

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تربیت معلم تهران

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی آلی

عنوان:

تهیه و بررسی محصولات افزایشی نیتریل اکسایدها با دو قطبی دوست‌ها

استاد راهنما:

دکتر محمد علی بیگدلی

استاد مشاور:

دکتر عظیم ضیایی

دانشجو:

محمد محمدی پور

خرداد ۱۳۹۰

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

طلایه دارن کیش مهرورزی، که برهترتار سپید مویشان هزاران دین
دارم، آنان که چشمانم به فروغ نگاه مهربانشان روشن و لب هایم به
لطف کلام پر از صفایشان گویاست.

تقدیر و شکر:

منت خدای را غرور جل که توفیق کسب قطره‌ای کوچک از دریای بیکران علم و دانش را به این بنده حقیر عطا فرمود. بدون شک آنچه باعث به انجام رسیدن این تحقیق گردید، لطف پروردگار و مساعدت اساتید بزرگوار بود که سال‌ها خوشه‌چین علم و معرفتشان بوده‌ام و شایسته تقدیر و شکر فراوان هستند. بهترین پاس‌هایم، به محضر استاد عزیز و گرانقدرم، جناب آقای دکتر محمد علی بیکدلی، تقدیم می‌دارم، که همواره، دلسوزانه و با صبوری و ژرف‌اندیشی و باینش دقیق راهگشای من بودند. بدون شک خود را برین رهنمودهای مشتقانه ایشان می‌دانم که با حوصله تمام و نکته‌بینی‌های دقیق، هدایت بنده را در گذر از وادی علم به عمده گرفتند.

سپاسگزاری می‌کنم، از جناب آقای دکتر عظیم ضیایی، که بی‌شائبه از اندوخته‌های علمی خود بر من ارزانی داشتند و در راه انجام این پژوهش مرا از راه‌های‌های ارزشمند خود بهره‌مند ساختند و از پیچ‌کوششی در جهت غنای این پژوهش دین‌نکردند و از نظر ایشان بهره‌مآگرفته‌ام. و نیز از اساتید گرانقدر، سرکار خانم دکتر مرجانی و جناب آقای دکتر حبیبی که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل کردند، کمال شکر و قدردانی را دارم.

بهمچنین پاس‌بیکران و اتنان قلبی خود را به محضر پدر دلسوز و مادر صبور و خواهران بزرگوار و برادران گرامی‌ام که همواره مایه مباحثات و افتخار من بوده‌اند، مستند و همچنین تمام دوستانی که بی‌پیچ‌چشم داشتی مرا یاری نمودند تقدیم می‌کنم. در نهایت امیدوارم که کاستی‌های قلم حقیر را با سخاوت و گذشت خود عفو بفرمایید.

چکیده

نیتریل اکسایدها یکی از مهمترین حدواسطها در شیمی آلی هستند. بیشتر نیتریل اکسایدها (RCNO) نیمه عمر کوتاهی دارند، فعال بوده و جداسازی آنها به صورت خالص ممکن نیست. ترکیب‌های اولفینی و استیلنی واکنش‌گرهای مفیدی برای به دام انداختن آنها می‌باشند.

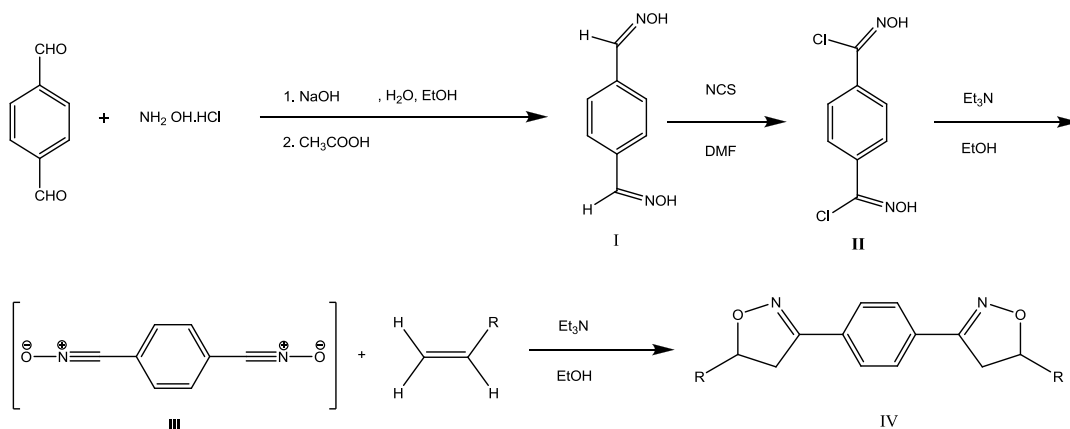
نیتریل اکسایدها حلقه‌زایی [۳+۲] را با اولفین‌ها و استیلنی‌ها انجام می‌دهند که به ترتیب ایزوکسازولین‌ها و ایزوکسازول‌ها به دست می‌آیند.

در این تحقیق ترفتالدهید ابتدا به ترفتالدوکسیم (I) تبدیل شده و سپس کلردار و در ادامه

هیدروکلرزدایی و ترکیب بیس (نیتریل اکساید) (III) تهیه شده است. واکنش حلقه‌زایی ۱،۳-

دوقطبی بیس (نیتریل اکساید) تهیه شده در محیط واکنش با دوقطبی دوست‌های متفاوت

دی-ایزوکسازول‌ها (IV) را تولید کرد.



فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۲
- ۲- روشهای تهیه نیتریل اکسایدها ۵
- ۱-۲- تشکیل از آلدوکسیم ۵
- ۲-۲ تشکیل از ترکیب های نیترو آلیفاتیک..... ۹
- ۱-۳-۲ تشکیل به وسیله حلقه برگشتی..... ۱۱
- ۴-۲ روش های دیگر ۱۳
- ۳- واکنش های نیتریل اکسایدها..... ۱۷
- ۱-۳-۱- دimer شدن و و ایزومر شدن..... ۱۷
- ۲-۳- اکسیژن زدایی ۲۳
- ۳-۳- افزایش هسته دوست‌ها..... ۲۵
- ۴-۳- واکنش های حلقه زایی ۱،۳-دوقطبی..... ۲۸
- ۴-۳-۱ حلقه زایی با پیوند دوگانه $C=C$ ۳۱

- ۳۲.....۳-۴-۱-۱-آلکن‌ها
- ۴۰.....۳-۴-۱-۲-آلکادی‌انها و تری‌ان‌ها
- ۴۳.....۳-۴-۱-۳-مشتق‌های سیکلوآلکن
- ۴۸.....۳-۴-۱-۴-آروماتیک‌ها و ترکیب‌های وابسته
- ۴۹.....۳-۴-۱-۵-فولرن‌ها
- ۵۰.....۳-۴-۱-۶-هتروسیکل‌ها
- ۵۳.....۳-۴-۲-آلدیمین‌ها، کتیمین‌ها، و ترکیب‌های وابسته به عنوان دوقطبی دوست
- ۵۵.....۴-۴-کاربردهای نیتریل اکسایدها
- ۵۵.....۴-۱-سنتز ترکیبات کربوسیکلیک
- ۵۵.....۴-۲-ترکیبات هتروسیکل
- ۵۶.....۴-۳-سنتز ترکیبات بیولوژیکی
- ۵۷.....۴-۴-کاربردهای دیگر
- ۶۰.....۵-هالوژن‌دار کردن آلدوکسیم‌ها

فصل دوم: بخش تجربی

- ۶۴.....دستگاه‌ها و مواد شیمیائی
- ۶۵.....۱-تهیه ترفتال‌دوکسیم

- ۶۶..... ۲- تهیه ترفتالدوکسیم کلراید.....
- ۶۷..... ۳- روش عمومی تهیه بیس ایزوکسازولین ها.....
- ۷۰..... ۳-۱- سنتز N -۱-(۱-آدامانتیل) آکریلامید.....
- ۷۱..... ۴- اطلاعات طیفی مربوط به محصول های.....
- ۷۱..... ۴-۱- محصول شماره (۱).....
- ۷۲..... ۴-۲- محصول شماره (۲).....
- ۷۲..... ۴-۳- محصول شماره (۳).....
- ۷۳..... ۴-۴- محصول شماره (۴).....
- ۷۴..... ۴-۵- محصول شماره (۵).....
- ۷۵..... ۴-۶- محصول شماره (۶).....
- ۷۶..... ۵- کاتالیست های بازی استفاده شده.....
- ۷۶..... ۵-۱- تری اتیل آمین نشانده شده روی سیلیکاژل.....
- ۷۷..... ۵-۲- OH- نشانده شده روی سیلیکاژل.....
- ۷۸..... ۶- تغییر شرایط واکنش به صورت بدون حلال.....

- ۷- واکنش‌های ناموفق ترفتال‌دوکسیم با بعضی دوقطبی دوست‌ها..... ۷۸
- ۱-۷ سنتز متیل ۴-اکسوتترا‌هیدرو-۲H-تیوپیران ۸۰
- ۱-۱-۷- سنتز ۳،۴-دی‌هیدرو-۲H-۴-تیوپیرانون..... ۸۱
- ۸- آروماتیزه کردن حلقه‌های ایزوکسازولین به ایزوکسازول..... ۸۲
- ۱-۸-۱- کربوکسیلات‌زدایی به وسیله حرارت دادن..... ۸۳
- ۲-۸-۲- برم‌دار کردن و هیدروبرم‌زدایی..... ۸۳

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- هدف از سنتز..... ۸۷
- ۲- مکانیسم واکنش‌های انجام شده..... ۸۷
- ۱-۲-۱- مکانیسم تهیه اکسیم از ترفتال‌دهید..... ۸۷
- ۲-۲-۲- کلردار شدن اکسیم..... ۸۸
- ۳-۲-۳- مکانیسم واکنش‌های حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی..... ۸۸
- ۱-۴-۱- بررسی واکنش‌ها و محصول‌ها..... ۹۰

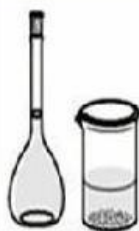
- ۳۵- تحلیل طیفی محصول ها..... ۹۴
- ۱-۵ - ۴،۱- بیس- (متیل ۵،۴-دی هیدرو-۵-ایزوکسازول کربوکسیلات-۳-ایل) بنزن (شماره ۱) ۹۴
- ۲-۵ - ۴،۱- بیس- (۵-فنیل-۵،۴-دی هیدروایزوکسازول-۳-ایل) بنزن (شماره ۲) ۹۷
- ۳-۵ - ۴،۱- بیس- (۵،۴-دی هیدرو-۵-ایزوکسازول-۳-ایل اتیل اتر) بنزن (شماره ۳) ۹۹
- ۴-۵ - ۴،۱- بیس- (۵N-تری سیکلو [۳.۳.۱.۱^{۳،۷}] دکا-۱-ایل-۵،۴-دی هیدرو-۵-ایزوکسازول-کربوکسامید-۳-ایل) بنزن (شماره ۴) ۱۰۱
- ۵-۵ - ۴،۱- بیس- (۳a، ۴،۵، ۶a-تتراهیدرو فورو [۳،d-۲] ایزوکسازول-۳-ایل) بنزن (شماره ۵) ۱۰۳
- ۶-۵ - ۴،۱- بیس- (۵،۴-دی هیدرو-۵-ایزوکسازول کربونیتریل-۳-ایل) بنزن (شماره ۶) ۱۰۵
- پیوست ها
- طیف های ترکیب های تهیه شده ۱۰۹
- منابع ۱۳۷

فصل اول:

✓ مقدمه

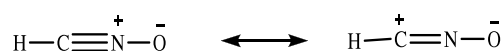
✓ واکنش‌های نیتریل اکسایدها

✓ هالوژن‌دار کردن آلدوکسیم‌ها



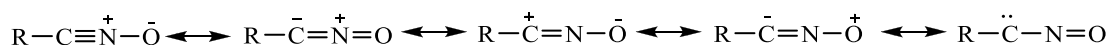
ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

نیتریل اکسایدها (RCNO) مشتق‌های فولمینیک اسید (HCNO) می‌باشند این ترکیب‌ها با عنوان نیتریل اکسایدها نامگذاری می‌شوند. به‌عنوان مثال، می‌توان از بنزونیتریل اکساید، مزیتونیتریل اکساید، تیوفن-۲-کربونیتریل اکساید نام برد.



فولمینیک اسید

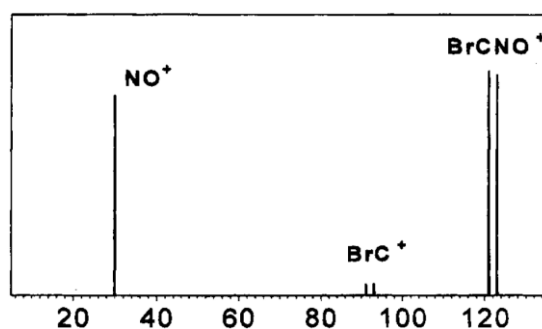
رفتار شیمیایی نیتریل اکسایدها با توجه به ساختارهای رزونانسی زیر قابل توجیه است.



ناپایداری اکثر نیتریل اکسایدها (بعضی از آنها قابلیت انفجار دارند) باعث به تعویق افتادن مطالعه ویژگی‌های فیزیکی آنها شده است. با این حال نشریه‌هایی افزون بر بررسی نیتریل اکسایدهای پایدار، نیتریل اکسایدهای ناپایدار را نیز مورد توجه قرار داده‌اند. داده‌های طیف جرمی نیتریل اکسایدها و دیگر ترکیب‌های ناپایدار شامل پیوند N^+-X^- در یک مقاله مروری خلاصه شده است [۱].

نیتریل اکسایدهای ناپایدار XCNO (X= ONC, NC, Cl, Br, Me) گزارش شده‌اند و هر یک از آنها در فاز گازی با روش‌های طیف سنجی فوتوالکترون He I [۲] و mid-IR با دقت پایین، IR با دقت بالا و اسپکتروسکوپی ریزموج و روش‌های دیگر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳، ۴].

به عنوان مثال، طیف جرمی BrCNO که در شکل ۱-۱ آمده است. در مورد طیف IR مربوط به BrCNO تنها دو مد جنبشی متقارن (ν_1) و (ν_2) پایین تر از 400 cm^{-1} مشاهده می شود. همیچنین فرکانس کششی مربوط به CNO در 1321 cm^{-1} و 2211 cm^{-1} مشاهده می شود [۵].

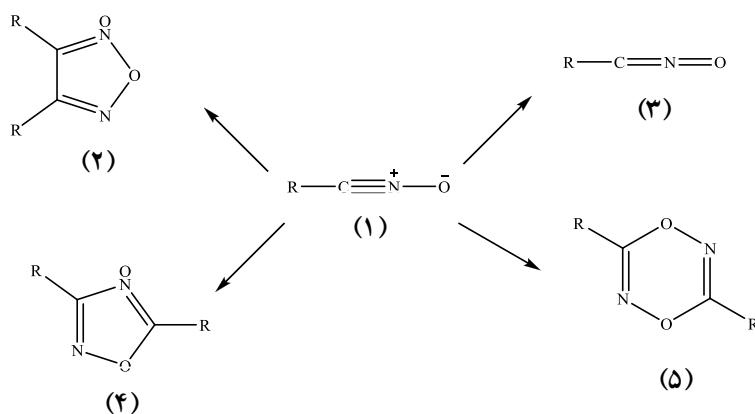


شکل ۱-۱ طیف جرمی He-I (amu) مربوط به ترکیب BrCNO

پارامترهای گرمایشیمیایی بعضی از نیتریل اکسایدهای ناپایدار با استفاده از داده های مشابه برای مولکول های پایدار تخمین زده شده است. بنابراین برای ترکیب های ۶،۴،۲-تری متیل بنزونیتریل-N-اکساید و ۶،۴،۲-تری متوکسی بنزو نیتریل-N-اکساید، آنتالپی مولی استاندارد سوختن و تصعید در $298/15$ درجه کلوین به وسیله کالریمتر ایستا و میکروکالریمتر، امکان حصول آنتالپی تفکیک مولی پیوند N-O، D(N-O) را فراهم می سازد [۶].

مزاحمت فضایی گروه CNO، برهم کنش استخلاف قطبی [۸،۷] و نیز عدم استقرار الکترون های سیستم پای [۹،۱۰] پایداری نیتریل اکساید را تعیین می کنند.

راه‌های اصلی تغییر ساختار شیمیایی نیتریل اکساید در غیاب دیگر واکنش‌گرهای دارای پیوند چندگانه به‌طور جامع در مرجع [۱۱] بیان شده که به صورت کلی در شکل ۱-۲ آمده است. مهم‌ترین این واکنش‌ها، دimer شدن به فورکسان‌ها (۲) می‌باشد که برای تمام نیتریل اکسایدها در دمای کم اتفاق می‌افتد (به جز آن دسته که گروه فولمیدو از لحاظ فضایی پوشیده می‌باشد). دimer شدن نیتریل اکسایدها به ۱،۲،۴-دی آزول ۴-اکسایدها (۴) در حضور تری اتیل آمین یا BF_3 [۱۲] و یا به ۱،۲،۴،۵-دی اکسادی آزین‌ها (۵) در BF_3 اضافی [۱۲،۱] یا در حضور پیریدین [۱۱] اهمیت کمتری دارند. ایزومر شدن به ایزوسیانات (۳) تنها واکنش نیتریل اکسایدهایی است که از لحاظ فضایی پایدارند.



شکل ۱-۲

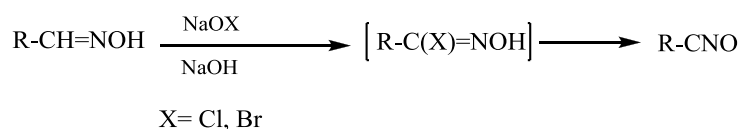
واکنش پذیری قوی نیتریل اکسایدها به‌طور اساسی به جهت توانایی آن‌ها در افزوده شدن به هسته دوست‌ها و همچنین انجام واکنش‌های حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی با دوقطبی دوست‌های متفاوت می‌باشد.

۲- روش‌های تهیه نیتریل اکسایدها

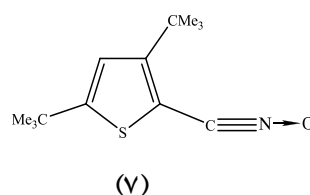
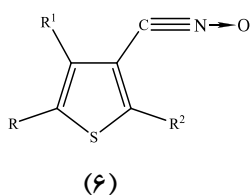
تاکنون تنها یک مثال از تهیه نیتریل اکسایدها به وسیله فولمینیک اسید یا فولمینات گزارش شده است که شامل تشکیل تری فنیل استو نیتریل اکساید پایدار از نمک‌های آلی و فولمینات فلز می‌باشد [۱۳، ۱۱]. در سال ۱۹۸۲، سنتز موفق‌تری برای تهیه متیل سیلان کربو نیتریل اکساید از تری متیل سیلیل برمید و Hg(II) فولمینات گزارش شده است [۱۴].

۲-۱- تشکیل از آلدوکسیم

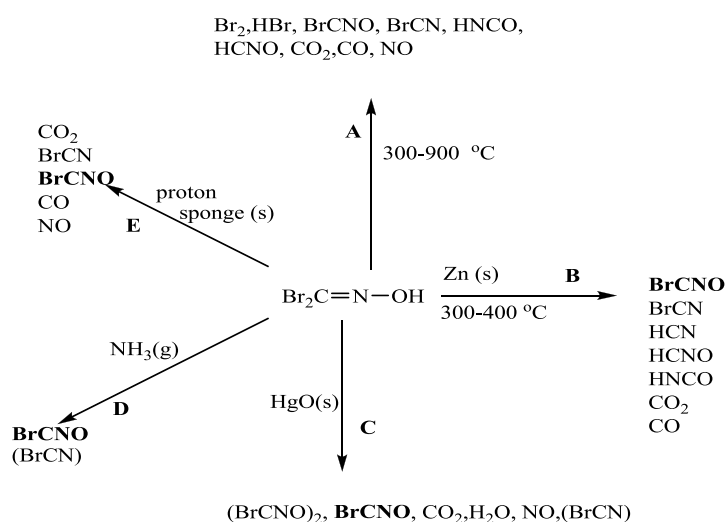
تبدیل آلدوکسیم به نیتریل اکساید اساساً یک فرآیند هیدروژن زدایی است. روش‌های متفاوت این هیدروژن زدایی به‌طور جامع در مرجع [۱۱] آورده شده است. فقط لازم است دقت شود که فرآیند هالوژن دار کردن و سپس هیدروهالوژن زدایی انجام می‌شود.



۴،۲- تیوفن-۳- کربونیتریل اکسایدهای دو استخلافی پایدار (۶) و ۵،۳- (دی- (ترسیوبوتیل)- تیوفن-۲- کربونیتریل اکساید (۷) از آلدوکسیم مترادف خود (به‌وسیله روش در تک ظرفی^۱) سنتز شده‌اند [۱۵-۱۷].

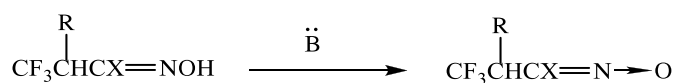
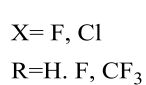


روش‌های ذکر شده‌ی فوق و برخی از اصلاحات آن، برای تولید نیتریل اکسایدهای ناپایدار متفاوت نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۵]. به‌عنوان مثال، برموفرومنیتریل اکساید BrCNO در فاز گازی از دی‌برموفرمالدوکسیم به‌وسیله پیرولیز یا یک واکنش شیمیایی با HgO(s) یا $\text{NH}_3(\text{g})$ تولید شده است (شکل ۱-۳) [۵].

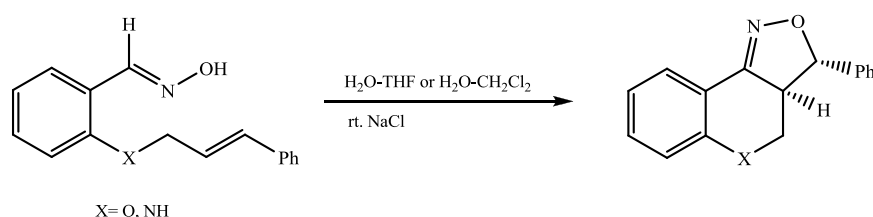


شکل ۱-۳

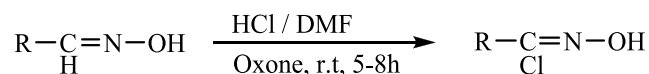
پلی فلوروآلکان کربونیتریل اکسایدها از تری‌اتیل‌آمین و هیدروکسیل برمیدهای مربوطه تولید شده‌اند [۱۸].



تولید اتیلوکسی کربونیل فرمونیتریل اکساید از اتیل کلرو (هیدروکیمینو) استات در مایعات یونی (۱-بوتیل-۳-متیل-*H*-ایمیدازولیوم تترا فلورو برومات یا هگزا فلورو برومات) و واکنش در جا با اتیل اکریلات تولید ۴،۵-دی هیدرو-۳،۵-ایزوآزول دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل اتر می کند [۱۹]. هم چنین روشی برای تولید نیتریل اکساید از آلدوکسیم‌ها، در آب یا در تترا هیدرو فوران آبی، و سپس تبدیل در جا به وسیله واکنش‌های ۱،۳-دوقطبی درون یا بین مولکولی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰].

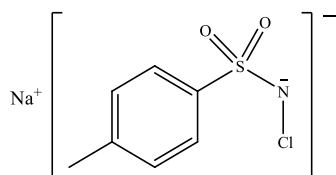


مجموعه هیدروژن کلراید / *N,N*-دی متیل فرماید / اکسون [۲۱] برای تهیه هیدروکسیمویل کلراید های متفاوت ($RCCl=NOH$ ($R=Ar, 5\text{-nitro-2-furyl, PhCO, t-Bu}$) به عنوان پیش ماده نیتریل اکسایدها مورد استفاده قرار گرفته شده است.



به هر حال مفیدترین روش برای سنتز دو مرحله‌ای و تک مرحله‌ای (معمولا در حضور Et_3N) استفاده از *N*-برومو سوکسینیمید [۲۲، ۲۳] و *N*-کلرو سوکسینیمید [۲۴-۲۶] است. دیگر ترکیب‌های دارای استخلاف *N*-هالوژن مانند Chloramine-*T* (۸) [۲۷].

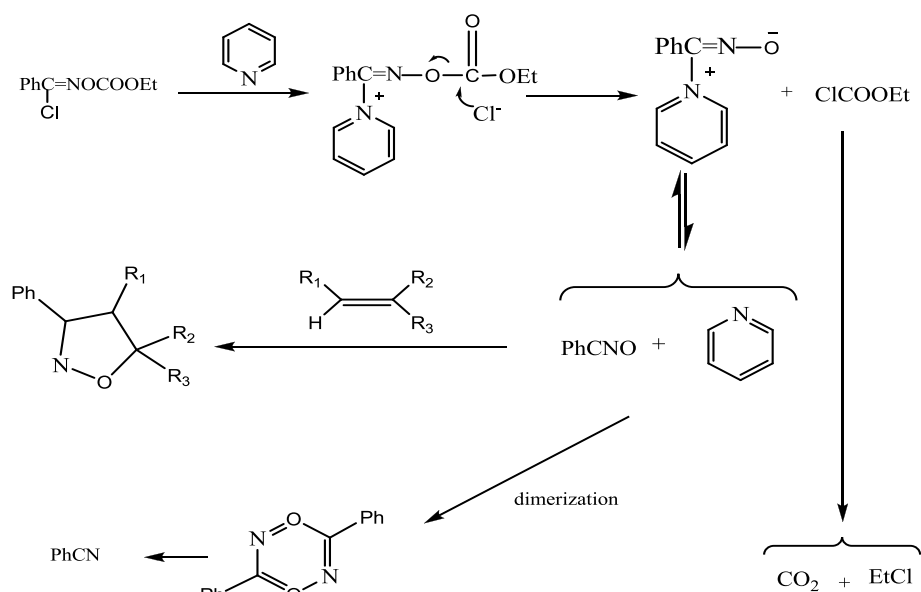
تری‌کلرو ایزوسیانوریک اسید [۲۸] و N -(t -بوتیل)- N -کلروسینامات [۲۹] برای هیدروژن زدایی اکسایشی آلدوکسیم‌ها نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند.



(۸)

هیدروهالوژن زدایی هیدروکسیمید اسید کلریدها برای تولید نیترویل اکسایدها هم می‌تواند با استفاده از ترکیب‌های آلی قلع مانند $(\text{SnBu}_3)_2\text{O}$ یا SnPh_4 انجام شود [۳۰، ۳۱]. واکنش در شرایط ملایم پیش می‌رود و آلدوکسیم‌هایی مانند $\text{RCH}=\text{NOSnBu}_3$ احتمالاً حدواسط‌های اصلی می‌باشند.

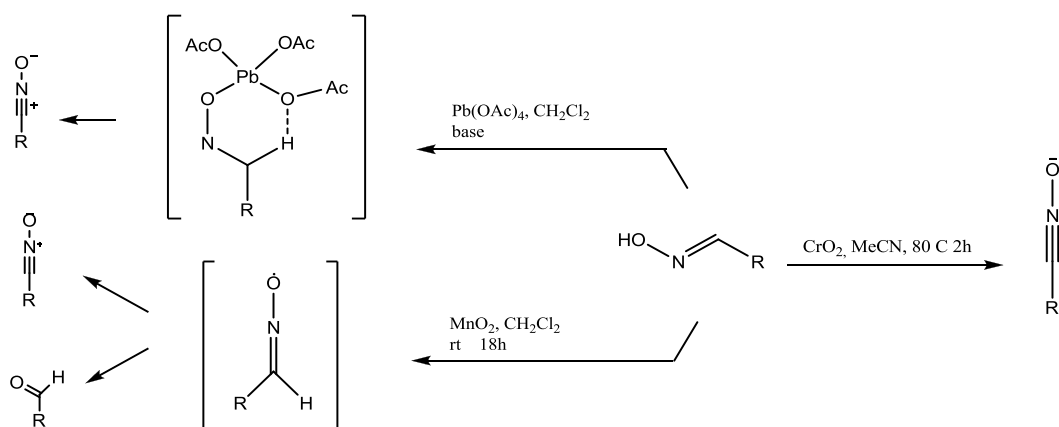
هیدروکلرزدایی گرمایی هیدروکسیمیل کلریدها تولید نیترویل اکسایدها را می‌کنند [۳۲-۳۴]. اتوکسی‌کربونیل‌بنزو هیدروکسیمویل کلراید، تولید کننده بنزو نیترویل اکساید، به صورت یک پیش ماده پایدار مورد استفاده قرار گرفته‌است (شکل ۴-۱) [۳۵].



(شکل ۴-۱)

اکسایش مستقیم اکسیم‌ها در سنتز نیتریل‌اکسایدها گزارش شده‌است. جیوه (III) استات [۳۶]، دی‌اتیل‌دی‌اکسیران [۳۷]، سریک‌آمونوم نترات [۳۸]، و ترکیبات ید با ظرفیت بالا، مانند یدوبنزن دی‌کلراید [۳۹] یدوسیل بنزن [۴۰]، دی‌استوکسی یدوبنزن [۴۱] به‌عنوان اکسنده به کار رفته‌اند. مشاهده شده‌است که اکسید منگنز (IV)، اکسید کروم (IV) و $Pb(OAc)_4$ آلدوکسیم‌ها را به نیتریل‌اکسایدها اکسید می‌کنند [۴۲]. بهترین نتیجه با هیدروکسیمیواستات‌ها به‌عنوان پیش‌ماده نیتریل‌اکساید به‌دست آمده‌است (شکل (۱-۵))

[۴۳].



شکل (۱-۵)

۲-۲ تشکیل از ترکیبات نیترو آلیفاتیک

روش موکایاما^۱ یکی از روش‌های تولید نیتریل‌اکسایدها می‌باشد که در مقاله‌های متنوعی استفاده از این روش تبیین شده است [۱۱، ۴۴، ۴۵، ۴۶]. هیدروژن زدایی نیتروآلکان‌های نوع اول تولید نیتریل‌اکسایدهای ناپایدار کرده و تنها در حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی شرکت می‌کند (شکل (۱-۶)).

۱- Mukaiyama