



بسمه تعالی

ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

هیات داوران پایان نامه خانم فحمت‌الذات مهدی ^{افق‌ای}
 زیرعنوان: « بررسی و ارزشیابی دین‌الدر - بررسی واحیاد محصولات حاصل از دین فمیل اردو پرو -

فوران و برخی الفنیما»

راجعت دریافت درجه "کارشناسی ارشد" در رشته سیمی «دانش اله» که در ساعت ده صبح

روز دوشنبه مورخ ۷۰/۱۰/۲۳ در دانشکده علوم اسلامی شهر دانشگاه شهید چمران -

اهواز ارائه گردید، شایسته درجه عالی بانمره نوزده تشخیص می‌دهد.

امضاء	مرتبه دانشگاهی	دانشیار	استاد راهنما:	دکتر سید مهدی
امضاء	مرتبه دانشگاهی	استادیار	داور ۱:	دکتر سید خزان
امضاء	مرتبه دانشگاهی	استاد	داور ۲:	دکتر عباس ترشلی

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی واکنش های دیلز - آلدو - برگشتی -
و احیا محصولات حاصل از دی فنیل آیزوبنزوفوران و برخی الفینها

فرحت السادات میبیدی

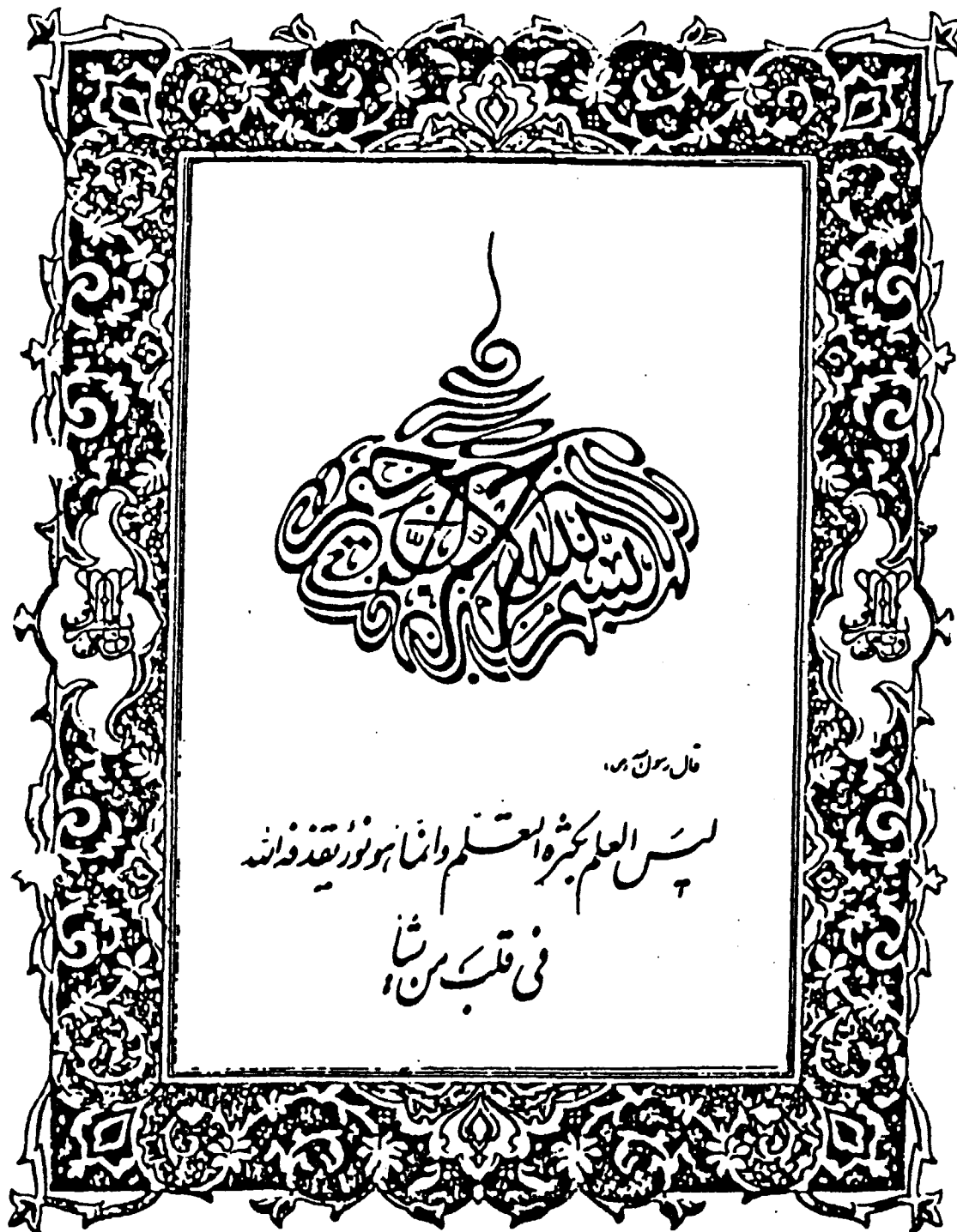
استاد راهنما

دکتر رشید بدیری

استادان مشاور

دکتر عباس ترسلی دکتر اردشیر خزائی

آثر ماه ۱۳۷۰



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال ابن جریر

ليس العلم بغيره اعلم وانما هو نور قد والله

في قلب من شاء

تقدیم به :

روح مطهر امام راحل‌مان ،
روان پاک شهدای ایثارگرم‌مان،

وتقدیم به :

تمامی عاشقان دیانت‌دو
علم که حکمت و معرفت
توأم با معنویت را آموخته
و به دیگران نیز می‌آموزند.

تقدیم بہ :

پدر و مادر

صبر و مہربانم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فهرست مطالب
۴	دیباچه
۶	قدردانی و تشکر
۷	قابل توجه خوانندگان
۸	چکیده فارسی
	فصل اول:
۱۰	مباحث تئوری
۱۱	گذاری برتاریخچه واکنشهای دیلز-آلدر
۱۴	مفاهیم اساسی
	مدل اربیتال مولکولی پیش‌تاز برای
۱۸	واکنشهای دیلز-آلدر
۲۵	مکانیسم
۳۱	واکنشهای دیلز-آلدر-برگشتی
	عوامل موثر بر واکنشهای دیلز-
۳۳	آلدر-برگشتی
	فصل دوم:
۴۳	بحث و نتیجه‌گیری
۴۴	اهداف اولیه
	عوامل ممانعت و واکنش دیلز-آلدر
۴۹	ترکیبات (13) و (14)
۴۹	بررسی پیشینه واکنش افزایش حلقه‌ای ترکیب (13)

صفحه	عنوان
	تهیه و خواص محصول افزایش حلقه‌ای
۵۱	پارا بنزوکینون و DPIBF
۵۹	بررسی عوامل ناپایداری ترکیب (20)
۶۵	مکانیسم تولید و تجزیه ترکیب (20)
	بررسی سنتز و خواص محصول افزایش
۶۷	حلقه‌ای ترکیب (20)
	بررسی سینتیکی واکنش دیلز- آلدِر-
۷۵	برگشتی ترکیبات (20) و (23)
	بررسی سنتز و خواص محصول احیای
۷۹	ترکیب (20)
۸۷	بررسی احیای ترکیب (23)
	فصل سوم :
۹۲	روشهای تجربی
۹۳	تهیه سیکلو هگزن از سیکلو هگزانول
۹۳	تهیه دی بنزوئیل پراکسید
۹۴	تهیه ۳ و ۶ دی برموسیکلو هگزن
۹۵	سنتز او ۳ دی فنیل ایزوبنزوفوران
۹۸	واکنشهای دیلز- آلدِر با ترکیبات (13) و (14)
۱۰۱	تهیه پارا بنزوکینون
۱۰۲	تهیه ترکیب (20)
۱۰۲	تهیه ترکیب (22)

صفحه	عنوان
۱۰۳	تهیه ترکیب (23)
۱۰۳	روش بررسی سینتیکی ترکیب (20)
۱۰۷	روش بررسی سینتیکی ترکیب (23)
۱۰۸	احیای ترکیب (20)
۱۱۰	احیای ترکیب (23)
۱۱۱	منابع (Reference)
۱۱۷	چکیده انگلیسی (Abstract)
۱۱۹	واژه نامه فارسی به انگلیسی

قدردانی و تشکر

از آقای دکتر رشید بیدری ، استاد راهنمای ارجمندم که با راهنماییهای ارزنده خود در نتیجه های تحقیق را گشوده و در این راه یاریم نمودند ، بسیار سپاسگزارم .

لازم است تشکر خود را از استادان مشاور ، دکتر عباس ترسلی و دکتر اردشیر خزائی بخاطر کمکها و پیشنهادهای سازنده ابراز دارم .

از دیگر اساتید محترم گروه شیمی ، کارکنان این بخش و خدمات دانشکده علوم نیز که صادقانه گره گشای مشکلاتم بودند ، سپاسگزارم . همچنین ما یلم از خانم مژگان ولی عیدی که ویراستاری قسمتهایی از پایان نامه را و خانم خاطره امیری که با دقت و سلیقه فراوان تایپ آن را بعهده داشتند و همچنین از کمکهای خانم ساهره نظری زاده در تایپ برخی حروف تشکر و قدردانی نمایم .

مراتب حق شناسی خود را از کلیه کسانی که در تهیه این رساله یاریم دادند بخصوص از آقایان حسین سعیدی ، ابراهیم قلمی و اسد... احمدی در زیراکس و تکثیر پایان نامه اعلام میدارم .

در خاتمه از جهاد دانشگاهی دانشکده علوم مخصوصاً " آقای محمدرضا بهوندیوسفی بخاطر کمکهای بی دریغ که به اینجانب ابراز داشتند تشکر می نمایم .

ومن... التوفیق

قابل توجه خوانندگان :

اعداد فارسی درون () مربوط به فرانسها ، اعداد انگلیسی درون () مربوط به شماره ترکیبات و اعداد فارسی بالای کلمات بدون () مربوط به معادل انگلیسی اصطلاحات است .



چکیده

در این تحقیق محصول افزایش حلقه‌ای او ۳ دی فنیل ایزوبنزنوفوران (14) و پارابنزنوکینون (19) را مورد مطالعه و بررسی قرار دادیم. برای این اساس ترکیب (23) نیز برای نخستین بار تهیه و از لحاظ سینتیکی بکمک دستگاه UV-Visible با ترکیب (20) مقایسه گردید. همچنین به کمک طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ ، IR، Mass ساختار فضایی ویژه ترکیب (23) را تعیین نمودیم. علاوه بر بررسی ساختاری و سینتیکی ترکیبات (20) و (23)، ما موفق شدیم به دوروش این ترکیبات را احیا نمائیم. لازم به ذکر آنکه با توجه به ویژگی خاص دو ترکیب و برگشت پذیری آنها تحت واکنش عکس حلقه زایی فرآیند احیا از حساسیت و دقت خاصی برخوردار می باشد.

بنابراین در روشهای بکار گرفته شده، شرایطی اعمال گردید که در طی آن بتوان سیستم را در جهت تولید و یا استقرار دی کتونهای (20) و (23) هدایت نمود.

برای رسیدن به این اهداف در روش اول دردمای متعارفی ترکیب (14) را به محلول دی کتون افزوده تا واکنش به سمت تولید ترکیبات (20) و یا (23) تمایل یابد. و در روش دوم با پائین نگه داشتن دما در زیر صفر درجه سانتی گراد از انجام عکس واکنش حلقه زایی ممانعت بعمل آوردیم.

سپس در هر یک از دوروش، محلول دی کتون به محلول سدیم بورهیدرید افزوده می گردد و نتیجه نهایی این فرایند، احیای یکی از دو گروه کربونیل میباشد.

از جمله نکات ویژه محصولات احیا، یعنی ترکیبات (37) و (38) پایداری آنها

در مقابل واکنش دیلز- آلدِر- برگشتی می باشد، عامل عمده این پایدار
- ی مربوط به رفع عواملی است که در ناپایداری ترکیبات (20) و (23)
مفصلاً شرح داده شده است. بنا بر این مرحله دوم حیا ی گروه کربنیل از سهولت
بیشتری برخوردار می گردد.

فصل اول :
مباحث تئوری

گفتری برتاریخچه واکنشهای دیلز - آلدرد

در سال ۱۹۲۸ اتودیلز و کورت آلدرد^۱، دوشیمیدان برجسته آلمانی موفق به انجام آندسته

از واکنشهای حلقه زائی شدند که دارای اجزاء $2e\pi$ و $4e\pi$ بودند. (۱)

این دودر اولین مرحله از کار خود توانستند بین P - بنزوکینون با $2e\pi$ و سیکلوپنتا دین یا $4e\pi$ واکنش حلقه زایی ایجاد کنند و سرانجام در سال ۱۹۳۶ تلاشهای آنها منجر به معرفی یک دسته از واکنشهای حلقه زایی [۲+۲] به جهان علم گردید که به واکنشهای دیلز - آلدرد موسوم گشتند.

این واکنشها بسیار متنوع بوده و با این روش میتوان یکسری از حلقه های ۶ تایی را سنتز نمود که شاید امکان ساخت آنها در بعضی موارد غیر ممکن باشد. در همان سال تاثیر دمادر گستره $210^{\circ}\text{C} - 78$ بر روی واکنش آکرولئین و سیکلوپنتا دین و تولید اندو - متیلن تترا- بنزالدئید بررسی گردید. (۲)

در سال بعد هارکنس^۲ ثابتهای سرعت برخی از واکنشهای دیلز - آلدرد را در فاز گاز بدست آورد. (۳)

در ۱۹۳۸، فایرکلوف و همکارانش اثر حلالهای C_6H_6 ، CCl_4 ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ را بر روی حلقه زایی سیکلوپنتا دین و P - بنزوکینون بررسی کرده و سرعت واکنش را به روش رنگ سنجی و از رمن^۴ توسط دستگاه فوتومتر بدست آوردند. (۴)

1- Otto Diels and Kurt Alder

2- Harkness

3- Fairclough

4- Colorimetric Method of Wassermann

اثرکاتالیزور بر سرعت واکنش از دیگر مواردی است که مورد بررسی و مطالعه^۶ مکرر پژوهشگران قرار گرفته است.

در سال ۱۹۴۳ دانشمندان توجه بیشتری به مکانیسم مبهم این قبیل واکنشها نموده، اما تنوع بیش از حد واکنشها به گونه ای است که نمی توان مکانیسم واحدی را برای آنها ارائه نمود. برخی از دانشمندان به بررسی مکانیسم واکنش اثر حلال بر روی حالت واسطه پرداختند (۶ و ۵) اما بتدریج با توسعه تئوری اربیتال مولکولی و استفاده از اربیتالهای مولکولی پیشتر از مکانیسمهای دقیق تری بیان شد که بر احتی قابل بودند آرایش فضایی محصولات را نیز پیشبینی کنند. اخیراً نتایج عمیق تر نیز بوسیله محاسبات پیشرفته کامپیوتری بدست آمده است.

ارتگا در سال ۱۹۸۳ اثبات نمود که افزایش توزیع انرژی همبستگی در جهت مکانیسم غیر همزمان^۱ قرار دارد اما تنها به واکنشهایی محدود می گردد که مجموع طول دو پیوند σ تشکیل شده $\text{\AA} \approx 4/4$ باشد. (۷)

برناردی در ۱۹۸۸ مکانیسم شبه دی رادیکالی غیر همزمان^۲ را که شامل دو حالت واسطه^۳ و سه حالت گذار^۴ است برای واکنش بوتادین و اتیلن گزارش نمود که از لحاظ ترمودینامیکی نسبت به فرآیند همزمان ترجیح داده میشود. (۸)

اما از طرف دیگر هوک و همکارانش در ۱۹۸۹ یک محاسبات *ab initio* بر روی واکنشهای بوتادین و آلکنهای استخلاف دار نشان دادند، مکانیسم غیر همزمان نمی تواند معتبر باشد. (۹)

1- Asynchronous

2- Asynchronous diradicaloid

3- Intermediate

4- Transition state