



11.0.17

۸۷/۱/۱۰۹۷۳۳
۸۴/۱۳/۲۶



دانشکده علوم، گروه شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان:

حلقه گشایی نوکلئوفیلی اپوکسیدها در حضور معرف های

جدید

معصومه گیلانی زاده دیبج

استاد راهنما:

دکتر بهزاد زینی زاده

پاییز ۱۳۸۷

حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

۱۱۰۷۱۶

کتابخانه مرکزی
دانشگاه ارومیه

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۱

مورد پذیرش حیات محترم

پاجان ناخه، خانہ صغیرہ لیسنگ تاریخ: ۲۷/۹/۲۰ شماره:

داوران جارتبه عالی و نعرہ ۲۰/۱ قرار گرفت.

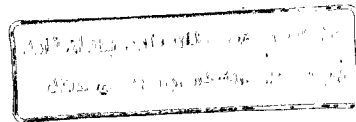
۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: دکتر لہزار زین العابدین

۲- استاد مشاور: —

۳- داور خارجی: دکتر کریم الہی دہلوی

۴- داور داخلی: دکتر خادہ نور زہرا سیال

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر سعید استاد باہی



تقدیم به

عزیزانی که یاوران سختی‌هایم بودند
و با صبوری خود
عاطفه را معنا بخشیدند
و شوق تحصیل را در من زنده نگه داشتند

پدر، مادر

و

همسر مهربانم

بدان امید که سپاسی باشد
بر محبت‌های بی دریغشان

تقدیر و تشکر

خداوند را شاکرم که این منت را بر من نهاد تا بتوانم این پایان نامه را که به ثمرنشستنش مرهون الطاف بیکران او بود، به اتمام برسانم.

در راه انجام پایان نامه و مراحل مطالعاتی و کاری آن از تلاش های پی گیر و بی وقفه استاد ارجمندم جناب آقای دکتر بهزاد زینی زاده بهره مند بوده و از زاهتمایی های ارزنده و پرثمرشان توشه ها برگرفته ام. زحمات ایشان را ارج نهاده، مراتب قدردانی خاص خود را اعلام می دارم.

از تمام اساتیدی که در طول دوران تحصیل از حضورشان بهره مند گردیده ام، کمال تشکر و امتنان را دارم. از آقای افغان و آقای ستمدیده که در طول کارهای آزمایشگاهی از هیچ کمکی دریغ نوزیدند، سپاسگزارم. از آقای قوبدل، مسئول دستگاه های *FT-IR* و *NMR*، که در طی این دوره زحمات بسیاری را متقبل شده اند، نهایت تشکر را دارم.

از تمام دوستان و همکلاسی هایم به ویژه خانم الناز امجدی و آقای احمد رشیدی نهایت تشکر و قدردانی را دارم. آرزوی سلامتی و توفیق روزافزون را برای تمامی این عزیزان و تمامی کسانی که مرا در این امر یاری کرده اند از درگاه ایزد منان خواستارم.

معصومه گیلانی زاده - پاییز ۱۳۸۷

چکیده

اپوکسیدها واسط‌های سنتزی مهم و مفیدی در سنتزهای آلی می‌باشند. آن‌ها می‌توانند به آسانی با استفاده از گروه‌های عاملی متعدد تهیه شوند. باز شدن حلقه اپوکسیدها می‌تواند تحت شرایط مختلفی صورت بگیرد، اما حلقه‌گشایی نوکلئوفیلی با استفاده از یک اسید لوئیس و یا یک باز قوی روشی است که بیشترین کاربرد و استفاده را برای سنتز ترکیبات ۱و۲- دو عاملی دارد.

در متون علمی معرف‌های زیادی برای باز کردن حلقه اپوکسیدی گزارش شده است ولی بیشتر این روش‌ها، نیاز به استفاده از معرف‌های گران‌قیمت و مقادیر استوکیومتری آن‌ها دارند. همچنین فضاگزینی پایین و مدت زمان طولانی انجام واکنش‌ها، بسیاری از این روش‌ها را با محدودیت‌هایی مواجه ساخته است، بنابراین توسعه متدهای جدید در این زمینه ضروری می‌باشد.

در این بررسی، ما ابتدا توجه خود را به واکنش‌های الکل‌لیز، استولیز و هیدرولیز اپوکسیدها با استفاده از مقادیر کاتالیستی SbF_3 معطوف ساختیم، در حضور این کاتالیست β -الکوکسی، β -استوکسی الکل‌ها و ۱و۲-دی‌ال‌های استخلاف شده با فضاگزینی و راندمان بالا حاصل می‌شوند.

در میان واکنش‌های نوکلئوفیلی، تبدیل مستقیم اپوکسیدها به ۱و۲-دی‌استات‌ها به عنوان گروه‌های محافظ و حد واسط‌های مفید در سنتزهای آلی، بسیار ارزشمند می‌باشند اما روش‌های بسیار کمی برای این تبدیلات گزارش شده است، بنابراین در ادامه بررسی‌های خود علاقه مند به مطالعه در این زمینه شدیم و کاتالیست‌های متعددی را مورد ارزیابی قرار دادیم، که در زیر به شرایط اجرای آن‌ها اشاره شده است.

- استیک انیدرید در حضور آنتیموان تری فلوراید / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور بوریک اسید / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور کبالت کلرید شش آبه / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور مولیبدن اکسید / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور سدیم استات سه آبه / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور نیکل استات چهار آبه / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور دی سدیم هیدروژن فسفات دوازده آبه / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه / شرایط رفلاکس

- استیک انیدرید در حضور مولکولار سیو / شرایط رفلاکس

در ادامه کار به علت اهمیت ۳۱-دی اکسولان ها، به بررسی روش های تهیه این ترکیبات از اپوکسیدها پرداختیم و موفق به ارائه روشی مؤثر در این زمینه شدیم که در زیر شرایط انجام آن آورده شده است.

- آنتیموان تری فلورید در حلال استون / شرایط رفلاکس

روش های ارائه شده در بالا دارای مزایای بسیاری می باشند که در میان آن ها می توان به شرایط ملایم انجام واکنش، جهت گزینی و فضاگزینی بالا، تهیه آسان، جداسازی راحت در خاتمه واکنش، راندمان بالا و زمان های کوتاه انجام واکنش اشاره نمود. چنین مزایایی، روش های پیشنهاد شده را به متدهای مورد توجهی برای پیوستن به متدولوژی های عصر حاضر تبدیل می کند.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- اپوکسیدها ۱
- ۱-۲- مروری کوتاه بر واکنش های باز شدن نوکلئوفیلی اپوکسیدها ۲
- ۱-۳- مروری کوتاه بر تهیه ۱ و ۲- دی استات ها از اپوکسیدها ۶
- ۱-۴- مروری کوتاه بر تهیه استال ها از اپوکسیدها ۱۲

فصل دوم: نتایج تجربی

- ۲-۱- کلیات ۱۸
- ۲-۲- دستورالعمل کلی برای الکلایز کاتالیستی اپوکسیدها با آنتیموان تری فلورید ۱۸
- ۲-۳- دستورالعمل اختصاصی برای متانولیز کاتالیستی استایرن اکسید با آنتیموان تری فلورید ۱۹
- ۲-۴- دستورالعمل کلی برای استولیز اپوکسیدها با آنتیموان تری فلورید ۱۹
- ۲-۵- دستورالعمل اختصاصی برای استولیز کاتالیستی فنیل گلیسیدیل اتر با آنتیموان تری فلورید ۲۰
- ۲-۶- دستورالعمل کلی برای هیدرولیز اپوکسیدها با آنتیموان تری فلورید ۲۰
- ۲-۷- دستورالعمل اختصاصی برای هیدرولیز کاتالیستی استایرن اکسید با آنتیموان تری فلورید ۲۱
- ۲-۸- دستورالعمل کلی برای تبدیل اپوکسیدها به ۱ و ۲- دی استات ها در حضور یکی از معرف های آنتیموان تری فلورید، بوریک اسید، کبالت کلرید شش آبه، مولیبدن اکسید، سدیم استات سه آبه، نیکل استات چهار آبه، دی سدیم هیدروژن فسفات دوازده آبه و سدیم هیدروژن سولفات یک آبه ۲۱
- ۲-۹- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل فنیل گلیسیدیل اتر به ۱ و ۲- دی استوکسی - ۳- فنوکسی پروپان در حضور آنتیموان تری فلورید ۲۲
- ۲-۱۰- دستورالعمل کلی برای تبدیل اپوکسیدها به ۱ و ۲- دی استات ها در حضور مولکولار سیو ۲۳

- ۱۱-۲- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل آلایل گلیسیدیل اتر به ۳- آلیلوکسی - ۲و۱- دی استوکسی پروپان در حضور مولکولار سیو $4A^{\circ}$ ۲۳
- ۱۲-۲- دستورالعمل کلی برای تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به استال ها در حضور آنتیموان تری فلورید..... ۲۴
- ۱۳-۲- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل کاتالیستی استایرن اکسید به ۲و۲- دی متیل- ۴- فنیل- ۱و۳- دی اکسولان در حضور آنتیموان تری فلورید ۲۴

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- الکلوز، استولیز و هیدرولیز حلقه اپوکسیدها در حضور آنتیموان تری فلورید ۲۶
- ۲-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور تری فلورید آنتیموان ۳۰
- ۳-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور بوریک اسید ۳۱
- ۴-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور کبالت کلرید شش آبه ۳۲
- ۵-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور مولیدن اکسید ۳۳
- ۶-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور سدیم استات سه آبه ۳۴
- ۷-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور نیکل استات چهار آبه ۳۶
- ۸-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور دی سدیم هیدروژن فسفات دوازده آبه ۳۶
- ۹-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه ۳۸
- ۱۰-۳- تبدیل اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور مولکولار سیو ۳۹
- ۱۱-۳- تهیه کاتالیستی ۱و۳- دی اکسولان ها از اپوکسیدها در حضور آنتیموان تری فلورید ۴۰
- ۱۲-۳- واکنش های ناموفق ۴۲

جداول

- جدول ۱-۳- الکلوز کاتالیستی اپوکسیدها در حضور آنتیموان تری فلورید ۴۴
- جدول ۲-۳- هیدرولیز و استولیز کاتالیستی اپوکسیدها در حضور آنتیموان تری فلورید ۴۶
- جدول ۳-۳- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به ۲و۱- دی استات ها در حضور آنتیموان تری فلورید ۴۸

- جدول ۳-۴- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور بوریک اسید..... ۴۹
- جدول ۳-۵- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور کبالت کلرید شش آبه..... ۵۰
- جدول ۳-۶- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور مولیبدن اکسید..... ۵۱
- جدول ۳-۷- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور سدیم استات سه آبه..... ۵۲
- جدول ۳-۸- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور نیکل استات چهار آبه..... ۵۳
- جدول ۳-۹- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور دی سدیم هیدروژن فسفات
دوازده آبه..... ۵۴
- جدول ۳-۱۰- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور سدیم هیدروژن سولفات
یک آبه..... ۵۵
- جدول ۳-۱۱- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۲- دی استات ها در حضور مولکولار سیو..... ۵۶
- جدول ۳-۱۲- تبدیل کاتالیستی اپوکسیدها به او۳- دی اکسولان ها در حضور آنتیموان تری فلورید..... ۵۷
- جدول ۳-۱۳- واکنش های ناموفق در رابطه با تبدیل استایرن اکسید به او۲- دی استات مربوطه..... ۵۸

داده های طیفی

- طیف ۳-۱- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- متوکسی - ۲- فنیل - ۱- اتانول..... ۶۰
- طیف ۳-۲- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- متوکسی - ۲- فنیل - ۱- اتانول..... ۶۱
- طیف ۳-۳- طیف $FT-IR (Neat, v cm^{-1})$ ترکیب ۲- متوکسی - ۲- فنیل - ۱- اتانول..... ۶۱
- طیف ۳-۴- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۱- استوکسی - ۳- فنوکسی - ۲- پروپانول..... ۶۲
- طیف ۳-۵- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۱- استوکسی - ۳- فنوکسی - ۲- پروپانول..... ۶۳
- طیف ۳-۶- طیف $FT-IR (Neat, v cm^{-1})$ ترکیب ۱- استوکسی - ۳- فنوکسی - ۲- پروپانول..... ۶۳
- طیف ۳-۷- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۱- فنیل - او۲- اتان دی ال..... ۶۴
- طیف ۳-۸- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۱- فنیل - او۲- اتان دی ال..... ۶۵

- طیف ۳-۹- طیف $FT-IR (KBr, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۱- فنیل- ۲- اوان- ۳- اتان دی ال..... ۶۵
- طیف ۳-۱۰- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۶۶
- طیف ۳-۱۱- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۶۷
- طیف ۳-۱۲- طیف $FT-IR (Neat, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۶۷
- طیف ۳-۱۳- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- ایزوپروپوکسی پروپان..... ۶۸
- طیف ۳-۱۴- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- ایزوپروپوکسی پروپان..... ۶۹
- طیف ۳-۱۵- طیف $FT-IR (Neat, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۲- اوان- ۳- ایزوپروپوکسی پروپان..... ۶۹
- طیف ۳-۱۶- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۱- فنیل اتان..... ۷۰
- طیف ۳-۱۷- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۱- فنیل اتان..... ۷۱
- طیف ۳-۱۸- طیف $FT-IR (Neat, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۲- اوان- ۱- فنیل اتان..... ۷۱
- طیف ۳-۱۹- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۳- آللوکسی- ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۷۲
- طیف ۳-۲۰- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۳- آللوکسی- ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۷۳
- طیف ۳-۲۱- طیف $FT-IR (Neat, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۳- آللوکسی- ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۷۳
- طیف ۳-۲۲- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- سیکلو هگزان..... ۷۴
- طیف ۳-۲۳- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- سیکلو هگزان..... ۷۵
- طیف ۳-۲۴- طیف $FT-IR (Neat, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۲- اوان- ۳- سیکلو هگزان..... ۷۵
- طیف ۳-۲۵- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- سیکلو هگزان..... ۷۶
- طیف ۳-۲۶- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۲- اوان- ۳- سیکلو هگزان..... ۷۷
- طیف ۳-۲۷- طیف $FT-IR (Neat, \nu cm^{-1})$ ترکیب ۲- اوان- ۳- سیکلو هگزان..... ۷۷
- طیف ۳-۲۸- طیف $^1H NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۳- کلرو- ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۷۸
- طیف ۳-۲۹- طیف $^{13}C NMR (CDCl_3)$ ترکیب ۳- کلرو- ۲- اوان- ۳- فنوکسی پروپان..... ۷۹

- طیف ۳-۳۰- طیف $FT-IR$ (Neat, ν cm^{-1}) ترکیب ۳- کلرو- ۲- دی استوکسی پروپان ۷۹
- طیف ۳-۳۱- طیف 1H NMR ($CDCl_3$) ترکیب ۲- دی متیل - ۴- فنیل - ۳- دی اکسولان ۸۰
- طیف ۳-۳۲- طیف ^{13}C NMR ($CDCl_3$) ترکیب ۲- دی متیل - ۴- فنیل - ۳- دی اکسولان ۸۱
- طیف ۳-۳۳- طیف $FT-IR$ (Neat, ν cm^{-1}) ترکیب ۲- دی متیل - ۴- فنیل - ۳- دی اکسولان ۸۱
- مراجع ۸۲

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اپوکسیدها

اپوکسیدها یا اکسیران‌ها دسته خاصی از اترهای حلقوی هستند که دارای یک حلقه سه اتمی شامل دو اتم کربن و یک اتم اکسیژن می‌باشند (شکل ۱-۱). رفتار اترهای حلقوی در اغلب موارد، به اترهای زنجیری شباهت دارد اما اپوکسیدها تنها اترهای حلقوی هستند که دارای رفتاری متفاوت با اترهای زنجیری می‌باشند. دلیل آن را می‌توان به انرژی فشار حلقه سه تایی نسبت داد که واکنش پذیری شیمیایی ویژه‌ای به اپوکسیدها می‌بخشد.



شکل ۱-۱

اپوکسیدها واسطه‌های سنتزی مهم و مفیدی در سنتزهای آلی می‌باشند.^۱ آن‌ها می‌توانند به آسانی تهیه شوند و کشش حلقه سه عضوی به همراه پلاریزاسیون پیوندهای کربن-اکسیژن آن‌ها را مستعد واکنش با دسته وسیعی از واکنش‌گرها مانند الکتروفیل‌ها، نوکلئوفیل‌ها، اسیدها، بازها، عوامل احیاء کننده و تعدادی از عوامل اکسید کننده نموده است. اما، حلقه گشایی نوکلئوفیلی با استفاده از یک اسید لوئیس و یا یک باز قوی روشی است که بیشترین کاربرد و استفاده را برای سنتز ترکیبات ۲و۱- دو عاملی دارد.^{۲-۲۱}

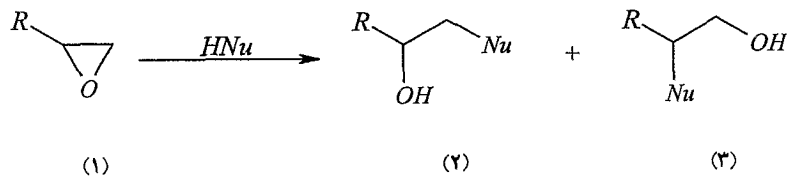
۲-۱- مروری کوتاه بر واکنش‌های باز شدن نوکلئوفیلی اپوکسیدها

باز شدن نوکلئوفیلی اپوکسیدها برای تشکیل محصولات ۱و۲- دو استخلافی به طور گسترده‌ای در سنتزهای آلی مورد مطالعه قرار گرفته است.^{۲۲-۲۳} باز شدن اپوکسیدها می‌تواند به وسیله دسته وسیعی از نوکلئوفیل‌ها صورت بگیرد، این نوکلئوفیل‌ها شامل ترکیبات اکسیژن‌دار (آب، الکل‌ها، فنول‌ها) و ترکیبات نیتروژن‌دار (آمین‌ها و مشتقات آن‌ها، آزید، ایزوسیانات)، اسیدها (هیدروژن سیانید، سولفونیک و کربوکسیلیک اسیدها)، ترکیبات سولفور (هیدروژن سولفید، تیول‌ها، تیوفنول‌ها، سولفیدها، تیواسیدها و آنیون‌های سولفور متعدد) و نوکلئوفیل‌های کربنی متعدد می‌باشند. باز شدن حلقه اپوکسیدی می‌تواند در شرایط اسیدی، بازی و یا خنثی انجام بگیرد، اما معلوم شده است که در حضور اسید، باز شدن حلقه اپوکسیدی سریع می‌گردد و واکنش به دلیل فشار حلقه، در شرایط ملایم‌تری صورت می‌گیرد. جهت‌گزینی در حلقه‌گشایی کاتالیز شده با اسید به ساختار اپوکسید بستگی دارد. هنگامی که هر دو اتم کربن اپوکسید نوع اول یا دوم باشند، حمله هسته‌دوست، عمدتاً به موقعیت کم استخلاف‌تر صورت می‌گیرد، اما در صورتی که یکی از اتم‌های کربن اپوکسید، نوع سوم باشد، حمله هسته‌دوست به کربن پر استخلاف‌تر انجام خواهد گرفت. حالت گذار حلقه‌گشایی اپوکسید در مجاورت کاتالیزگر اسیدی، دارای وضعیت هندسی شبه S_N2 و خصالت کربوکاتیونی شبه S_N1 می‌باشد.

اگرچه اکسیژن اتری معمولاً گروه ترک‌کننده ضعیفی در واکنش S_N2 به شمار می‌رود، واکنش‌پذیری حلقه سه‌تایی امکان انجام واکنش با یون هیدروکسید در دمای بالا را فراهم می‌آورد. باز شدن حلقه اپوکسید در اثر باز، واکنشی S_N2 است که در آن، حمله هسته‌دوست در اتم کربن کم استخلاف‌تر انجام می‌شود.

در محیط خنثی و بازی، واکنش با حمله نوکلئوفیل روی اپوکسید خنثی پیش می‌رود ولی در محیط اسیدی، قبل از حمله نوکلئوفیل، پروتونه شدن اپوکسید صورت می‌گیرد. به طور طبیعی، حمله نوکلئوفیل روی یک کربن اپوکسید از پشت اتفاق افتاده و منجر به وارونگی چترگونه استریوشیمی (وارونگی والدن) در این مرکز می‌گردد و محصولات ۱و۲- دو استخلافی نتیجه شده دارای رابطه ترانس بین نوکلئوفیل و گروه ترک‌شونده اکسیژن‌دار می‌باشند. باز شدن اپوکسیدهایی همانند سیکلوهگزن اکسید، معمولاً محصول ترانس دو محوری را ایجاد می‌کند. در اپوکسیدهای نامتقارن، حمله نوکلئوفیل به وسیله هر دو عامل الکترونی و فضایی استخلاف‌های روی اپوکسید کنترل می‌گردد. حمله

نوکلئوفیل روی یک اپوکسید تک استخلافی (۱)، می‌تواند در هر دو انتهای کم استخلاف یا پر استخلاف اپوکسید رخ دهد و به ترتیب فرم (۲) و (۳) را ایجاد کند (واکنش ۱-۱).



واکنش ۱-۱

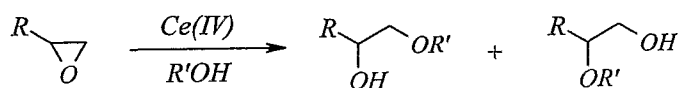
در محلول‌های خنثی و بازی، ترجیحاً حمله به سمتی که از لحاظ فضایی ممانعت کمتری دارد صورت می‌گیرد و محصول (۲) را ایجاد می‌کند و در محلول‌های اسیدی، معمولاً حمله نوکلئوفیل روی کربنی صورت می‌گیرد که بهتر می‌تواند بار مثبت را در حالت حد واسط پایدار کند، بنابراین در این حالت حمله روی کربن پر استخلاف‌تر صورت گرفته و محصول (۳) را ایجاد می‌کند. در محلول اسیدی، وقتی R استخلافی مانند فنیل یا وینیل باشد که بتواند بار مثبت حد واسط را به وسیله رزونانس پایدار نماید، حمله روی اتم کربن پر استخلاف‌تر صورت می‌گیرد و محصول (۳) را ایجاد می‌کند. اما، زمانی که R یک گروه الکترون کشنده است، حمله روی اتم کربنی انجام می‌گیرد که فاقد استخلاف است و محصول (۲) را ایجاد می‌کند.

در متون علمی، چندین معرف برای پیشبرد واکنش باز شدن حلقه اپوکسیدی در حضور نوکلئوفیل‌های اکسیژن‌دار، گزارش شده است. آلومینای طبیعی Wolem-۲۰۰ که از لحاظ تجارتي بسیار در دسترس است به عنوان یک واکنش‌گر هتروژن و ملایم در مجاورت الکل‌ها و استیک اسید گزارش شده است.^{۲۴-۲۶}

تبدیل سیکلوهگزن اکسید به ترانس ۱ و ۲-دی ال به وسیله آب و در حضور *Nafion-H* یک کاتالیست رزینی، اسید سولفونیک پرفلوئوره، گزارش شده است.^{۲۷} همچنین واکنش‌گرهای دیگری مانند فسفات اورگانوتین کندانسه شده،^{۲۸} لیتیم و منیزیم پرکلرات،^{۲۹} قلع تتراکلرید،^{۳۰} دی اتیل اتر- بور تری فلورید،^{۳۱} تری آلکیل آلومینیم،^{۳۲} آهن (III) کلرید،^{۳۳} آهن (III) کلرید ساپورت شده روی سیلیکاژل،^{۳۴} آلومینای دهیدره شده،^{۳۵} کمپلکس‌های لانتانئید،^{۳۶} بیسموت (III) کلرید^{۳۷} و آهن (III) تری فلوئورواستات^{۳۸} نیز برای واکنش‌های باز شدن نوکلئوفیلی اپوکسیدها گزارش شده‌اند ولی

تأثیر چنین معرفه‌هایی چندان رضایت بخش نیست زیرا این روش‌ها مستلزم مقادیر زیاد معرف، برای به دست آوردن محصولات دلخواه می‌باشند، البته واکنش‌هایی که در دماهای بالا صورت می‌گیرند از این قاعده پیروی نمی‌کنند. گزارش‌هایی نیز وجود دارد که واکنش‌های بازشدن فضاگزین اپوکسیدها را به وسیله متالوپورفیرین‌ها و کمپلکس‌های شیف باز فلز که به عنوان اسید لوئیس عمل می‌کنند، نشان می‌دهد.^{۳۹-۴۵}

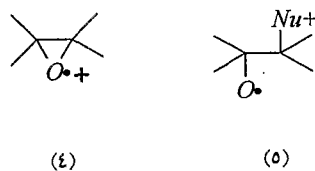
اخیراً تعدادی کاتالیست انتقال دهنده تک الکترون مانند ۳و۲-دی کلرو-۶و۵-دی سیانو-پارا-بنزوکینون (*DDQ*) و تتراسیانو اتیلن (*TCNE*) برای الکل‌ها، استولیز و تیولیز اپوکسیدها گزارش شده است.^{۴۶-۵۰} یکی از متدهای مؤثر و انتخابی، استفاده از نمک‌های *Ce(IV)* به عنوان کاتالیست در هیدرولیز، الکل‌ها و استولیز اپوکسیدها می‌باشد.^{۴۷-۴۸} در این روش، مکانیسم دقیق واکنش کاملاً مشخص نیست،^{۴۷} اما بر اساس نتایج به دست آمده از واکنش اپوکسیدها با نوکلئوفیل‌ها در حضور *Ce(IV)* (واکنش ۱-۲)



R or Epoxide: Ph, ClCH₂, CH₂=CHCH₂, Me₂CHOCH₂, PhOCH₂, cyclohexene oxide
R': H, Me, Et, n-Pr, i-Pr, t-Bu, Ac

واکنش ۱-۲

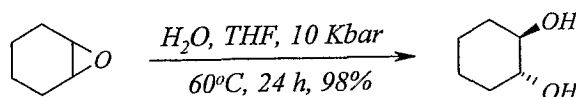
و در حضور آکریل آمید به عنوان یک عامل تله انداز رادیکال، رادیکال کاتیون‌های (۴) و (۵) به عنوان حدواسط برای این واکنش پیشنهاد شده است.



Nu: ROH, CH₃CO₂H, RSH, H₂O

طبیعت کاتالیستی واکنش می‌تواند منجر به تولید دوباره $Ce(IV)$ از واکنش رادیکال کاتیون (5) و $Ce(III)$ گردد. همچنین گزارش شده است که متانولیز الکل‌های آلیلی، بنزلی، نوع سوم و اپوکسیدها در حضور مقدار کاتالیستی نترات سرب آمونیم (CAN)، می‌تواند به وسیله پروتونی که از اکسیداسیون متانول تولید می‌شود، کاتالیز گردد.^{۵۱} $Ce(IV)$ ساپورت شده روی پلیمر^{۵۲} نیز به عنوان کاتالیزور برای باز شدن حلقه اپوکسیدها با نوکلئوفیل‌های اکسیژن‌دار استفاده شده است.

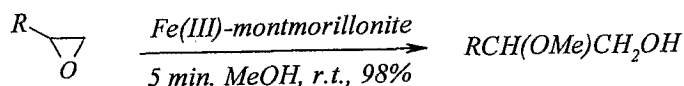
هیدرولیز اپوکسیدها نیز بدون حضور هیچ‌گونه کاتالیستی، تحت فشار بالا می‌تواند صورت بگیرد^{۵۳} (واکنش ۱-۳).



واکنش ۱-۳

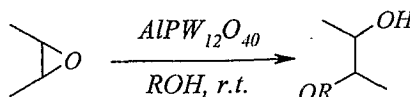
اخیراً متدهایی هم گزارش شده اند که شامل استفاده از آهن (III) ساپورت شده روی مونت موریلونیت،^{۵۴} آلومینیم دودکانتگستوفسفات،^{۵۵} $TiO(TFA)_2$, $TiCl_3(OTf)$ و آمونیم دکانتگستوسرات (IV)^{۵۶} می‌باشد.

آهن (III) ساپورت شده روی مونت موریلونیت، کاتالیست بسیار مؤثری برای الکل‌های استرئوسلکتیو اپوکسیدها با الکل‌های نوع اول، نوع دوم و نوع سوم، به عنوان حلال و نوکلئوفیل می‌باشد (واکنش ۱-۴).



واکنش ۱-۴

آلومینیوم دودکانتگستوفسفات ($ALPW_{12}O_{40}$) نیز به عنوان یک کاتالیست لوئیس اسید دوباره قابل استفاده ($reusable$)، برای باز کردن فضا‌گزين اپوکسیدها با الکل‌ها، استیک اسید و تیول‌ها گزارش شده است (واکنش ۱-۵).



واکنش ۱-۵

$TiO(TFA)_2$ و $TiCl_3(OTf)$ کاتالیست‌های بسیار مؤثر دیگری هستند که باز شدن انتخابی حلقه اپوکسیدها را توسط

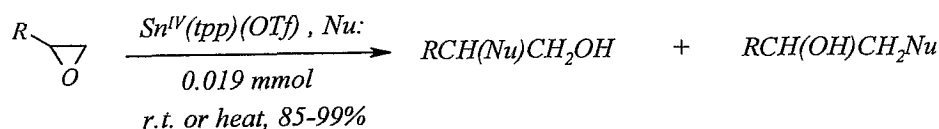
الکل‌ها، استیک اسید و آب به عنوان نوکلئوفیل با راندمان ۶۸-۹۹٪ کاتالیز می‌کنند.

آمونیم دکاتنگستو سرات (IV) نیز به عنوان کاتالیست مهم دیگری برای باز شدن حلقه اپوکسیدها با استفاده از آب،

الکل‌ها و استیک اسید گزارش شده است.

$[Sn^{IV}(tpp)(OTf)_2]^{O^+}$ نیز می‌تواند به عنوان یک کاتالیست کارا، برای الکل‌ها، استولیز و هیدرولیز اپوکسیدها به کار

برده شود (واکنش ۱-۶).

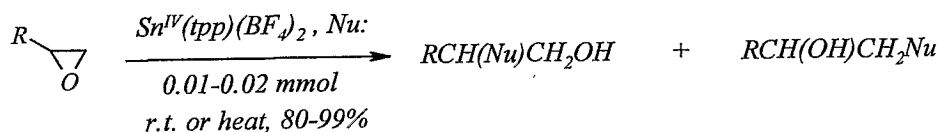


Nu: ROH, H₂O, AcOH

واکنش ۱-۶

$[Sn^{IV}(tpp)(BF_4)_2]^{O^+}$ هم، به عنوان کاتالیستی مؤثر برای حلقه گشایی اپوکسیدها توسط الکل‌ها، استیک اسید و

آب به کار می‌رود (واکنش ۱-۷).



Nu: ROH, H₂O, AcOH

واکنش ۱-۷

۱-۳- مروری کوتاه بر تهیه ۱ و ۲- دی استات‌ها از اپوکسیدها

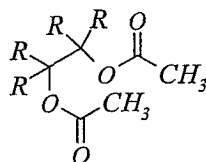
باز شدن اپوکسیدها برای تهیه الکل‌ها یکی از مفیدترین واکنش‌ها در سنتزهای آلی به شمار می‌آید.^{۵۹} استیل‌سیون

الکل‌ها یک فرایند اساسی در شیمی آلی و یک روش مؤثر و ارزان قیمت برای محافظت گروه‌های هیدروکسی در طی

اکسیداسیون، جفت شدن پیتیدی و واکنش‌های گلیکوزیداسیون می‌باشد.^{۶۰} ۱ و ۲- دی استات‌ها حد واسط‌های مفیدی

برای سنتزهای آلی به شمار می‌آیند، به همین دلیل باز شدن انتخابی اپوکسیدها برای تشکیل دی استات‌ها به جای

تشکیل دی ال‌ها بسیار حائز اهمیت است. ۱و۲- دی استات‌ها، بیس استرهای ترکیبات ۱و۲- دی ال می‌باشند، در حالت کلی ۱و۲- دی استات‌ها را می‌توان به صورت ساختار زیر نشان داد (شکل ۱-۲).

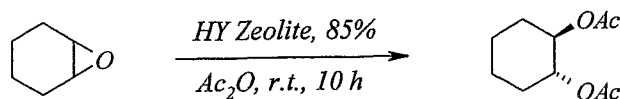


شکل ۱-۲

در میان واکنش‌های باز شدن حلقهٔ اپوکسیدی، تبدیل مستقیم اپوکسیدها به ۱و۲- دی استات‌ها از اهمیت فراوانی برخوردار است، برخلاف سایر واکنش‌ها، متدهای بسیار کمی برای تهیهٔ ۱و۲- دی استات‌ها از اپوکسیدها گزارش شده است که شامل استفاده از استیک انیدرید با آلومینو سیلیکات، 61a HY Zeolite 61b فسفرس، 62 ترکیبات بور 63 و سولفوریک اسید، 64 و 65 $Er(OTf)_3$ می‌باشند، در میان آن‌ها سولفوریک اسید، 66 HY Zeolite $Er(OTf)_3$ دارای نتایج قابل قبولی هستند. کاتالیست هتروژن HY Zeolite، در سال ۲۰۰۱ برای تبدیل اپوکسیدها به ۱و۲- دی استات‌ها گزارش گردید. 61b

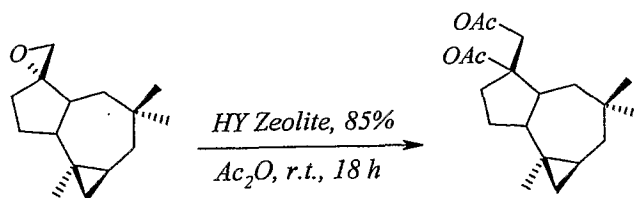
زئولیت‌ها کانی‌های سیلیکاته می‌باشند، این ترکیبات در دهه‌های اخیر به عنوان کاتالیست برای واکنش‌های آلی فضاگزين بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که علت آن را می‌توان خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند، انتخاب‌گری ساختاری (*shape selectivity*)، طبیعت اسیدی و بازی و پایداری حرارتی بسیار زیاد آن‌ها در نظر گرفت. 66 علاوه بر این، دلیل اصلی استفاده از این نوع کاتالیست‌ها، هتروژن بودن کاتالیست است که بدین ترتیب از مزایای یک کاتالیست هتروژن مانند مناسب بودن برای استفاده، جداسازی آسان، آب‌گریزی و ... برخوردار می‌گردد. این خصوصیات سبب شده است که زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست‌های مهمی در واکنش‌های مختلف به کار برده شوند. 67 در این روش، تولید ۱و۲- دی استات‌ها در دمای اتاق، در یک زمان تثبیت شده (*fixed time*) و در حضور مخلوطی از اپوکسید (۱۰ میلی مول)، استیک انیدرید (۵۰ میلی مول) و زئولیت HY (۰/۵ گرم)، بدون اجرای فرایند اضافی روی کاتالیزور صورت می‌گیرد و در همهٔ موارد راندمان بالای (۷۵-۹۵٪) برای واکنش دیده می‌شود.

سیکلوهگزن اکسید در حضور این کاتالیست محصول ۲ا- دی استات مربوطه را در مدت زمان ۱۰ ساعت با راندمان ۸۵٪ ایجاد می کند (واکنش ۱-۸).



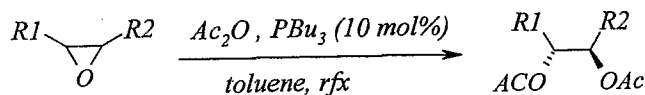
واکنش ۱-۸

تحت شرایط ذکر شده، اپوکسیدهای کایرال با ابقای کامل کنفیگوراسیون، به آسانی و با راندمان خوبی به دی استات‌های مربوطه تبدیل می‌شوند^{۶۸} (واکنش ۱-۹).



واکنش ۱-۹

در سال ۲۰۰۳، اورگانوفسفین‌ها^{۶۹} به عنوان کاتالیزورهایی گزارش شدند که می‌توانند واکنش‌های باز شدن حلقه اپوکسیدی را به طور چشم‌گیری پیش ببرند. بر این اساس مشخص گردید که فعال‌سازی انیدرید با مقدار کاتالیستی از تری بوتیل فسفین تحت شرایط خنثی، باز شدن اپوکسیدها را برای تولید ۲ا- دی ال استرها با راندمان بالا، تسهیل می‌کند^{۶۹-۷۱} (واکنش ۱-۱۰).



واکنش ۱-۱۰

بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که در صورت، عدم حضور تری بوتیل فسفین، هیچ‌گونه واکنشی صورت نمی‌گیرد.