



الله  
محمد  
لا اله الا الله  
محمد رسول الله  
صلى الله عليه وسلم  
وما آتاكم الرسول فخذوه  
وما نهاكم الرسول فانتهوا  
عنه ذللكم احق بالاتباع  
من انفسكم  
فلا تنسوا ان الله  
يكون عليم الغيب



دانشکده علوم پایه  
رساله دوره دکتری رشته شیمی (آلی)

عنوان:  
الکلهای فلوئوره شده: یک محیط جدید برای واکنشهای انتخابی و تمیز

نگارش:  
صمد خاکسار مقامی

استاد راهنما:  
دکتر اکبر حیدری

استاد مشاور:  
دکتر محمود تاجبخش

اسفند ۱۳۸۸

بسمه تعالی



### تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای صمد خاکسار رساله واحدی خود را با عنوان: «الکلهای فلونوره شده: یک محیط جدید برای واکنشهای انتخابی و تمیز» در تاریخ ۸۸/۱۲/۸ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهتما	آقای دکتر اکبر حیدری	استاد	
۲- استاد مشاور	آقای دکتر محمود تاجبخش	استاد	
۳- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر عیسی یآوری	استاد	
۴- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر عبدالعلی علیزاده	دانشیار	
۵- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر سعید بلالایی	استاد	
۶- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر مسلم منصور لکوریج	استاد	
۷- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر عیسی یآوری	استاد	

## آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

**مقدمه:** با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه می باشد، باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی آلی

است که در سال ۱۳۸۸ در دانشکده علوم پایه

دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر اکبر حیدری ،  
مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر محمود تاجبخش و مشاوره سرکار  
خانم/جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب صمد خاکسار مقامی دانشجوی رشته شیمی آلی مقطع  
دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: صمد خاکسار مقامی

تاریخ و امضا: ۱۳۸۸/۸/۸

تقدیم به:

**پدر بزرگوار و مادر گرانقدرم**

که در تمام مراحل زندگی یار و پشتیبانم بوده‌اند

**همسر مهربانم فاطمه**

که سپاس من قطره ناچیزی است در مقابل عظمت دریای بیکران پاکی‌ها و خوبی‌هایش

**دختر عزیزم هانیه**

بخاطر تمامی لحظاتی که باید کنارش می‌بودم ولی نبودم.

## من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق

سپاس تو را ای یگانه هستی بخش، که قلم را قداست و انسان را کرامت بخشیدی. بار الهی، تو مرا برکشیدی، به جایگاه نور کشاندی، برخوان کرم استادان پر علم و بینش نهادی و این همه را بی حساب عنایت فرمودی.

اکنون که به لطف تو مراحل تحقیق به پایان رسیده است، لازم می دانم مراتب سپاس قلبی خود را به تمام عزیزانی که بدون یاری آنان این پژوهش به پایان نمی رسید تقدیم دارم. از زحمات بی شائبه استاد راهنمای فرزانهام، جناب آقای دکتر اکبر حیدری که از رهنمودهای ارزنده و رهگشای ایشان در کلیه مراحل تحقیق سود جستهم، تشکر و قدردانی می نمایم، امید آنکه بتوانم محبت های بی دریغ ایشان را جبران کنم.

مراتب سپاس خود را از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محمود تاجبخش که در تمامی مراحل پژوهش صبورانه مرا یاری کردند، خاضعانه ابراز می دارم.

اساتید محترم آقایان دکتر یآوری، دکتر لکورج، دکتر بلالایی و دکتر علیزاده که زحمت مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاع را تقبل فرموده اند تشکر می نمایم.

از آقایان جعفر اکبری و مهدی شیخان و سرکار خانم دکتر مامنی که در انجام این تحقیق از کمک ایشان بهره بردم تشکر می کنم.

از آقای مهندس حمید بیژن زاده و آقای آهوپای کارشناسان محترم شیمی، که همواره سعی در رفع مشکلات این تحقیق داشته اند سپاسگزاری و تشکر می نمایم.

از عموی بزرگوارم جناب آقای مهندس رشید خاکسار که همواره مرا مورد لطف و عنایت خودشان قرار داده اند کمال تشکر را دارم.

از خانواده محترم همسرم بدلیل حمایت های بی دریغشان تشکر می کنم.

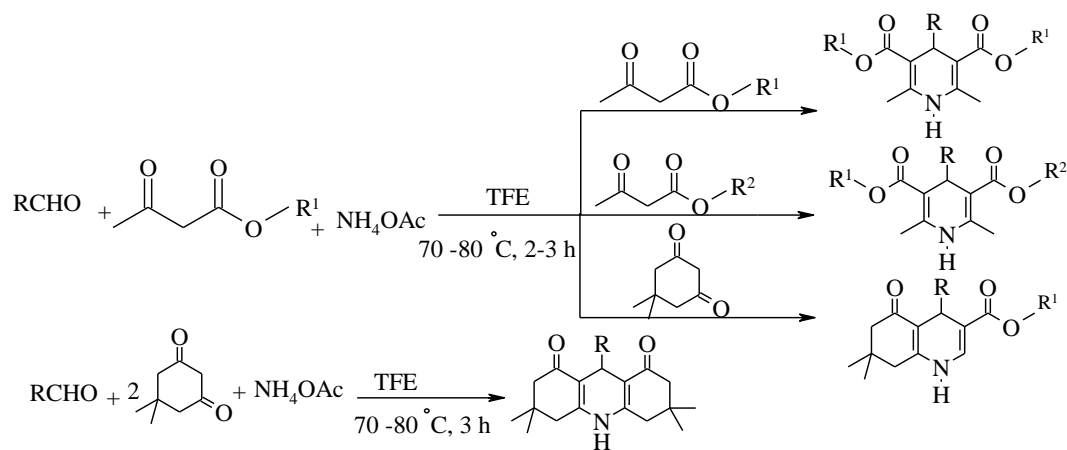
از دوست عزیزم جناب آقای دکتر مهدی قمبریان که همواره از مساعدت های ایشان بهره بردم تقدیر و تشکر می کنم.

از دوستان عزیزم آقایان دکتر مسعود داوری، دکتر سید محمد وحدت، مهدی قمبریان، آکو مختارپوریانی، لقمان مرادی، انور میرزایی، احمد ندیمی، مهدی دلاوری، دکتر علی یوسفی که در موارد مختلف مرا یاری فرمودند نهایت سپاس و تشکر را دارم.

## چکیده

با توجه به توانایی های منحصر به فرد ( توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی قوی، سولواته کردن آب، هسته دوستی پایین و قدرت یونیزه کنندگی بالا) از الکل های فلوئوردار شده نظیر هگزا فلوئوروایزوپروپانول و تری فلوئورو اتانول بعنوان یک محیط جدید برای سنتز ترکیبات آلی استفاده می شود. روش های کارا و انتخابی برای واکنش های کاتالیستی سه جزئی یک مرحله ای سنتز  $\alpha$ -آمینو نیتریل ها،  $\alpha$ -آمینو فسفونات ها، باز کردن حلقه اپوکسید، محافظت آمینها بوسیله دی ترشری بوتیل دی کربنات و واکنش های چند جزئی هانش بدون حضور کاتالیست توسعه داده شده است. استفاده از حلال های فلوئوره بخاطر حذف آلاینده ها به طور مشخص فلزات سنگین و عدم نیاز به استخراج آبی از لحاظ زیستی اهمیت بالایی دارد. واکنش های مورد مطالعه در این رساله در زیر خلاصه شده است.

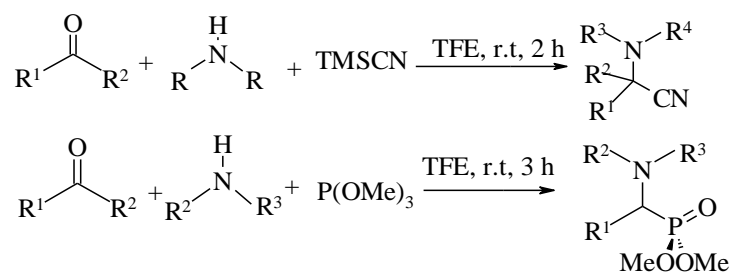
الف) سنتز دی هیدرپیریدین ها، پلی هیدروکینولین ها و دکاهیدروآکریدین ها در حلال تری فلوئورو اتانول در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد با موفقیت انجام شد. مشتقات متنوعی از این ترکیبات با گروه های عاملی مختلف با بازده بالا سنتز شده اند.



شماي ۱- واکنش چند جزئی هانش در محیط تری فلوئورو اتانول

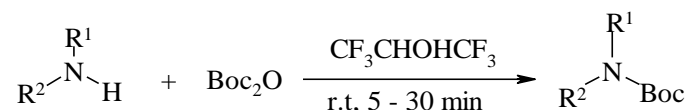


ب) سنتز سه جزئی-یک مرحله ای  $\alpha$ -آمینو نیتریل ها و  $\alpha$ -آمینوفسفونات ها در حلال تری فلئورو اتانول در دمای محیط و در مدت ۲ و ۳ ساعت با موفقیت انجام گردید. گروه های کربونیلی و آمین های متنوعی به عنوان ماده اولیه واکنش مورد استفاده قرار گرفته اند. در تمامی موارد محصول مورد نظر با بازده بالا بدست آمد و نیازی به خالص سازی محصولات نبوده است.



شما ۲- واکنش سه جزئی آمینو سیانید دار و آمینو فسفونیل دار کردن ترکیبات کربونیلی در محیط تری فلئورو اتانول

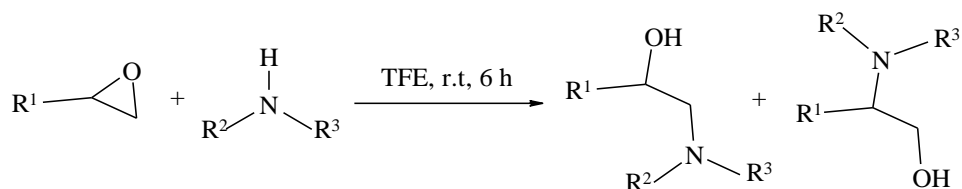
ج) محافظت گروه عاملی آمین توسط دی ترشری بوتیل دی کربنات با موفقیت در حلال هگزا فلئورو ایزو پروپیل الکل صورت پذیرفت. واکنش در دمای اتاق و در زمان بسیار کوتاه تکمیل شد. آمینهای متنوعی به عنوان ماده اولیه به کار گرفته شدند که در تمامی موارد محصول واکنش با راندمان بالا به دست آمد.



شما ۳-N- ترشری-بوتوکسی کربونیلآسیون آمینها در هگزا فلئورو ایزو پروپیل الکل

د) آمینولیز اپوکسیدها در حلال تری فلئورو اتانول در دمای اتاق و در مدت زمان ۶ ساعت با موفقیت صورت پذیرفت. اپوکسیدها و آمین های متنوعی به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار

گرفتند که در تمامی موارد محصول آمینو الکل با بازده بالا به دست آمد



شماي ۴- آمینولیز اپوکسیدها در حلال تری فلئورو اتانول

کلید واژه: الکل های فلئوره، پیوند هیدروژنه، واکنش هانش، آمینولیز اپوکسیدها، ترشری بوتوکسی پیروکربونات

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: اثر حلال روی انواع واکنش های شیمیایی.....
۲	۱-۱- عوامل تاثیر گذار در حلال.....
۶	۲-۱- مثال هایی از تاثیر ویژه حلال.....
۷	۱-۲-۱- افزایش خاصیت هسته دوستی در حلال های قطبی بی پروتون.....
۸	۲-۲-۱- کرون اتر و کاتالیزورهای انتقال فاز.....
۱۳	فصل دوم: الکل های فلئوره: یک محیط کارا و جدید برای سنتز ترکیبات آلی.....
۱۴	۱-۲- تاریخچه الکل های فلئوره.....
۳	۲-۲- مشخصات فیزیکی الکل های فلئوره.....
۱۵	۳-۲- تری فلئورو اتانول.....
۱۷	۴-۲- هگزا فلئورو ایزوپروپانول.....
۱۸	۵-۲- نمونه هایی از واکنش های آلی که در محیط حلال های فلئوره انجام می شوند.....
۲۱	۶-۲- هدف از انجام این رساله .....
۲۲	مراجع.....
۲۴	فصل سوم: واکنش هانش.....
۲۵	۱-۳- اهمیت محصول واکنش هانش.....
۲۸	۲-۳- بحث و نتیجه گیری.....
۳۲	۳-۳- بخش تجربی.....
۳۲	۱-۳-۳- دستگاه ها و مواد و حلال های استفاده شده.....
۳۲	۳-۳-۳- روش عمومی برای سنتز محصولات واکنش هانش.....
۳۳	۴-۳-۳- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات.....

مراجع.....	۵۲
فصل چهارم: واکنش سه جزئی آمینوسیانید دار و آمینو فسفونیل دار کردن ترکیبات کربونیلی در محیط تری فلئورواتانول.....	
مقدمه.....	۵۴
۱-۴- واکنش استرکر.....	۵۵
۲-۴- مقدمه.....	۵۵
۳-۴- بحث و نتیجه گیری:.....	۵۹
۴-۴- بخش تجربی.....	۶۲
۱-۴-۴- دستگاه ها و مواد و حلالهای استفاده شده.....	۶۲
۲-۴-۴- روش عمومی برای سنتز محصولات واکنش استرکر.....	۶۲
۳-۴-۴- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات.....	۶۳
۵-۴- واکنش کباچنیک-فیلد.....	۷۹
۱-۵-۴- مقدمه.....	۷۹
۲-۵-۴- نمونه هایی از روشهای جدید بکار رفته در سنتز $\alpha$ -آمینو فسفونات.....	۸۰
۳-۵-۴- بحث و نتیجه گیری.....	۸۲
۶-۴- بخش تجربی.....	۸۴
۱-۶-۴- دستگاه ها و مواد و حلالهای استفاده شده.....	۸۴
۲-۶-۴- روش عمومی برای سنتز محصولات $\alpha$ -آمینو فسفات ها.....	۸۴
۳-۶-۴- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات.....	۸۵
مراجع.....	۱۰۰
فصل پنجم: محافظت آمینها توسط گروه ترشری-بوتوکسی کربونیل.....	
مقدمه.....	۱۰۳
۱-۵- مقدمه.....	۱۰۴
۲-۵- نمونه هایی از تحقیقات صورت پذیرفته در سالهای اخیر.....	۱۰۵

۱۰۶	۳-۵- بحث و نتیجه گیری.....
۱۰۹	۳-۵- بخش تجربی.....
۱۰۹	۳-۵-۱- دستگاه ها و مواد و حلالهای استفاده شده.....
۱۰۹	۳-۳-۵- روش عمومی برای سنتز محصولات - ترشری- بوتوکسی کربونیلآسیون آمینها.....
۱۱۰	۳-۴-۵- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات.....
۱۲۵	مراجع.....
۱۲۷	فصل ششم- باز کردن حلقه اپوکسید توسط آمینها.....
۱۲۸	۱-۶- مقدمه.....
۱۳۰	۲-۶- نمونه هایی از تحقیقات صورت پذیرفته در سالهای اخیر.....
۱۳۱	۳-۶- بحث و نتیجه گیری.....
۱۳۴	۴-۶- بخش تجربی.....
۱۳۴	۴-۶-۱- دستگاه ها و مواد و حلالهای استفاده شده.....
۱۳۴	۴-۳-۶- روش عمومی برای سنتز محصولات آمینو الکل.....
۱۳۵	۴-۳-۶- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات.....
۱۵۱	مراجع.....
۱۵۳	فصل هفتم: پیشنهادات.....

صفحه	عنوان
۲.....	جدول ۱-۱- ثابتهای دی الکتریک و ممان دوقطبی برخی حلالهای متداول.....
۴.....	شمای ۱-۱- تغییرات حلال پوشی در اثنای یونش $t$ - بوتیل کلرید.....
۵.....	جدول ۲-۱- مقادیر $Y$ برای برخی سیستمهای حلال.....
۵.....	شمای ۲-۱- اثر قطبیت حلال بر واکنشهای انواع بارهای گوناگون.....
۶.....	جدول ۳-۱- $E_T(30)$ معیاری تجربی برای قطبیت در مقایسه با ثابت دی الکتریک.....
۷.....	شمای ۳-۱- نمودارهای انرژی پتانسیل که اثر حلال پوشی ترجیحی حالت گذار(الف) و حالت پایه (ب) بر انرژی فعالسازی را نشان می دهد.....
۹.....	شمای ۴-۱- مدل مولکولی فضا پرکن برای کمپلکسی که از ۱۸- تاج-۶ تشکیل می شود.....
۱۱.....	شمای ۵-۱- حلال پوشی واکنش دهنده و حالت گذار در واکنش اتیل استات با یون هیدروکسید.....
۱۶.....	جدول ۱-۱- برخی از ثابتهای فیزیکی شیمیایی اتانول، تری فلئورو اتانول، هگزا فلئورو ایزو پروپیل الکل.....
۲۵.....	شمای ۳-۱- ساختار چند داروی مشتق شده از دی هیدرو پیریدین.....
۲۶.....	شمای ۳-۲- واکنش کلاسیک هانش برای سنتز دی هیدرو پیریدینها.....
۲۷.....	شمای ۳-۳- تهیه دی هیدرو پیریدینها بروش هانش با استفاده از کاتالیزور تری فنیل.....
۲۷.....	شمای ۳-۴- تهیه پلی هیدرو کینولینها بروش هانش با استفاده از نانو ذرات نیکل.....

- شمای ۳-۵- تهیه دی هیدرو پیریدینها و آکریدینها بروش هانش با استفاده از مشتقات بور  
۲۷.....
- شمای ۳-۶- سنتز دی هیدرو پیریدینها با استفاده از نیتريد منیزیم.....  
۲۸.....
- شمای ۳-۷- واکنش هانش در محیط حلالهای فلئوره .....  
۲۹.....
- جدول ۳-۶- نتایج واکنش تهیه دی هیدرو پیریدینها در تری فلئورواتانول.....  
۳۰.....
- جدول ۳-۷- نتایج واکنش تهیه پلی هیدروکینولینها در تری فلئورواتانول.....  
۳۱.....
- شمای ۳-۸- نتایج واکنش تهیه آکریدینها در تری فلئورواتانول.....  
۳۱.....
- شمای ۴-۱- تصویری از ساختار سافرامایسین A و فتالاسیدین.....  
۵۶.....
- شمای ۴-۲- تهیه  $\alpha$ -آمینونیتریل به کمک اسید لوئیس زینک یدید.....  
۵۶.....
- شمای ۴-۳- تهیه  $\alpha$ -آمینو نیتریل به کمک تری متیل سیلیل تری فلئورو متان سولفونات.....  
۵۷.....
- شمای ۴-۴- تهیه  $\alpha$ -آمینو نیتریل به کمک کمپلکسهای کاربن هتروسیکلی پالادیم (II)  
آمیدات.....  
۵۸.....
- شمای ۴-۵- تهیه  $\alpha$ -آمینو نیتریل به کمک کاتالیزور زیرکونیوم اکسید سولفات شده.....  
۵۸.....
- شمای ۴-۶- تهیه  $\alpha$ -آمینو نیتریل به کمک کاتالیزور محیط دوست دکسترین.....  
۵۹.....
- شمای ۴-۷- واکنش سه جزئی آمینوسیانید دار کردن در حلال تری فلئورواتانول.....  
۶۰.....
- جدول ۴-۱- نتایج واکنش تهیه  $\alpha$ -آمینو نیتریل در تری فلئورواتانول.....  
۶۱.....
- شمای ۴-۸- سنتز ترکیبات  $\alpha$ -آمینو فسفونات در حلال تری فلئورو اتانول.....  
۸۲.....
- جدول ۴-۲- نتایج واکنش تهیه  $\alpha$ -آمینو فسفونات در تری فلئورواتانول.....  
۸۳.....
- جدول ۵-۱- نتایج واکنش تهیه  $N$ - ترشری- بوتوکسی کربونیلآسیون آمینها در حلالهای  
فلئوره.....  
۱۰۸.....
- شمای ۶-۱- باز شدن حلقه اپوکسید توسط آمینها در حلال تری فلئورو اتانول.....  
۱۳۲.....
- جدول ۶-۱- نتایج واکنش تهیه  $\beta$ -آمینوالکل در تری فلئورواتانول.....  
۱۳۳.....

فصل اول: اثر حلال روی انواع  
واکنش های شیمیایی



## ۱- اثر حلال روی انواع واکنش های شیمیایی

### ۱-۱- عوامل تاثیر گذار در حلال

اکثر واکنشهای آلی در محلول انجام می شود و بنابراین شناخت شیوه هایی که در آن حلال می تواند بر پیشرفت و سرعت واکنش تاثیر بگذارد، حائز اهمیت است. برخی از حلال های متداول در جدول ۱-۱ آورده شده که بر اساس ساختار و ثابت دی الکتریک طبقه بندی شده است. [۱]

جدول ۱-۱- ثابتهای دی الکتریک<sup>۱</sup> و ممان دوقطبی<sup>۲</sup> برخی حلالهای متداول

Aprotic solvents			Protic solvents					
Nonpolar	$\epsilon$	$\mu$	Polar	$\epsilon$	$\mu$	$\epsilon$	$\mu$	
Hexane	1.9	0	Pyridine	12	2.21	Acetic acid	6.1	1.7
CCl <sub>4</sub>	2.2	0	Acetone	21	2.88	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	8.6	
Dioxane	2.2	0	HMPA	30		<i>t</i> -Butanol	12.5	1.7
Benzene	2.3	0	Nitromethane	36	3.46	Ammonia (22)		1.47
Diethyl ether	4.3	1.15	DMF	37	3.82	Ethanol	24.5	1.69
Chloroform	4.8	1.04	Acetonitrile	38	3.92	Methanol	32.7	1.7
THF	7.6	1.75	DMSO	47	3.96	Water	78	1.85

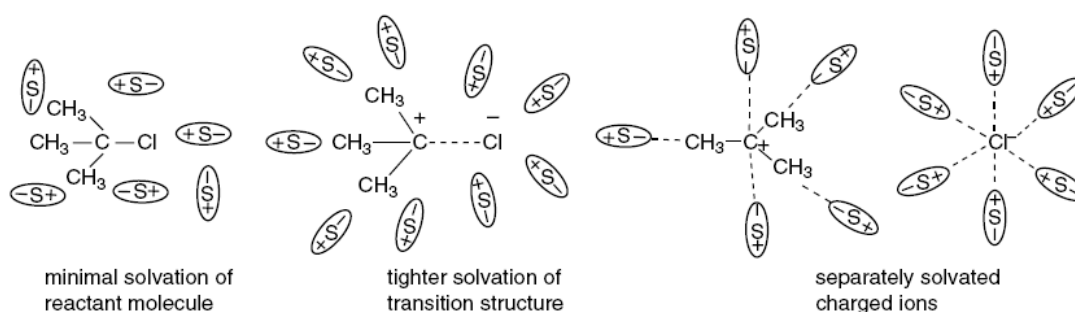
میان حلالهای پروتون دار (حلالهایی که حاوی پروتون های نسبتاً متحرک متصل به اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد هستند) و بی پروتون (که در آنها همه هیدروژن ها به کربن متصل هستند) اختلاف های مهمی وجود دارد. به طور مشابه، اثرات حلال های قطبی یعنی آنهایی که دارای ثابت های دی الکتریک بالا هستند، بر سرعت های واکنش با اثرات حلال های غیر قطبی تفاوت دارد. هنگام بحث درباره اثرات حلال، تمایز قایل شدن میان اثرات ماکروسکوپی و اثرات وابسته به

<sup>۱</sup> Dielectric constant ( $\epsilon$ )

<sup>۲</sup> Dipole moment ( $\mu$ )

جزئیات ساختاری، دارای اهمیت فراوان است. منظور از خواص ماکروسکوپی خواص حلال به صورت توده آن است. یک مثال مهم، ثابت دی الکتریک است که میزانی از توانایی توده ماده برای افزایش دادن ظرفیت یک متراکم کننده می باشد. از نظر ساختاری، ثابت دی الکتریک، تابعی از دوقطبی دائمی مولکول و نیز قطبش پذیری آن است. منظور از قطبش پذیری، سهولت تغییر توزیع الکترونی مولکول است. ثابت دی الکتریک به دلیل توانایی دو قطبی مولکولی دائمی و نیز القایی مولکول برای همسو شدن با میدان الکتریکی خارجی، با گشتاور دوقطبی و قطبش پذیری افزایش می یابند.

یک خاصیت مهم مولکول های حلال، پاسخ حلال به تغییرات توزیع بار با رخ دادن واکنش است. ثابت دی الکتریک حلال، شاخص خوبی از توانایی حلال برای اسکان دادن جدایی بار است. ولی این عامل به تنهایی وجود ندارد زیرا این ثابت به عنوان یک ثابت ماکروسکوپی، اطلاعات چندانی درباره توانایی مولکول های حلال برای برهمکنش با مولکول های حل شونده در برد نزدیک در اختیار قرار نمی دهد. این برهمکنش های مستقیم میان حل شونده و حلال به ساختارهای مشخصی از مولکول بستگی خواهد داشت. بعنوان مثال می توان اثر ساختار حلال بر روی حلال کافت  $t$ - بوتیل کلرید را بیان نمود. مرحله تعیین کننده سرعت واکنش، یونش پیوند کربن-کلرید و ایجاد یون کلرید با کربو کاتیون است. حالت گذار باید بخشی از جدایی بار را که در یونش رخ می دهد، منعکس کند. در شمای ۱-۱ تفسیری شماتیک از تغییرات حلال ارائه شده است که در اثنای یونش  $t$ - بوتیل کلرید رخ می دهد و  $S$  مولکولهای حلال احاطه کننده را نشان می دهد.



شمای ۱-۱- تغییرات حلال پوشی در اثنای یونش  $t$ - بوتیل کلرید

ثابت دی الکتریک می تواند شاخص ضعیفی از توانایی مولکول های حلال برای تسهیل جدایی بار در حالت گذار باشد. این واقعیت که بین کربن و کلر در حالت گذار همچنان پیوندی جزئی وجود دارد، مولکولهای حلال را از تداخل واقعی میان توسعه مراکز بار مانع می شود. در عوض، مولکولهای حلال باید توسعه بار را از طریق عمل کردن اطراف کمپلکس فعال شده پایدار کنند. این برهمکنش به جزئیات ساختاری کمپلکس فعال شده و حلال بستگی دارد. توانایی تعدادی از حلال ها در پایدار کردن حالت گذار یونش  $t$ - بوتیل کلرید با اندازه گیری سرعت واکنش در حلالهای گوناگون سنجیده شده است. حلال مرجع اتانول-آب به نسبت ۸۰ به ۲۰ است. مقدار  $Y$  برای هر حلال دیگر با معادله زیر تعریف می شود.

$$\log \frac{K_{\text{solvent}}}{K_{80\% \text{ ethanol}}} = Y$$

در جدول ۱-۲- فهرستی از مقادیر  $Y$  برای برخی مخلوطهای آب-الکل و برای چند حلال دیگر داده شده است [۲]. مقدار  $Y$  در وهله نخست، قدرت یونش حلال را منعکس می سازد. این مقدار برای حلالهای قطبی مثل آب و فرمیک اسید بیشینه بوده با کاسته شدن از قطبیت حلال از مقدار آن کم می شود. در میان حلالهای فهرست شده، مقادیر  $Y$  از ۳،۲- برای  $t$ - بوتیل المل تا ۳،۴۹+ برای آب در تغییر است که متناظر با گستره تغییرات سرعت در حد ۱۰ است. این گستره بزرگ تغییرات سرعت واکنش نشان می دهد که اثرات حلال تا چه میزان حائز اهمیت است.

جدول ۱-۲- مقادیر Y برای برخی سیستمهای حلال

Ethanol-water	Y	Methanol-water	Y	Other solvents	Y
100:0	-2.03	100:0	-1.09	Acetic acid	-1.64
80:20	0.00	80:20	0.38	Formic acid	2.05
50:50	1.65	50:50	1.97	<i>t</i> -Butyl alcohol	-3.2
20:80	3.05	10:90	3.28	90:10 acetone:water	-1.85
0:100	3.49			90:10 dioxane:water	-2.03

کارایی حلالهایی که در گروه بی پروتون غیر قطبی قرار می گیرند در پایدار کردن توسعه جدایی بار به مراتب کمتر است. این مولکول ها دارای گشتاور دو قطبی کوچک بوده، فاقد هیدروژن برای تشکیل پیوند هیدروژنی هستند لذا واکنشهایی که شامل جدایی بار در حالت گذار می شوند، معمولا در این گروه از حلالها بسیار آهسته تر از حلالهای قطبی بی پروتون یا حلالهای پروتون دار پیش می روند. عکس این مطلب نیز برای واکنشهایی صحت دارد که در آنها گونه های دارای بار مخالف را در وضعیتی واکنش پذیر قرار می دهد. بطور کلی روابط گسترده ای میان واکنش پذیری و نوع حلال قابل استنباط است که در شمای ۱-۲- آورده شده است.

1. Neutralization of charge. $\delta^- \quad \delta^+$ $A^- + B^+ \rightarrow A \cdots B \rightarrow A - B$	Favored by nonpolar solvent
2. Separation of charge. $\delta^- \quad \delta^+$ $A - B \rightarrow A \cdots B \rightarrow A^- + B^+$	Favored by polar solvent
3. Neutral reactants and products. $A + B \rightarrow A \cdots B \rightarrow A - B$	Relatively insensitive to solvent polarity
4. Relative concentration of charge. $\delta^+ \quad \delta^+$ $[A - B]^+ \rightarrow A \cdots B \rightarrow A + B^+$	Slightly favored by polar solvent
5. Relative dispersal of charge. $\delta^+ \quad \delta^+$ $A^+ + B \rightarrow A \cdots B \rightarrow [A - B]^+$	Slightly favored by nonpolar solvent

شمای ۱-۲- اثر قطبیت حلال بر واکنشهای انواع بارهای گوناگون برای قطبیت حلال، معیارهای فراوان دیگری ابداع شده است [۳]. یکی از متداول ترین آنها مبتنی بر جابجایی در طیف جذبی یک ماده رنگین مرجع است. موقعیت نوارهای جذبی به طور کلی به قطبیت حلال حساس است زیرا توزیع الکترونی و بنابراین قطبیت حالت برانگیخته، با حالت پایه تفاوت دارد. جابجایی در جذب بیشینه، اثر حلال بر شکاف انرژی میان حالت پایه و حالت برانگیخته