی‌نیتروترها از الیگواتیلن دی‌توسیلات‌ها با استفاده از دستگاه ۹۷
- ریز موج آزمایشگاهی ۹۹

¹ N,N-dihydrocarbyl hydroxylamine

² Nitron exchange

۳. ۹. تهیه دی نیترون از ترکیبات دی نیترو و دی آلدئید ۱۰۰
۳. ۱۰. جمع بندی ۱۰۲
۳. ۱۱. آینده نگری ۱۰۲

فهرست جدول ها

عنوان	شماره صفحه
جدول ۱-۱: خواص فیزیکی SnCl_2 و $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۵	
جدول ۳-۱: پتانسیل اکسایش- کاهش برخی از فلزات ۶۶	
جدول ۳-۲: تهیه اکسیم با استفاده از نیترومتان در حضور کلرید قلع دوآبه ۷۶	
جدول ۳-۳: بهینه کردن شرایط تهیه نیترون از نیترو اتان و بنز آلدئید ۸۰	
جدول ۳-۴: تهیه نیترون با استفاده از احیای نیترو آلکان ها در حضور کلرید قلع دوآبه ۸۱	
جدول ۳-۵: انجام واکنش احیای نیترون ها در حضور حلال های مرطوب کننده ۸۶	
جدول ۳-۶: تهیه تک ظرف هیدروکسیل آمین نوع دوم از ترکیبات نیترو آرن و آلدئید ۸۸	
جدول ۳-۷: تعویض قسمت آلدئیدی نیترون ها در حضور آلومنیوم کلرید ۹۵	
جدول ۳-۸: تهیه دی نیترو اترها از الیگواتیلن دی توسیلات ها با استفاده از ۱۰۰	
دستگاه ریز موج آزمایشگاهی ۱۰۰	

فهرست شکل‌ها

عنوان	شماره صفحه
شکل ۱-۱: روش‌های تهیه ترکیبات نیترو	۲
شکل ۱-۲: واکنش‌های ترکیبات نیترو	۲
شکل ۱-۳: احیای ترکیبات نیتروآلیفاتیک و آروماتیک	۳
شکل ۱-۴: ساختار SnCl_2 و $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۴
شکل ۱-۵: ساختار نیترونها	۷
شکل ۱-۶: ساختار چند تا از ترکیبات مهم نیترونی	۸
شکل ۱-۷: احیای ترکیبات نیترو	۹
شکل ۱-۸: تعادل توتومری نیترون- هیدروکسیل آمین	۱۲
شکل ۱-۹: یکی از ساختارهای رزونانسی نیترون	۱۳
شکل ۱-۱۰: ساختار عمومی اکسیم	۲۴
شکل ۱-۱۱: سنتز نیترون در حضور آب	۳۳
شکل ۱-۳: احیای ترکیبات نیترو و حدواسط‌های ایجاد شده در مسیر احیاء	۶۴
شکل ۱-۲: یکی از ساختارهای رزونانسی نیترون	۶۷
شکل ۱-۳: احیای ترکیب نیترو	۶۹

- شکل ۳-۴: طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب
 ۷۱ C-(۴- متوکسی بنزیل)-N-(اتیل)نیترن
 شکل ۳-۵: طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و IR ترکیب ۴- متوکسی بنزالدوکسیم
 ۷۲
 شکل ۳-۶: نمودار تشکیل نیترن بر اساس تغییرات $p\text{H}$
 ۷۹
 شکل ۳-۷: تهیه تک‌ظرف هیدروکسیل آمین نوع دوم از ترکیبات نیتروآرن و آلدهید
 ۸۷
 شکل ۳-۸: طیف مادون قرمز و $^{13}\text{C NMR}$ ، ترکیب (۲- هیدروکسی فنیل)-
 ۹۱ (سینامیل) هیدروکسیل آمین
 شکل ۳-۹: تعویض نیترن‌ها
 ۹۲

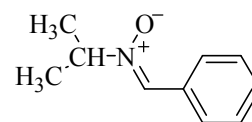
فهرست طیف‌ها

شماره صفحه

ماده

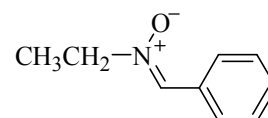
۱۰۵

.....



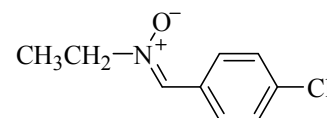
۱۰۶

.....



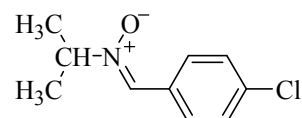
۱۰۸

.....



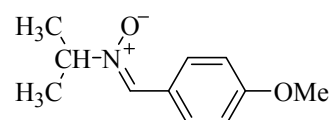
۱۰۹

.....



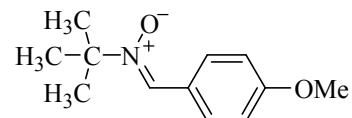
۱۱۰

.....



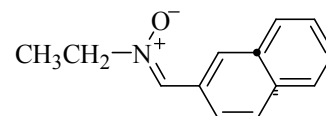
۱۱۱

.....



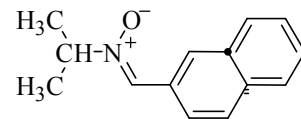
۱۱۲

.....



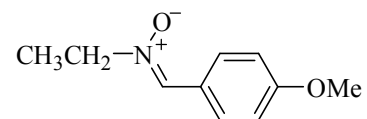
113

.....



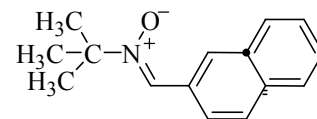
114

.....



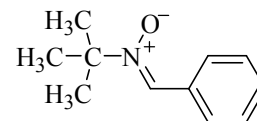
115

.....



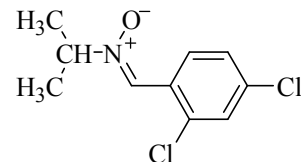
116

.....



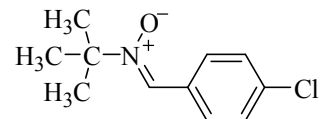
117

.....



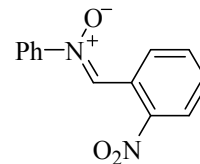
118

.....



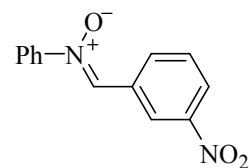
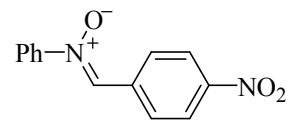
119

.....



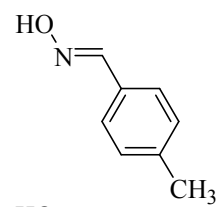
120

.....

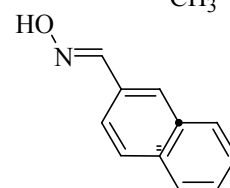


121

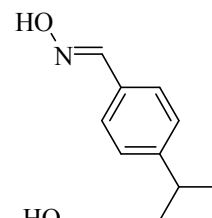
122



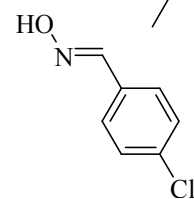
124



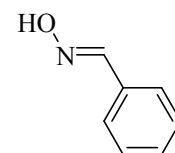
126



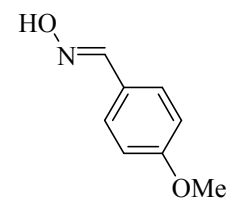
128



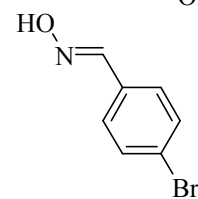
130



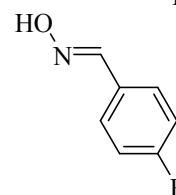
132



134

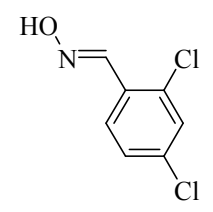


135



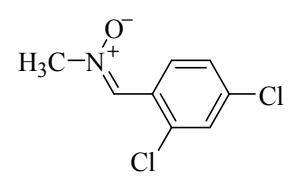
137

.....



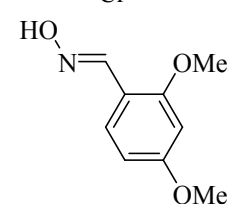
140

.....



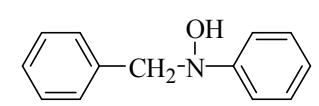
139

.....



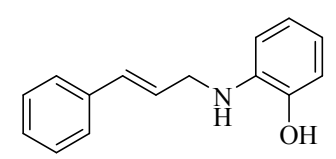
141

.....



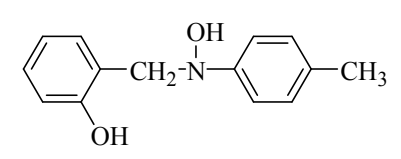
142

.....



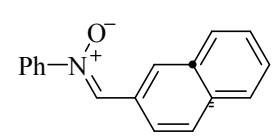
144

.....



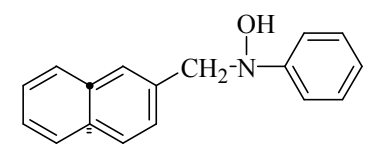
146

.....



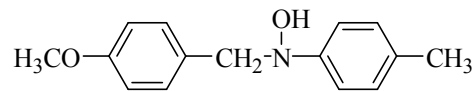
148

.....



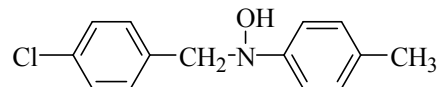
150

.....



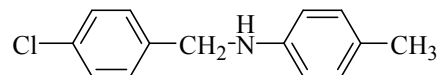
152

.....



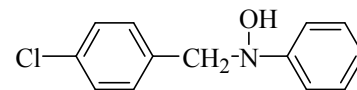
154

.....



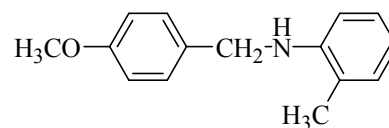
156

.....



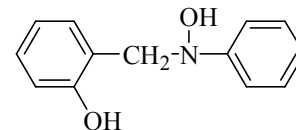
158

.....



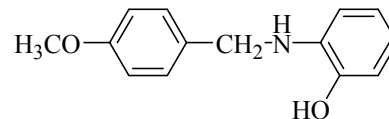
160

.....



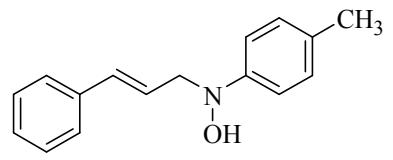
162

.....



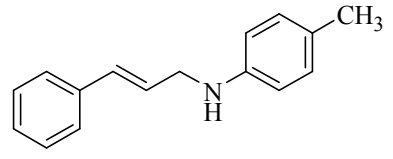
164

.....



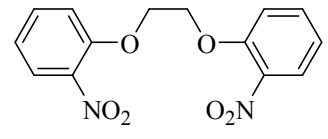
166

.....



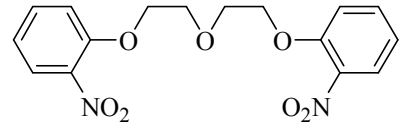
167

.....



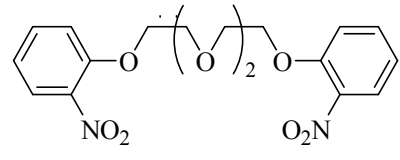
169

.....



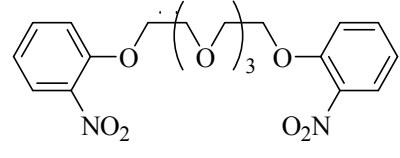
170

.....



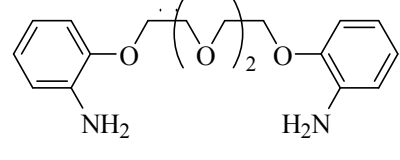
172

.....



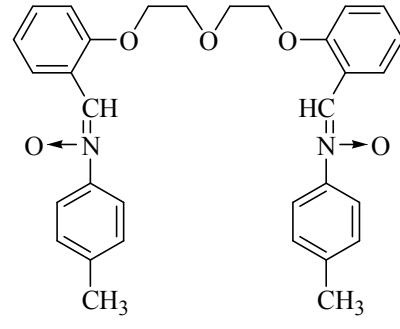
174

.....



176

.....





Synthesis and Some Organic Transformations of Nitrene Compounds

Master's Thesis

Jamal Davarpanah

Supervisor: Dr. F. Kazemi

September 2010

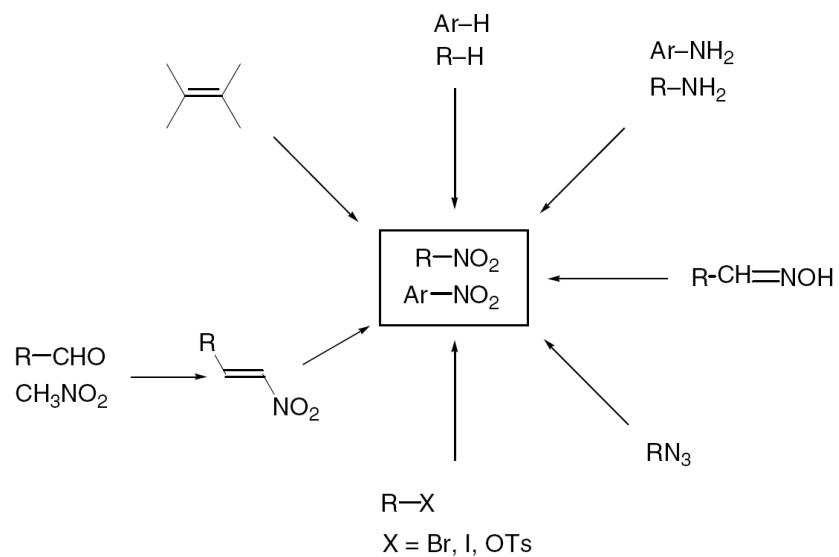
فصل اول

مقدمه و تاریخچه

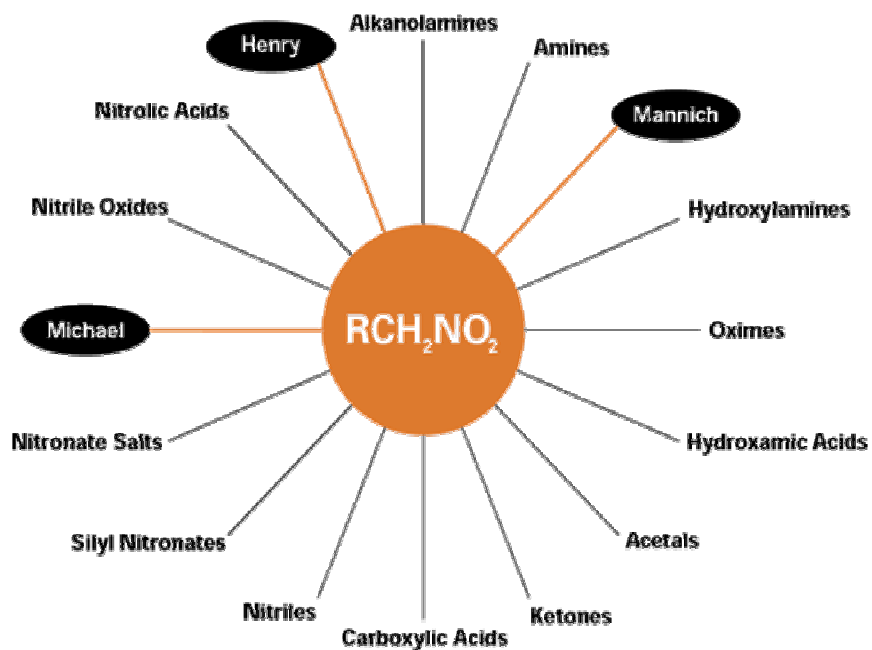
۱.۱. شیمی ترکیبات نیترو

ترکیبات نیترو اهمیت زیادی در سنتز مواد شیمیایی دارند. از جمله نمونه‌های آروماتیک آن‌ها به عنوان مواد اولیه در رنگ‌های آزو و مواد منفجره کاربرد دارند و این مسأله از گذشته تا حال تغییر نیافته است. علاوه بر این مشخص شده است که این ترکیبات در سنتز مولکول‌های پیچیده نیز دارای اهمیت هستند. پرکاربرد بودن ترکیبات نیترو در سنتز آلی به واسطه تهیه آسان و تبدیل آن‌ها به گروه‌های عاملی مختلف می‌باشد [۱].

با وجود اینکه کارهای زیادی در مورد ترکیبات نیترو صورت گرفته ولی همه کاربردهای این ترکیبات به طور کامل بررسی نشده است. واکنش‌های ترکیبات نیترو به عنوان فرایندهایی خطرناک و غیر انتخابی به نظر می‌رسند. با این حال واکنش‌هایی با انتخابگری مناسب که تولید مواد زائد را به حداقل می‌رسانند در آب، بدون حلال و یا با استفاده از فاز فلوئوری طراحی و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در شکل‌های (۱-۱) و (۱-۲)، به تعدادی از روش‌های تهیه و کاربردهای ترکیبات نیترو اشاره شده است [۲]. یکی از مهمترین واکنش‌های ترکیبات نیترو احیای آن‌ها به آمین، هیدروکسیل‌آمین، نیتروزو، اکسیم و دیگر مشتقات نیتروژن می‌باشد.



شکل ۱-۱: روش‌های تهیه ترکیبات نیترو [۲]



شکل ۱-۲: واکنش‌های ترکیبات نیترو [۲]