





دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی آلی

**عنوان:**

حلقه گشایی مکان گزین اپوکسیدها به هالوهیدرین‌ها توسط هالوژن مولکولی در حضور ۲، ۲- دی تیو دی آنیلین

و

واکنش سه جزیی مانیک کتونهای آروماتیک، آلدهیدها و آمین‌ها در حضور معرف فریک هیدروژن سولفات

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

تحقیق و نگارش:

افسانه علیپور

## اطلاعات مربوط به چکیده پایان نامه



نام و نام خانوادگی: افسانه علی پور  
رشته: شیمی - شیمی آلی  
دوره: نوبت اول

شماره دانشجو: ۸۶۱۳۳۱۵۰۲۱  
دانشکده: علوم  
مقطع: کارشناسی ارشد

**عنوان پایان نامه :** حلقه گشایی مکان گزین اپوکسیدها به هالوهیدرین‌ها توسط هالوزن مولکولی در حضور ۲،۲-دی تیو دی آنیلین؛ واکنش سه جزئی مانیک کتونهای آروماتیک، آلدهیدها و آمین‌ها در حضور معرف فریک هیدروژن سولفات

تاریخ دفاع: ۰۴/۰۵/۱۳۸۹ (mm-dd-yyyy)

تعداد صفحات: ۱۵۰

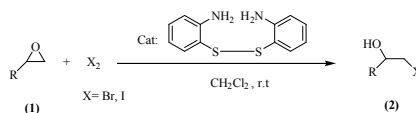
**کلمات کلیدی :** ۲،۲-دی تیو دی آنیلین؛ حلقه گشایی؛ پلی یداید؛ هالو هیدرین؛ تک طرفی؛  $\beta$ -آمینو کربوتیل؛ فریک هیدروژن سولفات؛ کاتالیست هتروژن

**استاد راهنما:** حسین عشقی

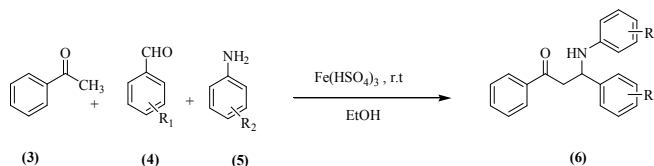
**استاد مشاور :**

### چکیده :

در این رساله حلقه گشایی مکان‌گزین اپوکسیدها توسط هالوزن مولکولی در حضور ۲،۲-دی تیو دی آنیلین به عنوان کاتالیزور جدید مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. هالوهیدرین‌ها با بهره‌ای بالا در شرایط ملایم بدست می‌آیند. از محاسن عمده این روش می‌توان از تنوع پذیری، مکان‌گزینی بالا، استفاده از کاتالیزوری جامد، ارزان، در دسترس از لحاظ تجاری، شرایط ملایم و خنثی و مدت زمان کوتاه واکنش نام برد. برهمکنش ید با یک سری از کاتالیزورها با استفاده از طیفسنجی UV مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیزور فوق در تشکیل یون پلی یداید موثر می‌باشد. ابتدا کمپلکس  $I_3^-$   $[(2,2'-Dithio-dianiline)I]^+$  تشکیل می‌شود که با افزودن مقادیر اضافی ید امکان حجیم‌تر شدن یداید در ضمن واکنش وجود دارد. این نوکلئوفیل حجیم نقش مهمی در مکان‌گزینی بالای واکنش دارد که ناشی از حمله نوکلئوفیل به کربن با ازدحام فضایی کمتر است.



در بخش دیگر واکنش سه جزئی مانیک کتونهای آروماتیک، آلدهید و آمین‌ها در حضور معرف فریک هیدروژن سولفات بررسی شده است. فریک هیدروژن سولفات، واکنش سه جزئی - تک طرفی مانیک بین استوفنون، آلدهیدهای آروماتیک و آمینهای آروماتیک در حلال اتانول و دمای اتاق را کاتالیز می‌کند و ترکیبات  $\beta$ -آمینو کربوتیل مربوطه با بهره خوب تا عالی بدست می‌آیند. زمان کوتاه واکنش، بهره عالی، راحتی استحصال، تنوع پذیری در استفاده از آلدهیدهای و آمینهای مختلف به نحوی که حتی آمینهای دارای استخلاف در موقعیت اورتو هم با بهره رضایت بخشی به محصول تبدیل می‌شوند. در نهایت قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست از مزایای جالب این واکنش می‌باشد.



فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- اپوکسیدها و واکنش پذیری آنها.....
۲	۱-۱-۱ - حلقه گشایی نوکلئوفیلی اپوکسیدها.....
۳	۱-۱-۲ - حلقه گشایی اپوکسیدها و تهیه هالوهیدرینها.....
۴	۱-۱-۲-۱ - گسست اپوکسیدها در حضور هالیدهای فلزی.....
۸	۱-۱-۲-۲ - گسست اپوکسیدها در حضور معرفهای بتا- هالوبوران.....
۱۰	۱-۱-۲-۳ - گسست اپوکسیدها در حضور معرفهای اسید لوئیس.....
۱۱	۱-۱-۲-۴ - گسست اپوکسیدها در حضور معرف گرینارد.....
۱۱	۱-۱-۲-۵ - گسست اپوکسیدها توسط عناصر هالوژن.....
۱۴	۱-۱-۳- کاربردهای سنتزی هالوهیدرینها.....
۱۴	۱-۱-۳-۱ - تهیه الكلها از اپوکسیدها.....
۱۵	۱-۱-۳-۲- سنتز مواد طبیعی دریایی هالوژنه شده.....
۱۸	۱-۲- واکنشهای چند جزئی.....
۱۸	۱-۲-۱ - انواع واکنشهای سه جزئی.....
۱۸	۱-۲-۱-۱ - تراکم بیگینلی.....
۱۹	۱-۲-۱-۲ - واکنش مانیک.....
۱۹	۱-۲-۱-۳ - واکنش هانش.....
۲۰	۱-۲-۱-۴ - واکنش پتاسیس.....
۲۰	۱-۲-۱-۵ - واکنش پاسرینی.....
۲۱	۱-۲-۱-۶ - واکنش استراکر.....
۲۱	۱-۲-۱-۷ - تراکم گرایکو.....
۲۲	۱-۲-۱-۸ - سنتز آلفا-آمینو فسفونات.....
۲۳	۱-۲-۱-۹ - سنتز آمینهای همو آلیلی.....
۲۴	۱-۲-۱-۱۰ - سنتز آمینهای پروپارژیل.....
۲۴	۱-۲-۱-۱۱ - واکنش آزا- بایلیس-هیلمن.....
۲۵	۱-۲-۱-۱۲ - واکنش آزا-دیلز-آلدر.....
۲۶	۱-۲-۱-۱۳ - واکنش ریفورماتسکی.....
۲۷	۱-۲-۲- واکنش چهار جزئی.....
۲۷	۱-۲-۲-۱ - واکنش یوگی.....
۲۷	۱-۲-۲-۲ - واکنش آسینگر.....
۲۸	۱-۲-۳ - واکنش مانیک.....

- ۲۹-۱-۳-۲-۱- مکانیسم واکنش مانیک.....
- ۳۰-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون.....
- ۳۱-۱-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور ترکیبات آلی.....
- ۳۴-۲-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور مایعات یونی.....
- ۳۵-۳-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور نمکهای فلزات نادر.....
- ۳۵-۴-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور ید.....
- ۳۶-۵-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور نمکهای فلزات واسطه.....
- ۳۷-۶-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور اسید برونشتد.....
- ۳۸-۷-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور اسید لوئیس.....
- ۳۹-۸-۴-۲-۱- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون در حضور نانو کاتالیست.....
- ۴۱-۵-۲-۱- کاربرد سنتزی ترکیبات بتا- آمینو کتون.....

### فصل دوم: بحث و بررسی نتایج

- ۴۴-۱-۲- بررسی تشکیل کمپلکسهای پلی یداید از برهمکنش ید مولکولی با مولکولهای دهنده الکترون.....
- ۴۴-۱-۱-۲- برهمکنشهای بین مولکولی.....
- ۴۴-۲-۱-۲- محلولهای ید.....
- ۴۵-۳-۱-۲- اتم نیتروژن به عنوان دهنده الکترون.....
- ۴۵-۴-۱-۲- قدرت نسبی الکترون دهندهگی و پذیرندگی.....
- ۴۷-۵-۱-۲- یونهای هالید به عنوان الکترون دهنده، کمپلکس پلی هالوژن.....
- ۴۷-۶-۱-۲- بررسی تشکیل پلی هالیدها در حلالهای آلی.....
- ۴۸-۷-۱-۲- بررسی برهمکنش کاتالیزورهای مختلف با ید.....
- ۴۸-۸-۱-۲- بررسی طیف ماوراء بنفش (UV) محلول کاتالیزورها با ید مولکولی.....
- ۵۵-۲- بررسی حلقه گشایی استایرن اکسید توسط ید مولکولی در حضور کاتالیزورهای مختلف.....
- ۵۸-۱-۲-۲- بررسی حلقه گشایی اپوکسیدهای مختلف توسط هالوژن در حضور مقدار کاتالیزوری از ۲، ۲- دی تیو دی آنیلین.....
- ۶۱-۲-۲- مکانیسم حلقه گشایی اپوکسیدها توسط هالوژن مولکولی در حضور کاتالیزور ۲، ۲- دی تیو دی آنیلین.....
- ۶۲-۳-۲-۲- بررسی ویژگیهای طیفی بارز محصولات هالوهیدرین.....
- ۶۲-۱-۳-۲-۲- سنتز ۲- یدو - ۱ - فنیل - ۱ - اتانول (۲۴۴a).....
- ۶۳-۲-۳-۲-۲- سنتز ۳- یدو - ۱ - فنوکسی - ۲ - پروپانول (۲۴۴b).....
- ۶۴-۳-۳-۲-۲- سنتز ۳- یدو - ۱ - (۳- متوکسی - فنوکسی) - ۲ - پروپانول (۲۴۴c).....
- ۶۵-۴-۳-۲-۲- سنتز ۲- برم - ۱ - فنیل - ۱ - اتانول (۲۴۴d).....
- ۶۶-۵-۳-۲-۲- سنتز ۳- برم - ۱ - (۳- متوکسی - فنوکسی) - ۲ - پروپانول (۲۴۴e).....
- ۶۷-۳-۲- بررسی شرایط سنتز بتا- آمینو کتون.....
- ۶۹-۱-۳-۲- بررسی شرایط بهینه خصلت کاتالیزگری فریک هیدروژن سولفات  $Fe(HSO_4)_3$ .....
- ۷۱-۲-۳-۲- نتایج سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتون.....
- ۷۵-۳-۳-۲- مکانیسم واکنش مانیک.....

- ۷۶-۳-۲ بررسی ویژگیهای طیفی بارز ترکیبات بتا- آمینو کتون.....
- ۷۶-۳-۲-۱-۴-۳ سنتز ۳- آنیلینو- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵a).....
- ۷۷-۳-۲-۲-۴-۳ سنتز ۳- (۴- تولیدینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵b).....
- ۷۸-۳-۲-۳-۴-۳ سنتز ۳- (۴- متوکسی آنیلینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵c).....
- ۷۹-۳-۲-۴-۴-۳ سنتز ۳- (۲- فلورو آنیلینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵d).....
- ۸۰-۳-۲-۵-۴-۳ سنتز ۳- (۳، ۴- دی متیل آنیلینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵e).....
- ۸۱-۳-۲-۶-۴-۳ سنتز ۳- (سیکلوهگزیل آمینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵f).....
- ۸۲-۳-۲-۷-۴-۳ سنتز ۳- آنیلینو- (۴- متیل فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵g).....
- ۸۳-۳-۲-۸-۴-۳ سنتز ۳- (۴- متیل فنیل) ۱- فنیل- ۳- (۴- تولیدینو)- ۱- پروپانول (۲۵۵h).....
- ۸۴-۳-۲-۹-۴-۳ سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۲- هیدروکسی فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵i).....
- ۸۵-۳-۲-۱۰-۴-۳ سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۴- نیترو فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵j).....
- ۸۶-۳-۲-۱۱-۴-۳ سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۲- فوریل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵k).....
- ۸۷-۳-۲-۱۲-۴-۳ سنتز ۳- (۴- کلروفنیل)- ۳- (۱- نفتیل آمینو)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵l).....
- ۸۸-۳-۲-۱۳-۴-۳ سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۴- متوکسی فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵m).....

## فصل سوم: روش تجربی

- ۹۱- روش تجربی.....
- ۹۱- کلیات.....
- ۹۲-۱-۳- بررسی تشکیل  $I_3^-$  در حلالهای مختلف.....
- ۹۲-۱-۱-۳- بررسی UV محلول آنیلینها با ید مولکولی.....
- ۹۲-۲-۳- بررسی حلقه گشایی استایرن اکسید توسط ید در حضور آنیلینها.....
- ۹۳-۱-۲-۳- سنتز هالوهیدرینها در حضور ۲، ۲- دی تیو دی آنیلین.....
- ۹۳-۱-۱-۲-۳- سنتز ۲- یدو- ۱- فنیل- ۱- اتانول (۲۴۴a).....
- ۹۴-۲-۱-۲-۳- سنتز ۳- یدو- ۱- فنوکسی- ۲- پروپانول (۲۴۴b).....
- ۹۴-۳-۱-۲-۳- سنتز ۳- یدو- ۱- (۳- متوکسی - فنوکسی)- ۲- پروپانول (۲۴۴c).....
- ۹۴-۴-۱-۲-۳- سنتز ۲- برم- ۱- فنیل اتانول (۲۴۴d).....
- ۹۵-۵-۱-۲-۳- سنتز ۳- برم- ۱- (۳- متوکسی - فنوکسی)- ۲- پروپانول (۲۴۴e).....
- ۹۶-۳-۳- تهیه فریک هیدروژن سولفات  $Fe(HSO_4)_3$ .....
- ۹۶-۱-۳-۲- سنتز ترکیبات بتا- آمینو کتونها.....
- ۹۷-۱-۱-۳-۳- سنتز ۳- آنیلینو- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵a).....
- ۹۷-۲-۱-۳-۳- سنتز ۳- (۴- تولیدینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵b).....
- ۹۸-۳-۱-۳-۳- سنتز ۳- (۴- متوکسی آنیلینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵c).....
- ۹۸-۴-۱-۳-۳- سنتز ۳- (۲- فلورو آنیلینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵d).....
- ۹۹-۵-۱-۳-۳- سنتز ۳- (۳، ۴- دی متیل آنیلینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵e).....
- ۹۹-۶-۱-۳-۳- سنتز ۳- (سیکلوهگزیل آمینو)- ۱، ۳- دی فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵f).....

- ۱۰۰ ..... سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۴- متیل فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵g).....
- ۱۰۱ ..... سنتز ۳- (۴- متیل فنیل) ۱- فنیل- ۳- (۴- تولیدینو)- ۱- پروپانول (۲۵۵h).....
- ۱۰۱ ..... سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۲- هیدروکسی فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵i).....
- ۱۰۲ ..... سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۴- نیترو فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵j).....
- ۱۰۲ ..... سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۲- فوریل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵k).....
- ۱۰۳ ..... سنتز ۳- (۴- کلرو فنیل)- ۳- (۱- نفتیل آمینو)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵l).....
- ۱۰۳ ..... سنتز ۳- آنیلینو- ۳- (۴- متوکسی فنیل)- ۱- فنیل- ۱- پروپانول (۲۵۵m).....

#### فصل چهارم

- ۱۰۶ ..... منابع و ضامم

## فهرست جداول

- جدول ۲-۱: مقایسه قدرت دهندگی - پذیرندگی در مولکولهای مختلف..... ۴۶
- جدول ۲-۲: واکنش استایرن اکسید با ید در حضور کاتالیزورهای مختلف در دمای اتاق..... ۵۷
- جدول ۲-۳: واکنش اپوکسیدهای مختلف با ید و برم مولکولی در حضور ۲،۲-دی تیو دی آنیلین بعنوان کاتالیزور..... ۵۹
- جدول ۲-۴: نتایج بدست آمده از بررسی اثر حلال در واکنشهای سه جزیی مانیک در حضور معرف فریک هیدروژن سولفات..... ۷۰
- جدول ۲-۵: نتایج حاصل از تهیه بتا- آمینو کتون به روش واکنش یک مرحله‌ای سه جزیی استوفنون، آلدهیدها و آنیلینها در حضور مقدار کاتالیزوری فریک هیدروژن سولفات..... ۷۳





**فصل اول:**  
**مقدمه**

## ۱-۱ - اپوکسیدها و واکنش پذیری آنها

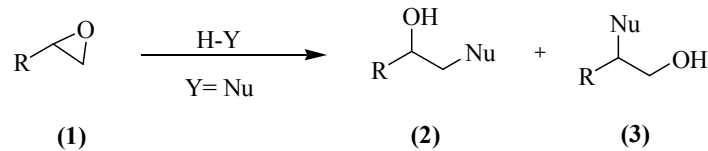
ترکیبی که دارای حلقه سه ضلعی اکسیژن دار باشد اپوکسید یا اکسیران نامیده می‌شود. این ترکیب که واسطه‌ی مهمی در سنتز ترکیبات آلی به شمار می‌رود به دلیل قطبیت و کشش حلقه سه ضلعی آنها نسبت به انجام واکنش با انواع واکنشگرهای نوکلئوفیلی، الکتروفیلی، اسیدها، بازها، عوامل احیاء کننده و اکسید کننده حساس می‌باشد [۱].

### ۱-۱-۱ - حلقه گشایی نوکلئوفیلی اپوکسیدها

اپوکسیدها توسط انواع نوکلئوفیل‌ها حلقه گشایی می‌شوند که این نوکلئوفیل‌ها شامل ترکیب‌های اکسیژن‌دار (آب، الکل و فنول‌ها)، ترکیب‌های نیتروژن‌دار (آمین‌ها و مشتقات آنها، آزیدها و ایزوسیانات)، اسیدها (هیدروژن هالید، هیدروژن سیانید، اسید و کربوکسیلیک اسیدها)، ترکیب‌های سولفور (هیدروژن سولفور، تیول، تیو فنول‌ها، سولفیدها و تیو اسیدها) و انواع نوکلئوفیل‌های کربنی می‌باشند.

حلقه گشایی در محلول‌های خنثی، اسیدی و بازی قابل انجام است اما حضور اسید معمولاً باعث تسریع حلقه گشایی می‌شود. در محلول‌های خنثی و بازی نوکلئوفیل به اپوکسید خنثی حمله می‌نماید. اما در محلول‌های اسیدی پس از پروتون‌دار شدن اپوکسید حمله نوکلئوفیل انجام می‌گیرد. واکنش در محلول‌های قلیایی معمولاً از یک مکانیسم  $SN_2$  تبعیت می‌نماید. ولی در شرایط اسیدی از یک مکانیسم  $SN_2$  شبه  $SN_1$  تبعیت می‌نماید. چون در محصولات ۱، ۲- دی استخلافی اغلب نوکلئوفیل و گروه اکسیژن اتری به صورت ترانس قرار دارند بنابراین واکنش از یک مکانیسم  $SN_1$  با تشکیل کربوکاتیون آزاد نمی‌تواند تبعیت نماید.

در اپوکسیدهای نامتقارن حمله نوکلئوفیل تابعی از ساختمان، مکانیسم و شرایط واکنش می‌باشد. در اپوکسیدهای تک استخلافی حمله نوکلئوفیل ممکن است به کربن کم استخلاف یا پر استخلاف انجام گرفته و تولید یکی از محصولات (۲) یا (۳) را ترجیح دهد شمای (۱-۱).

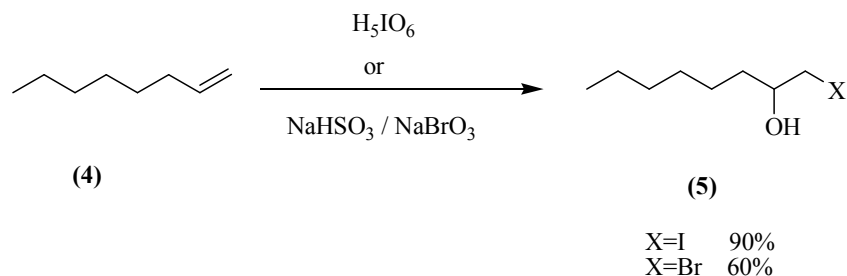


شماي ۱-۱

در محلول‌های خنثی و بازی اضافه شدن نوکلئوفیل به کربن کم استخلاف ارجحیت دارد و محصول (۲) بدست می‌آید. اما در محلول‌های اسیدی اغلب تمایل حمله نوکلئوفیل به کربن با استخلاف بیشتر می‌باشد، چون در حالت گذار بار مثبت بیشتری روی کربن با استخلاف بیشتر ظاهر می‌شود [۱]. مقالات مروری متعددی در زمینه حلقه گشایی اپوکسیدها با نوکلئوفیل‌های مختلف منتشر شده است [۲-۶]. در این رساله به حلقه گشایی اپوکسیدها و تبدیل آنها به هالوهیدرین‌ها پرداخته می‌شود.

### ۱-۱-۲ - حلقه گشایی اپوکسیدها و تهیه هالوهیدرین‌ها

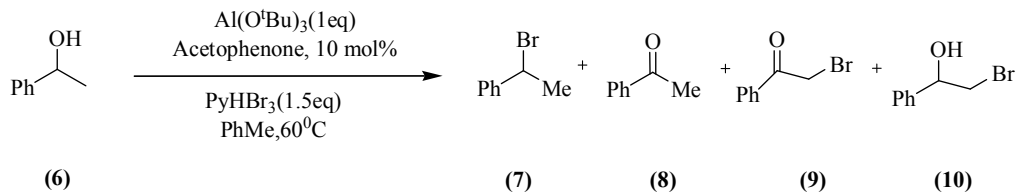
گسترده ترین روش در تهیه هالوهیدرین‌ها بر مبنای حلقه گشایی از اپوکسیدها بنا نهاده شده است، اما روش‌های دیگری نیز وجود دارد که از آنها می‌توان به تبدیل آلکن‌ها به هالوهیدرین در حضور هیپوهالو اسیدها اشاره کرد که در حین عمل از واکنش سدیم برومات در حضور سدیم سولفیت بدست می‌آیند [۷] (شماي ۱-۲). اما چون افزایش به اولفین‌های نامتقارن مکان گزین نیست، این روش سنتزی جذابیت خود را از دست داده است.



شماي ۱-۲

روش دیگر بتا- برم دارنمودن غیر مستقیم الکل‌ها در حضور مقدار کاتالیتیکی کتون مربوطه می‌باشد. اکسیداسیون برگشت‌پذیر یک الکل به کتون بر مبنای شیمی انول- انولات شرایط را برای این

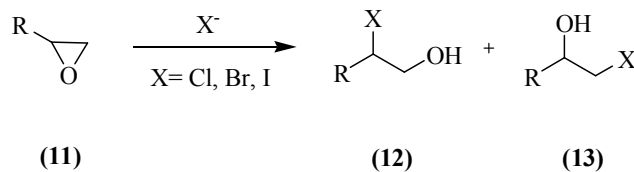
واکنش فراهم می‌نماید. در این واکنش مخلوطی از چند محصول بدست می‌آید که محصول عمده هالوهیدرین (۱۰) می‌باشد [۸] (شماي ۳-۱).



شماي ۳-۱

### ۱-۱-۲-۱- گسست اپوکسیدها در حضور هالیدهای فلزی

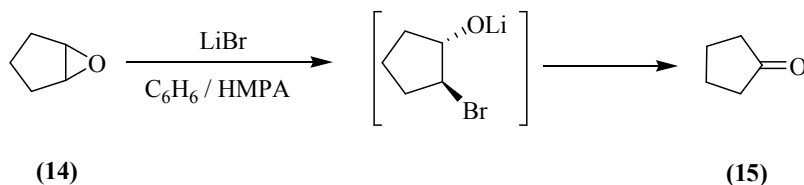
استفاده از هالیدهای فلزی ساده و پیچیده در حلقه گشایی اپوکسیدها گزارش شده است که منجر به توسعه روشهای تهیه هالو هیدرین‌ها با مکان‌گزینی بالا و شیمی‌گزینی همراه با کنترل شیمی فضایی گردیده است. گسست اکسیران‌ها منجر به تهیه هالو هیدرین‌های مجاور می‌شود (شماي ۴-۱).



شماي ۴-۱

لیتیم برمید در حلال هگزا متیل فسفوران آمید با اکسیرانهای ساده در سال‌های ۱۹۷۱ و

۱۹۷۳ با اپوکسیدهای حلقوی گزارش شده است [۹-۱۰] (شماي ۵-۱).

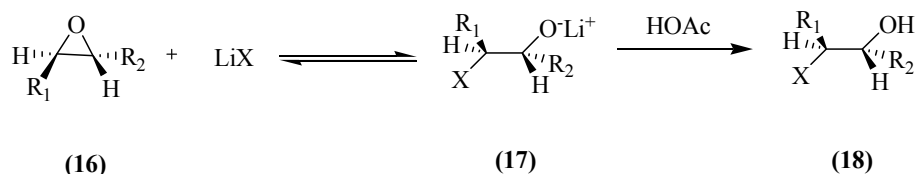


شماي ۵-۱

واضح است که برموهیدرین ممکن است در نوآرایی ساختمانی به وجود آمده باشد اما تلاشی برای تبدیل این روش کار به روش عمومی نشده است.

واکنش اپوکسیدهای نامتقارن با لیتیم هالید در حضور اسید استیک در حلال تتراهیدرو فوران با مکان گزینی بالایی به هالوهیدرین تبدیل می‌شود (شمای ۶-۱).

نقش استیک اسید در پروتون دار کردن آلکوکسید واسطه می‌باشد، اپوکسیدهای حاوی گروههایی مثل CN, OPh, OTHP, OMOM بوده‌اند که با بهره بالا به هالوهیدرین‌های مجاور تبدیل شده‌اند و تبدیل استایرن اکسید به هالوهیدرین از مکان گزینی بالایی برخوردار است [۱۱].



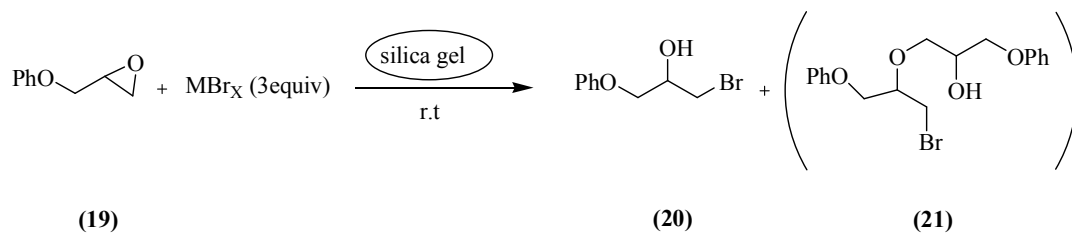
$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CN}, \text{OPh}, \text{OBN}, \text{OTBDM}, \text{OMOM}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

شمای ۶-۱

مکانیسم واکنش حلقه گشایی اپوکسیدها عکس حلقه گشایی توسط اسیدها می‌باشد در اینجا ابتدا یون هالید حمله می‌کند سپس عمل پروتون دار شدن صورت می‌گیرد در حالیکه یون هالید در موقعیت کربن کم استخلاف قرار می‌گیرد.

واکنش اپوکسیدهای نامتقارن با لیتیم هالید در حضور سیلیکاژل با مکان گزینی بالایی به هالوهیدرین تبدیل می‌شود [۱۲] (شمای ۷-۱).



شمای ۷-۱

هنگام استفاده از سیلیکاژل افزایش طول زنجیر ترکیب اپوکسید باعث کاهش بازدهی واکنش

می‌شود.

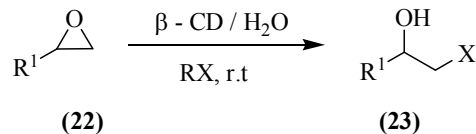
بهترین روش استفاده از کاتالیزورهای سوپرامولکولار است. به عنوان مثال استفاده از

بتا-سیکلودکسترین می‌باشد در این واکنش از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود. در این روش سنتزی

هیچ محصول جانبی تشکیل نمی‌شود. سیکلودکسترین علاوه بر فعال کردن اپوکسیدها نقش بسزایی در

مکان‌گزینی بالای واکنش دارد و این به دلیل تشکیل کمپلکس می‌باشد [۱۳] (شماي ۸-۱).

در این روش همچنین گروه‌های حساس به اسید غیرفعال هستند.



R<sup>1</sup>=Alkyl, Aryloxy, Phenyl  
R=H, Li, X= Cl, Br and I

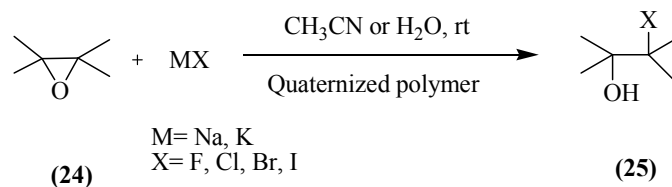
شماي ۸-۱

کاتالیزورانتقال فاز پلی‌آکریل آمید و تری‌آمونیم هالیدها به عنوان یک کاتالیزورانتقال فاز

جدید می‌باشد که واکنش حلقه‌گشایی اپوکسیدها را با هالیدهای فلزی به هالوهیدرین مربوطه تبدیل

می‌کند [۱۴] (شماي ۹-۱). پلی‌آکریل آمید و مانند آنها به عنوان کاتالیزور کمک حلال برای واکنش

جانشینی نوکلئوفیلی تحت شرایط دو فازي و سه فازي بکار می‌رود.

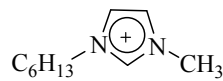


شماي ۹-۱

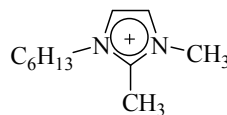
در این روش از آب و استونیتریل به عنوان حلال استفاده می‌شود. از مزایای این واکنش

عملکرد ساده آن، شرایط ملایم، زمان کوتاه، مکان‌گزینی بالا، قابل بازیافت و دوباره استفاده کردن است.

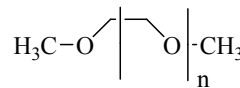
همچنین مایعات یونی هم این واکنش را کاتالیز می‌کنند. مایعات یونی بکار رفته در این واکنش شامل دو نوع لیگاند می‌باشد لیگاند باز زنجیر (۲۸) و پلی اترهای حلقوی (۲۶) و (۲۷) می‌باشد [۱۵] (شمای ۱۰-۱) و (شمای ۱۱-۱).



(26)

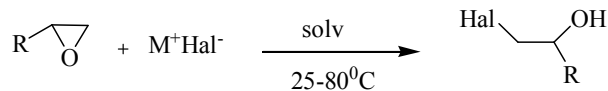


(27)



(28)

شمای ۱۰-۱

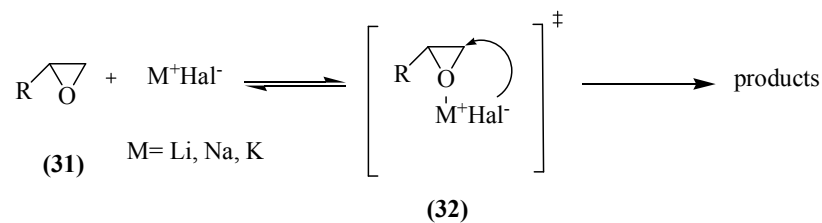


(29)

(30)

شمای ۱۱-۱

مکانیسم این واکنش‌ها یک مکانیسم همزمان پوش-پول (push-pull) است. در فرایند فعالسازی، جفت یون هالید فلزی در حالیکه کاتیون بار منفی اتم اکسیژن را پایدار می‌کند حمله نوکلئوفیلی توسط آنیون هالید در کربن مجاور صورت می‌گیرد (شمای ۱۲-۱).



(31)

(32)

شمای ۱۲-۱

بازدهی واکنش به نوع کاتیون بستگی دارد فعالیت کاتیون لیتیم بیشتر از فعالیت کاتیون سدیم و کاتیون سدیم بیشتر از کاتیون پتاسیم است.

بازدهی واکنش علاوه بر نوع کاتیون به توپولوژی لیگاند بستگی دارد. بازدهی واکنش توسط

لیگاند باز زنجیر بیشتر از پلی اترهای حلقوی است.

### ۱-۲-۲- گسست اپوکسیدها در حضور معرف‌های بتا- هالوبوران

تعدادی از واکنشگرهای حاوی اتم بور به عنوان واکنشگرهای مناسب در گسست اترهای

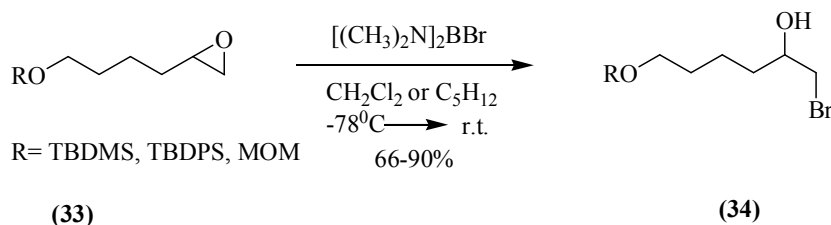
آلیفاتیک و آروماتیک بکار گرفته شده است [۱۶]. این واکنشگرهای بور که با حضور استخلاف های هترو

اتم یا آلکیل فعالیت آنها کاهش می‌یابد برای حلقه گشایی اکسیرانها به هالوهیدرین مورد آزمایش قرار

گرفته‌اند. اولین بار استفاده از بتا- برموبیس (دی متیل آمینو) بوران (BDB) در سال ۱۹۸۶ گزارش شده

است [۱۷]. این واکنشگر باعث حلقه گشایی شیمی‌گزین اکسیران در حضور گروه‌های محافظ الکلهای

می‌شود از طرفی دیگر واکنشگر بایستی در حین عمل تشکیل شود. (شمای ۱-۱۳).



### شمای ۱-۱۳

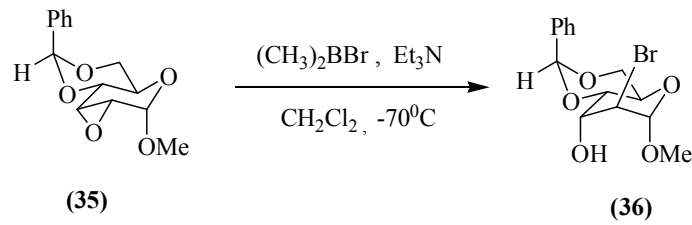
دی آلکیل بورانها معمولا برای گسست گروه‌های محافظ اتری مورد استفاده قرار می‌گیرند.

این ترکیبها قادرند انواع اکسیرانها را به برموهیدرینهای مربوطه تبدیل نمایند. مثال زیر نشانگر مقاومت

گروه استوناید در شرایط واکنش می‌باشد. واکنش سریع و تمیز در ۷۸- در حلال دی کلرومتان با افزایش

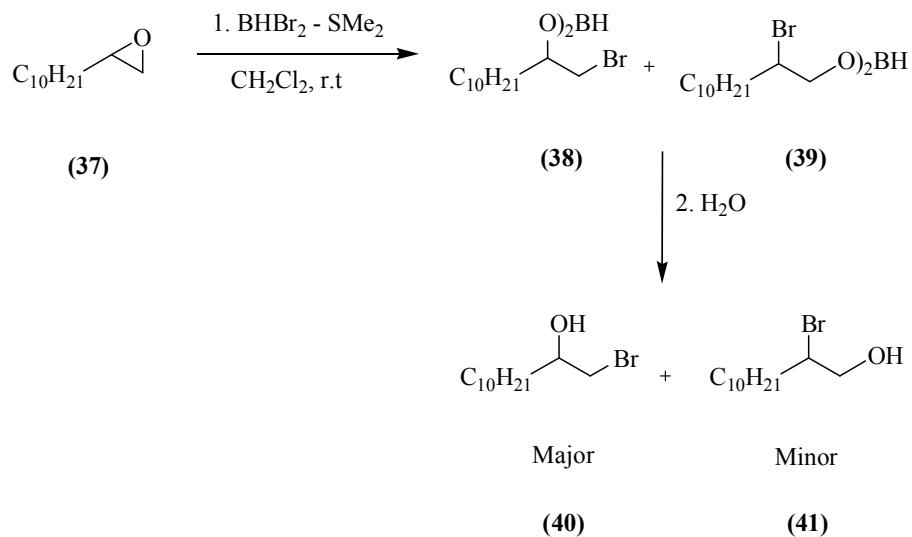
تری اتیل آمین انجام می‌گیرد (شمای ۱-۱۴) [۱۸-۲۰].





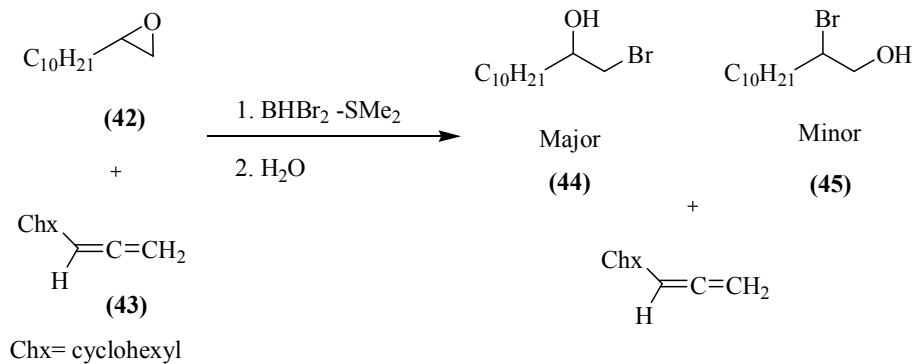
شمای ۱۴-۱

دی برم بوران-دی متیل سولفید واکنشگرهایی با مکان‌گزینی بالا برای تبدیل اپوکسید به برم هیدرین مجاور می‌باشند. به دلیل اینکه هم اتم برم و هم اتم هیدروژن در این معرف‌ها قابل انتقال هستند (شمای ۱۵-۱).



شمای ۱۵-۱

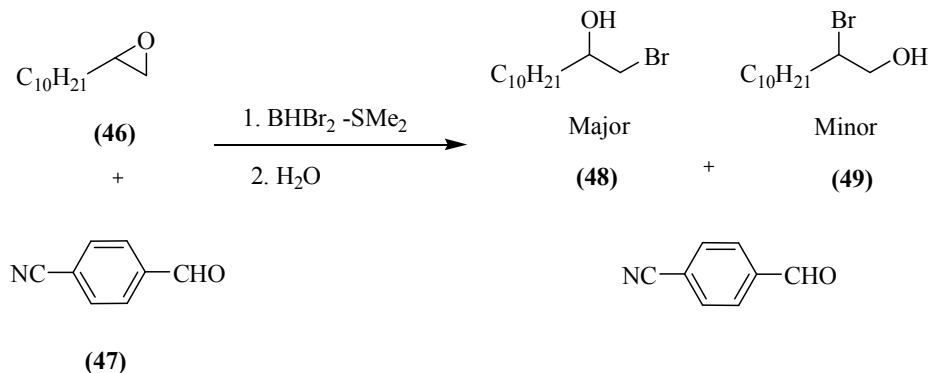
این معرف همچنین از شیمی‌گزینی بالایی در باز کردن حلقه اپوکسیدها در حضور آلکن، آلکین و پیوند کربن اکسیژن مانند آلکیل اترها، آلیل اترها، آریل اترها، بنزیل اترها، پیرانیل استال و کتال برخوردار است (شمای ۱۶-۱).



شمای ۱۶-۱

چندین گروه عاملی کاهش یافتنی مانند آلدهید، کتون، نیتریل، آزید، کلرو و استر در طی

واکنش بی‌اثر هستند [۲۱] (شمای ۱۷-۱).



شمای ۱۷-۱

### ۱-۲-۳ - گسست اپوکسیدها در حضور معرفهای اسید لوئیس

در حالیکه برمیدهای مس و روی، اسیدهای لوئیس موثری در حلقه‌گشایی اپوکسیدها

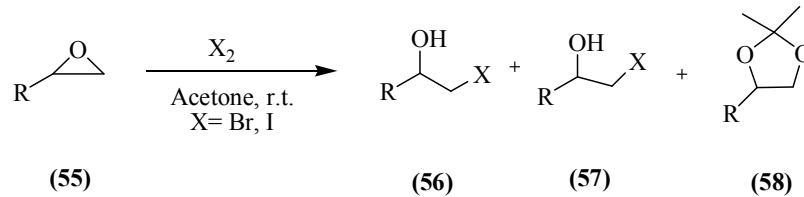
نیستند، منیزیم برمید در حلال استونیتریل در دمای صفر درجه سانتیگراد بالاترین بازدهی (۹۷٪) را دارد.

منیزیم برمید حلقه‌گشایی اپوکسیدها را در حضور نوکلئوفیل‌های موجود مانند گروه آمین و

هیدروکسیل که امکان تشکیل حلقه درون مولکولی هست انجام می‌دهد [۲۲] (شمای ۱۸-۱).



کم، مکان گزینی پایین، زمان طولانی واکنش و تشکیل محصول جانبی استوناید (۵۸) در محلول استون را دارا می باشد (شمای ۲۰-۱).

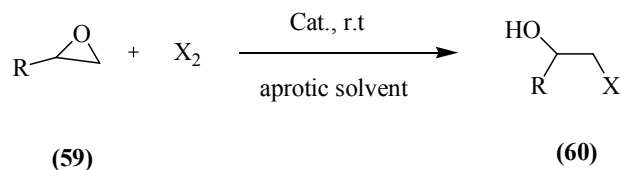


شمای ۲۰-۱

اخیرا دکتر شرقی و همکارانش حلقه گشایی مکان گزین اپوکسیدها را به هالوهیدرین‌ها توسط هالوژن مولکولی در حضور کاتالیزورهای سنتزی کراون اترها [۲۵-۲۶]، دی آمینو پودنها [۲۷]، کمپلکس شیف بازها با فلزات واسطه [۲۸]، متالو پورفیرین‌ها [۲۹] و ۲-فنیل-۲-پیریدیل ایمیدازولیدین (PPI) [۳۰] گزارش داده اند.

دکتر عشقی و همکارانش حلقه گشایی اپوکسیدها را در حضور پودنها در سال ۲۰۰۴ [۳۱] و در حضور متیمازول-دی سولفید در سال ۲۰۰۸ [۳۲] توسط هالوژن مولکولی با مکان گزینی و بازدهی بالا گزارش دادند.

این روش کارها حلقه گشایی اپوکسیدهای مختلف را به سرعت و به صورت مکان گزینی به هالوهیدرین تبدیل می نمایند (شمای ۲۱-۱).



شمای ۲۱-۱