



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

" پایان نامه کارشناسی ارشد "

عنوان:

روشهای جدید برای اثبات تشکیل
حد واسط فعال بیس بنزایین

نگارش:

رامین قره‌داغی

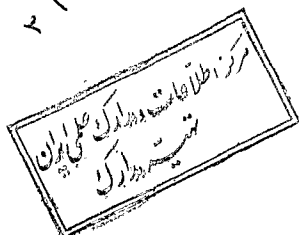
با راهنمایی:

دکتر شادپور ملک‌پور

استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

پا تیز ۱۳۷۰

۲۱۷



۱۷۰۷۹

" بنا خدا "

روشهای جدید برای اثبات تشکیل حد واسط
فعال بیس بنزاین

توسط

رامین قره‌داغی قهرمان‌گو

این پایان نامه در جلسه مورخ ۱۳۷۰/۱۰/۱۱ کمیته پایان نامه متشکل از

اساتید ذیل مورد بررسی و تأیید قرار گرفت :

- ۱- (استاد راهنما) دکتر شادپور ملک پور
- ۲- (استاد کمیته تخصصی) دکتر محمد رضا سعیدی
- ۳- (مسئول کمیته کارشناسی ارشد دانشکده) دکتر مهدی امیرنصر

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم و

خانوادہ گرامیم۔

"تشکر و قدردانی"

حمد و سپاس خداوند منان را که فرصت و توان تعلیم را به من عطا فرمود تا از چشمه لایزال علم و معرفتش قطره‌ای هرچند ناچیز توشه راه نمایم.

بدینوسیله از حمایت‌های بی‌دریغ استاد گرامیم، جناب آقای دکتر شادپور ملک‌پور که در تمامی مراحل انجام این پایان‌نامه مرا راهنمایی و یاری نمودند و نذورات تشکر و قدردانی را بعمل می‌آورم.

از اعضاء کمیته‌تیز، اساتید محترم، آقایان دکتر محمد رضا سعیدی، دکتر مجید میرمحمد صادقی، دکتر عبدالحسین دباغ و دکتر مهدی امیرنصربخا طرفین پیشنهادات ارزشمندشان تشکر می‌نمایم.

از اساتید ارجمند گروه کارشناسی ارشد که دروس اینجانب با آنها بوده است، آقایان دکتر مهران غیاثی، دکتر مهدی امیرنصر، دکتر غلامعباس پارسا فرریست محترم دانشکده شیمی، دکتر شادپور ملک‌پور و دکتر مجید میرمحمد صادقی صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از جناب دکتر علیرضا علی‌اکبر، که در ترجمه متون آلمانی ما را یاری کردند و همچنین از آقای دکتر کاظم امینی از گروه شیمی دانشگاه صفهان که در ثبت طیف‌های NMR همکاری بی‌دریغی داشته‌اند؛ دانشگاه علوم و صنایع دفاعی شاهین شهر (آقای دکتر اما نا... مین زاده)، انستیتو شیمی با بلسر (آقایان دکتر تاج‌بخش و دکتر رستمی)، پژوهشگاه شرکت نفت (آقای دکتر مهاجرانی و خانم تهرانی) که در مراحل انجام این پایان‌نامه همکاری نموده‌اند و همچنین سرکار خانم اکرم‌عزیزی بخاطر قبول زحمات تایپ این پایان‌نامه، صمیمانه تشکر و قدردانی بعمل می‌آید.

فهرست مطالب

<u>شماره صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	فصل اول : بنزاین ودهیدروآروما تیکهای وابسته
۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- دهیدروبنزن(بنزاین) به عنوان حدواسط فعال
۲	۳-۱- نامگذاری وساختاردهیدروبنزن(بنزاین)
۵	۴-۱- روشهای تولیدبنزاین
۶	۱-۴-۱- تولیدبنزاین ازآنیونهای اورتو- هالوژنوفنیلها
۷	۲-۴-۱- روشهای دیگر تولیدبنزاین
۱۰	۳-۴-۱- روشهای فتوشیمیایی تولیدبنزاین
۱۲	۵-۱- واکنشهای بنزاین
۱۲	۱-۵-۱- افزایش هسته دوستی به حدواسط دهیدروبنزن
۱۳	۲-۵-۱- افزایش الکترون دوستی دهیدروبنزن
۱۴	۳-۵-۱- واکنشهای بنزاین با گونه های غیرقطبی
۱۴	۶-۱- دهیدرو هتروسیکل (هتارین)
۱۶	۱-۶-۱- عوامل تعیین کننده حدواسط های هتارین
۱۷	۱-۱-۶-۱- جایگزینی نرمال از طریق آریل
۱۸	۲-۱-۶-۱- جایگزینی مستقیم
۱۸	۳-۱-۶-۱- جایگزینی cine از طریق هالوژناسیون متقابل
۱۸	۴-۱-۶-۱- جایگزینی cine از طریق افزایش / حذف غیر نرمال
۲۰	۵-۱-۶-۱- افزایش حلقوی هتارینها
۲۱	۲-۶-۱- روشهای تولید هتارین
۲۱	۷-۱- سیستمهای چند آریلی
۲۳	۱-۷-۱- کاربرد های سنتزی حدواسط های چند - آریلی
۲۳	۱-۱-۷-۱- محصولات افزایشی حدواسط های چند - آریلی
۲۷	۲-۱-۷-۱- محصولات واکنش چند - آریلی بانوکلئوفیلها ی کربنی
۳۰	۸-۱- شیمی فضایی واکنشهای آریلی

۳۳	فصل دوم : سیکلونها
۳۶	۱-۲- بررسی ومطالعه واکنشهای سیکلونها
۳۹	۲-۲- ایندینوسیکلون وواکنشهای آن
۳۹	۱-۲-۲- کاهش ایندینوسیکلون
۳۹	۲-۲-۲- اکسایش ایندینوسیکلون
۴۰	۳-۲-۲- واکنش ایندینوسیکلون با ترکیبات آلی فلزی
۴۱	۴-۲-۲- واکنش ایندینوسیکلون با آلکینها
۴۲	۵-۲-۲- واکنش دیلز-آلدراآلکنها با ایندینوسیکلون
۴۳	۶-۲-۲- افزایش فتالایمیدونیترون به ایندینوسیکلون
۴۳	۷-۲-۲- واکنش دی کلروکربن با سیکلوپنتادی انونها تحت شرایط انتقال فاز
۴۳	۸-۲-۲- واکنش تری آلکیل فسفیتها با ایندینوسیکلون
۴۴	۹-۲-۲- واکنش سیکلوپروپن با ایندینوسیکلون ومشتقهای آن
۴۶	فصل سوم : بحث ونتیجه گیری
۴۶	۱-۳- هدف
۴۶	۲-۳- تهیه پیش ساخت (۲- دئیدروبنزن (بنزاین)
۴۷	۳-۳- تهیه عامل دی آزوتیزه کننده
۴۸	۴-۳- تولید حد واسط فعال بنزاین
۴۹	۵-۳- واکنش بنزاین با ایندینوسیکلون
۵۵	۶-۳- سنتز ۳و۳- دی کربوکسی -۴و۴- دی آمینوبی فنیل (۳-۷) ، وواکنش آن با ایندینوسیکلون
۶۲	۷-۳- واکنش بنزاین با ۵و۲- دی -n- پروپیل -۴و۳- دی فنیل سیکلو پنتادی انون
۶۷	۸-۳- واکنش ۳و۳- بیس آنترانیلیک اسید با ۵و۲- دی -n- پروپیل - ۴و۳- دی فنیل سیکلو پنتادی انون
۷۰	۹-۳- نتیجه گیری

	فصل چهارم: بخش تجربی
۷۱	۱-۴- اطلاعات عمومی دستگاها
۷۲	۲-۴- حلالها و واکنشگرها
۷۳	۳-۴- ستون کروماتوگرافی
۷۴	۴-۴- تهیه فتالایمیدازفتالیک انیدرید
۷۴	۵-۴- تهیه آنترانیلک اسید
۷۵	۶-۴- تهیه آمیل نیتريت
۷۶	۷-۴- تهیه ایزوآمیل نیتريت
۷۶	۸-۴- تهیه فنیل استیک اسید
۷۷	۹-۴- سنتز دی بنزیل کتون
۷۸	۱۰-۴- تهیه ایندینوسیکلون (۲-۲)
۷۹	۱۱-۴- تولید بنزاین از آنترانیلک اسید و واکنش آن با ایندینوسیکلون سنتز ۱۱-H-11-ا-کسو-۱۰۵-دی فنیل بنزو [b] فلورن (۳-۳).
۸۰	۱۲-۴- تهیه ۳'۳'-دی کربوکسی - ۴'۴'-دی آمینوبی فنیل (۳'۳- بیس آنترانیلک اسید)
۸۰	۱-۱۲-۴- تهیه هیدرازوبنزن سدیم-۲'۲-دی کربوکسیلات
۸۱	۲-۱۲-۴- نوآرایی بنزیدین
۸۲	۱۳-۴- تولید ۳'۳'۴'۴'-تترادهیدروبی فنیل از ۳'۳'-بیس آنترانیلک اسید و واکنش آن با ایندینوسیکلون
۸۴	۱۴-۴- سنتز ۴-دی فنیل -۵۲-دی -n- پروپیل سیکلوپنتادی انون
۸۵	۱۵-۴- تولید بنزاین از آنترانیلک اسید و واکنش آن با ۴۳-دی فنیل - ۵۲-دی -n- پروپیل سیکلوپنتادی انون
	سنتز ۴-دی -n- پروپیل -۳۲-دی فنیل نفتالن
۸۶	۱۶-۴- تولید ۳'۳'۴'۴'-تترا دهیدروبی فنیل از ۳'۳'-بیس آنترانیلک اسید و واکنش آن با ۴۳-دی فنیل -۵۲-n- پروپیل سیکلوپنتا دی انون
	سنتز ۳'۳'۴'۴'-تترا فنیل -۴'۴'۴'۴'-تترا -n- پروپیل -۶'۶-بی نفتیل
۸۸	شکلهای ضمیمه
۱۳۴	منابع

بنزاین ودهیدروآ روما تیکهای وابسته

۱-۱- مقدمه

در طی رشد شیمی آلی درسی سال اخیر؛ حد واسط های فعال نظیر کربان یوننها ، یونهای کربونیم، رادیکالها ، کربنها^۱، نیترنها^۲ و آرینها^۳ سهم بسزایی را در توسعه بخشهای مختلف شیمی آلی ، نظیر مطالعات نظری ساختاری و مکانیسمی و همچنین کاربردهای سنتزی بعهده داشته اند [۱] .

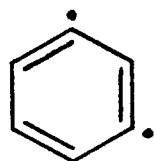
حد واسط های فعال تک عاملی نظیر یونهای کربونیم و آنهایی که در طی واکنش یک پیوند جدید بوجود می آورند ، برای دهه های چندی کاملاً شناخته شده بودند . در مقابل ، حد واسط های فعال دو عاملی نظیر کربنها و (و) ۳- دی پلها که در طی واکنش دو پیوند جدید تشکیل میدهند فقط درسی سال اخیر بررسی شده اند . در این میان ، حد واسط فعال آرین را میتوان بعنوان حد واسطی که موقعیت آن بین حد واسط های تک عاملی و دو عاملی قرار گرفته است ، در نظر گرفت [۲] . از سادگی و شاخص ترین اعضاء خانواده آرینها میتوان به بنزاین اشاره نمود که مطالعات ساختاری و

۱- Carbene

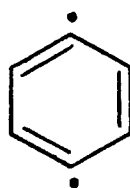
۲- Nitrene

۳- Aryne

عبارتهای benzyne (انگلیسی)، benz-in (آلمانی) و یانامهای عمومی آریین (انگلیسی) و arin (آلمانی) نیز بطور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸]. اگرچه عبارت آریین بدلیل غیر مشخص بودن حالت پیوند خارجی نه تنها جامع‌تر است بلکه گمراه‌کننده نیز نمی‌باشد، ولی متقابلاً عبارت بنزاین بیشتر برای بیان خلست آروماتیکی بنزن مختل نشده بکار برده می‌شود. لازم به تذکر است که برای دقت بیشتر در نامگذاری فوق می‌بایست تمایزی بین ترکیبات ارتواز ترکیبات (۱-۳)، (۱-۴) و (۲-۱)، دهیدروبنزن قائل شد [۹].

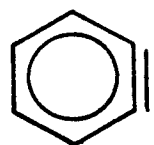


(۱-۱)

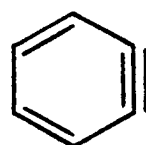


(۲-۱)

غالباً "در نوشتارها برای نشان دادن ساختار بنزاین از دو فرمول زیر (۳-۱) و (۴-۱) استفاده می‌شود [۱۰]، که در این رساله نیز از همین فرمولها استفاده خواهد شد.



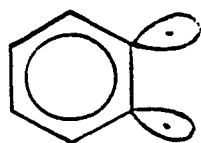
(۳-۱)



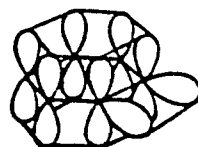
(۴-۱)

هرچند که ساختار بنزاین بطور قرار دادی، طوری نوشته می‌شود که شامل یک پیوند سه‌گانه باشد، ولی روشن است که پیوند سه‌گانه مذکور از همان نوع پیوند سه‌گانه موجود در آلکین‌ها نیست. هیبریداسیون sp نیازمند یک ساختار خطی است که در حلقه‌ش عضو امکان چنین ساختار خطی غیرممکن است. در واقع بنزاین شامل یک سیستم آروماتیکی است که تقریباً "میتوان گفت دچا را خلال شده است و نیز شامل یک پیوند ضعیف خارجی در صفحه عمود بر پیوند π آن می‌باشد. نمایشهای اوربیتالی (۵-۱) و (۶-۱)، این

حالات بنزاین تا اندازه‌ای جهت درک ساختار آن مفید می‌باشد.



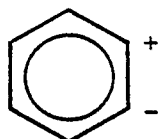
(۵-۱)



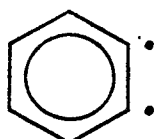
(۶-۱)

سایر ساختارهایی که برای نمایش بنزاین مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از

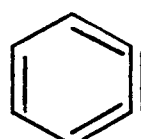
ساختارهای (۷-۱) تا (۹-۱)، [۱۱].



(۷-۱)



(۸-۱)

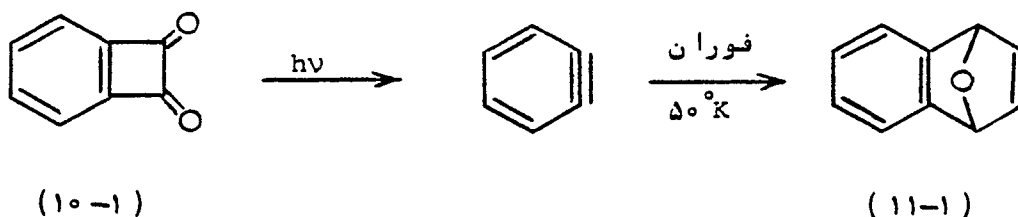


(۹-۱)

محاسبات و مطالعات نظری با روشهای مختلف مکانیک ملکولی، از جمله نظریه‌های میدان خودسازگار، ساختارهای متعددی با زوایا و مرتبه‌های پیوندی و همچنین ثوابت نیرو و سایر مشخصات را برای بنزاین تعیین کرده است به طوری که این ساختارها بتوانند بیانگر پاره‌ای از خواص طیف بینی این حد واسط باشند [۱۲].

تاکنون با روشهای ویژه‌ای نظیر استفاده از فتولیزتابشی^۱ و ماتریکس ایزوله‌کننده توانسته‌اند طیفهای ماوراء بنفش [۱۳]، مادون قرمز [۱۴]، و همچنین با بکارگیری طیف سنج جرمی تفکیک زمانی^۲ که قادر است طیفهای جرمی را با سرعت بسیار زیاد از یکدیگر تفکیک کند، طیف جرمی بنزاین را مورد مطالعه قرار دهند [۱۵].

مشاهده مستقیم برای تعیین ماهیت شیمیایی بنزاین در ماتریکی که شامل فوران است طراحی شده است. در این آزمایش در اثر تابش دهی ماتریکس ایزوله شده در دمای 8°K ، بنزاین را از بنزوسیکلویوتن دی آن (۱-۱۰)، تولید می کنند که در حضور فوران و با افزایش دما تا 50°K ، محصول افزایشی (۱-۴) دی هیدرو نفتالیین-۴-اندوکسید^۱ (۱-۱۱)، را بوجود می آورد. معادله (۱-۱).



معادله (۱-۱)

در این آزمایش ناپدید شدن باندهای IR مربوط به بنزاین در اثر گرم کردن تا 50°K به ظاهر شدن باندهای IR محصول افزایشی بنزاین - فوران (۱-۱۱)، نسبت داده می شود. این ارتباط مستقیم ناپدید شدن باندهای بنزاین با تشکیل محصول افزایشی هیچگونه شکی در مورد حضور این حد واسط فعال باقی نمی گذارد [۱۴].

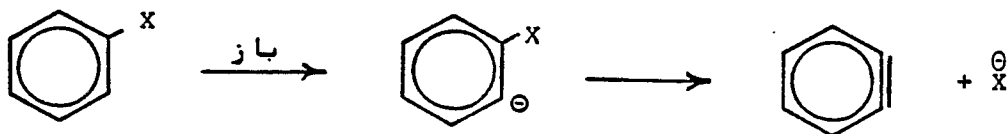
۴-۱- روشهای تولید بنزاین

با مراجعه به منابع کتابخانه ای و مطالعات نوشتاری مشخص می شود که روشهای بسیاری برای تولید بنزاین گزارش و ارائه شده است [۱۶]. بحث در مورد تمامی این روشها از محدوده این رساله خارج بوده و در اینجا فقط به ذکر پاره ای از روشهای مهم و کارآمد، بطور خلاصه اشاره می شود. یادآوری این نکته لازم است که، هر روش تحت شرایط مختلف تولید بنزاین دارای مزایا و معایب مختلفی می باشد و بسته به مواد شرکت کننده در واکنش، راندمانهای متغیری را تولید می کند. بدین لحاظ انتخاب پیش ساخت مناسب و شرایط بهینه از لحاظ حلال، واکنشگر مناسب، درجه حرارت و نحوه

تولید بنزاین از عوامل موثر در پیشبرد مطالعات شیمیائی این حد واسط فعال خواهد بود.

۱-۴-۱- تولید بنزاین از آنیونهای اورتو- هالوژنوفنیلها^۱

یکی از ابتدایی ترین روشهایی که برای تولید بنزاین استفاده شده است، بکارگیری بنزنهای استخلاف شده در موقعیت اورتو بوده که تحت شرایط بازی قسوی نظیر بتاسیم آمید، سدیم آمید، لیتیم دی اتیل آمید، آریل و آلکیل لیتیم ها، این حد واسط فعال را از طریق آنیونهای مربوطه شان بوجود می آورند [۱۷]. در واقع مهم ترین بررسی جوانب شیمی بنزاین در طی زمانی انجام پذیرفت که تنها روش تولید بنزاین استفاده از آنیونهای اورتو- هالوژنوفنیلها بود. مکانیزم دو مرحله ای کلی این واکنش در زیر آورده شده است [۱۶].



(۱۲-۱)

روشهای مختلفی که برای تهیه (۱۲-۱)، استفاده می شود شامل فلزدار کردن آریل هالیدها، تعویض فلز- هالوژن و واکنشهای تبدیل داخلی بر روی ترکیبات اورتو- دی هالوآروماتیکها می باشند. در جدول (۱-۱)، تعدادی از پیش ساختهای مهم بنزاین آورده شده است که شامل آنیونهای مربوطه شان نیز می باشد.

شماره	پیش ساخت بنزایین	آنیون حامله	روش تولید بنزایین	مرجع
الف ۱			فلزدا رکردن	۱۸
ب ۲			تبدیل داخلی - تعویض فلز- هالوژن	۱۹
۳			واکنش هالر- بوئر ^۱	۲۰
۴			پیرولیز ^۲	۲۱
۵		"	استفاده از فنیل لیتیم یا سدیم آلکوکسید	۲۲
۶		"	پیرولیز (کربوکسیل زدایی)	۲۳
۷			استفاده از بوتیل لیتیم	۲۴

الف : I, Cl, Br, f=x ب : I, Cl, Br, f=y=x

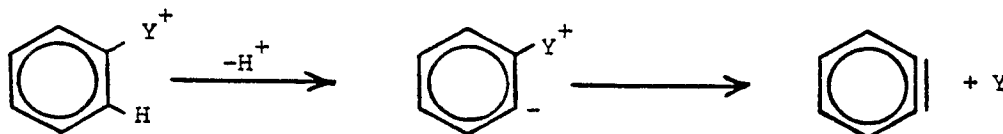
۱-۴-۲- روشهای دیگر تولید بنزایین

علاوه بر روشهایی که در فوق آورده شده است روشهای دیگری نیز وجود دارند که بر مبنای آنها، بنزایین تولید می‌گردد. بعضی از این روشها شامل خروج گروههای ترک شونده،

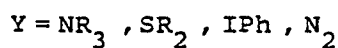
دی آزوتیزه کردن در حضور حلال غیر پروتون دهنده^۱، اکسیداسیون، پیرولیزوروشهای فتوشیمیایی می باشد.

گروههای ترک شونده معمولی کد در این مورد به صورت ملکول خنثی خارج می گردند

عبارتنداز: آمینها [۲۵]، سولفیدها [۲۶]، یدوبنزن [۲۷]، ونیتروژن [۲۸]،
معادله (۲-۱).



معادله (۲-۱)



R = آلکیل یا آریل

اکسیداسیون ترکیب ۱ و ۲- بنزوتیادی آزول - ۱ و ۱- دی اکسید (۱۳-۱)، توسط تترااستات سرب و واپاشی حرارتی بعدی آن تحت شرایط واکنش منجر به تولید بنزایسن می گردد؛ بنزایسن حاصله از این طریق توسط سیکلوپنتادی ان بدام انداخته شده و محصول افزایشی بنزونوربورنادی ان^۲ (۱۴-۱)، را با راندمان ۵۰% بوجود می آورد، این امر بیانگر تشکیل بنزایسن با غلظت قابل توجهی می باشد [۲۹]، معادله (۳-۱).

به طریق مشابهی اکسیداسیون ۱- آمینوبنزوتتری آزول (۱۵-۱)، حواسط بنزایسن را تولید می کند که توسط تتراسیکلون محصول افزایشی (۱۶-۱)، را با راندمان ۹۵% تولید می نماید [۳۰]، معادله (۴-۱).