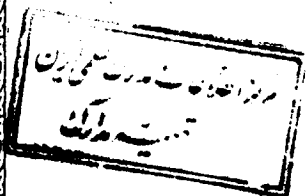


بسم الله الرحمن الرحيم

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

٢٧٥٢٩



دانشگاه تربیت معلم تهران

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

موضوع:

بررسی اپوکسیدهای ۳ و ۴-دی فیل ۲-سیکلوپنتن آن و مشتقات آن

استاد راهنما:

دکتر محمود شریفی مقدم

51152

نگارش:

سید محسن باقری

آبان ۱۳۷۸

۲۷۵۲۶

تقدیم به همسر و فرزندانم علی و عارفه

تقدیم به پدر مرحوم و مادر مهربانم

زگواره تا گور دانش بجوی

پیامبر اکرم (ص)

بر خود واجب می دانم که از زحمات بی دریغ استاد عزیزم آقای دکتر محمود شریفی مقدم به خاطر راهنماییهای ارزنده شان در طول انجام پروژه کمال تشکر و قدردانی را نمایم.

همچنین از دکتر رحیم تدینی و خانم دکتر مرجانی که زحمت مطالعه پایان نامه و داوری دفاعیه را عهده دار بودند کمال تشکر را می نمایم.

فصل اوّل :

- ۱ - خواص فیزیکی اپوکسیدها ۶
- ۱-۱: هندسه مولکولی ۶
- ۱-۲: خواص طیف بینی ۷
- ۱-۲-۱: طیف بینی U.V اپوکسیدها ۷
- ۱-۲-۲: طیف بینی IR اپوکسیدها ۸
- ۱-۲-۳: طیف بینی NMR اپوکسیدها ۹
- ۱-۲-۴: طیف بینی جرمی اپوکسیدها (M.S) ۱۰

فصل دوّم :

- ۲ - سنتز اپوکسیدها ۱۲
- ۱-۲: اکسیداسیون آلکنها با پراکسی اسیدها ۱۲
- ۲-۲: مکانیسم واکنش اکسیداسیون اولفینها با پراکسی اسیدها ۱۴
- ۲-۳: اپوکسیداسیون آلکنها با واکنشگر [5-ppc] ۱۵

- ۲-۴: اپوکسیداسیون انونها با واکنشگر ترسیوبوتیل هیدروپراکسید (TBHP) .. ۱۸
- ۲-۵: مکانیسم واکنش اپوکسیداسیون انونها با واکنشگر (TBHP) ۱۸
- ۲-۶: اکسیداسیون آلکنها بروش مستقیم ۲۰
- ۲-۶-۱: یا O_2 در حضور کاتالیست نقره و $V_2 O_5$ ۲۰
- ۲-۶-۲: با H_2O_2 قلیایی ۲۲
- ۲-۷: اپوکسیداسیون asymetric انونهای مختلف با کاربرد ۲۲
- Poly - L - Leucine و Poly - D - Leucine بعنوان کاتالیست و واکنشگر H_2O_2 در محیط قلیایی ۲۳
- ۲-۸: اپوکسیداسیون آلکنها با H_2O_2 قلیایی با دی فنیل فسفونیک انیدرید بعنوان میانجیگر ۲۶
- ۲-۹: سیکلو دهیدرو هالوژناسیون ۲۹
- ۲-۹-۱: روش هیپوهالو اسید برای تهیه اپوکسیدها ۲۹
- ۲-۹-۲: تراکم دارزن - استرهای گلیسیدیک ۳۰
- ۲-۹-۳: احیا ترکیبات α - هالو کربونیل ۳۱
- ۲-۹-۴: تشکیل اپوکسیدها بر اثر حلقوی شدن ناشی از گروههای ترک شونده ۳۳
- ۲-۱۰-۱: افزایش دی آزو الکانها به ترکیبات کربونیلی ۳۳
- ۲-۱۰-۲: سلنوکسیدها بعنوان گروههای ترک شونده در سنتز اپوکسیدها ۳۴
- ۲-۱۱-۱: اکسیداسیون با معرفهای معدنی انیدرید کرومیک در CS_2 ۳۵
- ۲-۱۱-۲: اکسیداسیون آلکنها با واکنشگر $KMnO_4$ در $\frac{ACOH}{AC_2O}$ ۳۶

- ۲-۱۲: تشکیل اپوکسیدها بر اثر حذف هافمن از β -آمینوآلکلها. ۳۸
- ۲-۱۳: اکسایش آلکنها توسط واکنشگر اکسون ۳۸
- ۲-۱۴: سنتز تیوفنوکی اپوکسیدها با استفاده از ایلیدهای آرسونیوم ۴۲
- ۲-۱۵: سنتز اپوکسیدهای ونیلیی از طریق ایلیدهای آرسونیوم ۴۶

فصل سوم:

- ۳- خواص شیمیایی اپوکسیدها ۴۹
- ۳-۱: ایزومریزاسیون اپوکسیدها ۴۹
- ۳-۲: ایزومریزاسیون در شرایط حرارتی و کاتالیز اسیدی ۵۳
- ۳-۳: ایزومریزاسیون تحت کاتالیز بازی ۵۳
- ۳-۴: اکسیداسیون اپوکسیدها ۵۵
- ۳-۴-۱: با O_2 در حضور pt ۵۵
- ۳-۴-۲: با HNO_3 غلیظ ۵۵
- ۳-۴-۳: با CrO_3 و H^+ و گرما ۵۵
- ۳-۵: واکنشهای جانشینی نوکلوفیلی ۵۶
- ۳-۵-۱: آب ۵۶
- ۳-۵-۲: الکلها ۵۶
- ۳-۵-۳: فنلها ۵۷
- ۳-۶: واکنش با آمینها و مشتقات آمینها ۵۸

- ۵۸ ۷-۳ واکنش اپوکسیدها با اسیدهای معدنی
- ۵۸ ۸-۳ واکنش اپوکسیدها با اسیدهای آلی
- ۶۰ ۹-۳ «احیای اپوکسیدها»
- ۶۰ ۹-۳ ۱: با فلز سدیم
- ۹-۳ ۲: احیای اپوکسیدها به β - هالوهیدرین‌ها با حمایت لیتم هالید روی
- ۶۱ سیلکاژل
- ۶۶ ۳-۹-۳ احیای اپوکسیدها با Li
- ۶۶ ۴-۹-۳ احیا با Pd
- ۶۶ ۵-۹-۳ احیا با Ir
- ۶-۹-۳ ۶: باز شدن حلقه اپوکسیدها توسط واکنشگر تری فنیل سیلان تیول
- ۶۹ ((ph₃SiH))
- ۷-۹-۳ ۷: شیمی‌گزینی α, β - اپوکسی کتون‌ها همزیست با انون در حضور واکنشگر
- ۷۴ Na⁺ [phseB(oEt)₃]⁻
- ۸-۹-۳ ۸: باز شدن حلقه اپوکسیدها بوسیله تری فنیل سایلایل آزید و تری فنیل سایلایل
- ۷۶ سیانید کاتالیز شده با Sml₂ و مکان‌گزینی آن در واکنش
- ۷۹ ۹-۹-۳ ۹: باز شدن حلقه اپوکسیدها با واکنشگر Vilsmeier
- ۱۰-۳ ۱۰: احیای مکان‌گزینی اپوکسیدها و ترکیبات کربونیلی مزدوج با کاربرد
- ۸۰ Zinc Borhydride تقویت شده بازتولیت
- ۱۱-۳ ۱۱: احیای Regiospecific آلدئیدها و کتون‌های α, β - غیراشباع با لیتم

۸۳ پیرولیدینو بورهیدرید «LipyrBH ₃ »
۱۲-۳ باز شدن CHemo specific , Regiospecific اپوکسیدها با واکنشگرهای
۸۷ مونوکلرو بوران - دی متیل سولفید و بوران دی متیل سولفید
۸۸ ۱۳-۳: احیای اپوکسیدها با واکنشگر NaBD ₄ و NaBH ₄
۸۹ ۱۴-۳: احیای اپوکسیدها با واکنشگر LiBH ₄
۹۳ ۱۵-۳: واکنشهای افزایشی الکتروفیلی اپوکسیدها
۹۴ ۱۶-۳: استرئوشیمی تشکیل اپوکسیدها از الکل‌های آلیلی حلقوی
۹۶ ۱۷-۳: احیای سیکلو هگزن اکسیدهای حاوی گروه اکسیژن مجاور با واکنشگر LiAlH ₄
۱۸-۳ جهت‌گزینی (Regioselectivity) در باز شدن حلقه اپوکسیدها با استفاده
	اسیدهای لوئیس و واکنشهای فضا‌گزین α, β - اپوکسی آلدئیدها با تشکیل
۱۰۱ محصولات و کنترل عامل کی‌لیت‌کننده
۱۰۵ ۴ - منشأ اپوکسیدها در طبیعت
	۵ - بخش تجربی
۱۱۳ ۶ - بحث و نتیجه‌گیری
	۷ - طیف‌ها
۱۱۵ ۸ - مراجع

چکیده

اپوکسیدها ترکیبات حلقوی سه عضوی هستند که به عنوان حد واسط در بسیاری از سنتزهای آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند اپوکسی‌کتونها بوسیله واکنشگرهای مختلف احیا می‌شوند بدین منظور بر آن شدیم تا تحقیقاتی را در این زمینه انجام دهیم.

سدیم بورهیدرید و لیتیم آلومینیم هیدرید دو نمونه از واکنشگرهایی هستند که بدین منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند. واکنش ۳ و ۴- دی‌فنیل - ۴ و ۵- اپوکسی - ۲- سیکلوپنتن آن (۳) با NaBH_4 منجر به احیای گروه کربونیل به عامل الکلی خواهد شد که دود یا سترومر تولید می‌کند در یکی از دیاسترومرها عامل OH با حلقه اپوکسید در موقعیت سیس و در دیاسترومر دیگر عامل OH با حلقه اپوکسید در وضعیت ترانس قرار می‌گیرد همچنین احیای ۳ و ۴- دی‌فنیل ۲ و ۳- اپوکسی سیکلوپنتن آن (۴) با NaBH_4 منجر به احیای گروه کربونیل به عامل الکلی خواهد شد و دود یا سترومر نیز ایجاد می‌کند. احیای ۴- هیدروکسی ۳ و ۴- دی‌فنیل ۲- سیکلوپنتن ۱- آن (۵) با واکنشگر NaBH_4 منجر به احیای گروه کربونیل می‌شود که دود یا سترومر Va و Vb تولید میشود.

اپوکسیدها

اترهای حلقوی به طبقه‌ای از سیکلو آلکانها تعلق دارند که یک یا چند اتم کربن آنها با هترواتم که در اینجا اکسیژن می‌باشد تعویض شده است (یک هترواتم اتمی به جزء کربن و هیدروژن است)

ساده‌ترین سیستم نامگذاری اترهای حلقوی بر پایه اکسایسیکلو الکان قرار دارد. پیشوند اکسا OXa نشانگر تعویض کربن با اکسیژن در حلقه است و بدین ترتیب اترهای حلقوی سه‌ضلعی اکسایسیکلو پروپانها هستند. (نامهای به کار رفته دیگر، اکسیرانها، اپوکسیدها، اتیلن اکسیدها و ... می‌باشد)

عامل تعیین کننده سرعت تشکیل اترهای حلقوی می‌باشد اندازه حلقه می‌باشد حلقه‌های سه‌عضوی سریعاً تشکیل می‌شوند. سرعت تشکیل آنها تقریباً برابر سرعت تشکیل حلقه‌های پنج‌ضلعی است.

سیستمهای شش‌ضلعی و حلقه‌های چهارضلعی و اکسایسیکلو آلکانهای بزرگتر کندتر تشکیل می‌شوند در اینجا چه عاملی تأثیر گذار است؟ پاسخ این سؤال به عوامل آنتروپی و کشش حلقه مربوط است.

$K_3 > K_5 > K_6 > K_4 > K_7 > K_8$ ترتیب سرعتهای نسبی تشکیل اترهای حلقه‌ای

اندازه حلقه $n =$ سرعت واکنش K_n

تهیه یک اکسایسیکلو پرویان از یک ۲ - برومو الکل دارای آنروپی مساعدی است. زیرا نوکلئوفیل و گروه ترک کننده تا حد امکان به یکدیگر نزدیک اند. بدین جهت گرچه کشیدگی حلقه در بدترین حالت خود قرار دارد، انرژی حالت پیچشی نسبتاً کم است، و به علت آنروپی مطلوب ایجاد حلقه به سرعت و به سهولت رخ می دهد. وضعیت حلقه های چهار عضوی چگونه است؟ اکسایسیکلو بوتان بسیار کندتر ایجاد می شود. در اینجا عامل آنروپی به نحو شایان توجهی نامطلوب تر است زیرا دو مرکز واکنش دهنده توسط یک گروه متیلن که در بین این دو گروه قرار دارد از هم فاصله گرفته اند. اما کشیدگی حلقه یکسان و نتیجه کلی تشکیل نسبتاً کند حلقه است. سنتز اترهای حلقوی پنج ضلعی ساده تر می باشد گرچه مراکز واکنش دهنده از هم دورتر هستند. اما کشیدگی کمتر است. بارسیدن به اکسایسیکلو هگزانها، کشیدگی حلقوی دیگر نقشی ندارد، اما عامل آنروپی نامطلوب می شود. این روند به همین ترتیب برای حلقه های بزرگتر ادامه می یابد، سرعت های تشکیل آنها علاوه بر پوشیدگی گوج مستحمل کشیدگی حلقوی شدن نیز می شود. تشکیل سیکلواکسا پروپان نیازمند فرم آنتی نوکلئوفیل و گروه ترک کننده است و دو فرم گوج و پوشیده نمی توانند به محصول منجر شوند (واکنش فضا ویژه است) شکل ۱

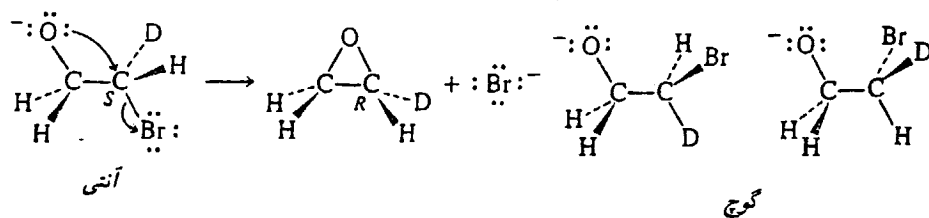
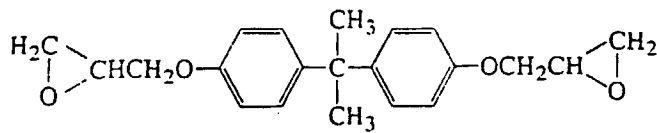


Figure 1

فقط پیکربندی آنتی ۲- برومو الکوکسید می تواند منجر به تشکیل اکسایکلو پروپان شود. دو پیکربندی گوج نمی توانند متحمل حمله از پشت و درون مولکولی به کربن حامل برم شوند.

گرچه اثرهای معمولی نسبتاً بی اثرند اما حلقه های اکسایکلو پروپان که تحت فشار زاویه ای هستند با نوکلئوفیل ها، متحمل واکنشهای باز شدن حلقه به صورت مختلف می شوند باز شدن نوکلئوفیلی اکسایکلو پروپانها مکان گزین (Regioselective) است.

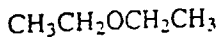
از واکنش پذیری اکسایکلو پروپانها در توسعه اپوکسی رزینها استفاده شده است (واژه اپوکسید از نام متداول اکسایکلو پروپان گرفته شده است). یک نمونه از رزینهای اپوکسی DGEBA می باشد که به عنوان چسب مورد استفاده قرار می گیرد ساختمان آن در صفحه بعد نشان داده شده است.



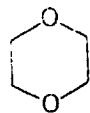
رزین اپوکسی DGEBA
(دی گلاسیدیل اتر بیس فنل A)

حلقه اکسایسیکلو پروپانها می تواند بصورت مکان گزین و فضاگزین باز شود این فرایند در واکنشهای استخلافی نوکلئوفیلی دو مولکولی (SN₂) صادق است بدین صورت که حمله نوکلئوفیل به اتم کربن با ممانعت فضایی کمتر و باوارونگی پیکربندی آن کربن همراه است. اما در حضور کاتالیست اسیدی مکان گزینی تغییر می کند به عبارت دیگر حمله نوکلئوفیل به کربنی صورت می گیرد که ممانعت فضایی بیشتری دارد برخی اترهای حلقوی حلالهای خوبی هستند که چند نمونه از آنها در زیر نشان داده شده است.

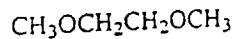
حلالهای اتری و حلقه‌های آنها



اتوکسی اتان
(دی اتیل اتر)



۴.۱- دی اکسی
سیکلوپنجان
(۴.۱- دی اکسان)



۲.۱- دی متوکسی اتان
(گلیکول دی متیل اتر، گلایم)



اکسایسیکلوپنتان
(تتراهیدروفوران، THF)

فصل اوّل

ابزار طیف بینی اپوکسیدها

و خواص فیزیکی اپوکسیدها