



دانشکده شیمی
گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان

سنتز تترازول های جدید حاوی گروه های ارگانو سیلیکون

استاد راهنما

دکتر کاظم دیندار صفا

استاد مشاور

دکتر حسن نمازی

دکتر رضاتیموری مفرد

پژوهشگر

توحید شکری

نام خانوادگی: شگری	نام: توحید
عنوان پایان نامه: سنتز تترازول های جدید حاوی گروه های ارگانوسیلیکون	
استاد راهنما: دکتر کاظم دیندار صفا استادان مشاور: دکتر حسن نمازی و دکتر رضا تیموری مفرد	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: آلی	
دانشگاه: تبریز دانشکده شیمی	
تاریخ فارغ التحصیلی: دی ۱۳۹۰	تعداد صفحات: ۱۲۹
کلید واژه ها: وینیل بیس (سیلان)، تریس (تری متیل سیلیل) متیل لیتیم، واکنش پترسون، تترازول، واکنش یوگی، واکنش های چند جزئی.	
<p>چکیده: واکنش الیفیناسیون پترسون ترفتالدهید با تریس (تری متیل سیلیل) متیل لیتیم در اتر، ۴- [۲و۲- بیس (تری متیل سیلیل) اتیل] بنز آلدهید (۱) را می دهد که می تواند در سنتز تترازول های جدید با استفاده از واکنش شبه یوگی مورد استفاده قرار گیرد (Ugi-۴CC). این واکنش یک واکنش ساده و تک ظرفی مناسب می باشد که برای سنتز مشتقات تترازول های جدید حاوی گروه های ارگانوسیلیکون با استفاده از آلدهید (۱)، آمین های مختلف، ترشیو بوتیل ایزوسیانید و تری متیل سیلیل آزید در حضور مقدار کاتالیتیکی از $MgBr_{۰.۲}Et_{۰.۲}O$ صورت می گیرد. محصولات بدست آمده به طور واضح نشان می دهد که آمین های آروماتیک با گروه های دهنده مانند متوکسی و متیل محصولات d و b را نسبت به آمین های آروماتیک با گروه های کشنده مثل نیترو با بازده بالا تولید می کنند (g). آمین های هتروسیکل این واکنش را با سرعت کمتر و راندمان کم انجام می دهند. (I)</p>	

فصل اول: بررسی منابع

۱	۱-۱-مقدمه.....
۳	۱-۲-اثر سیلیسیم در پایداری حدواسطها.....
۳	۱-۲-۱-سیلیکون و خاصیت ویژهی آن.....
۳	۱-۲-۲-اولیفیناسیون پترسون.....
۵	۱-۳-دو خصلت مهم در ارگانوسیلیکونها.....
۵	۱-۳-۱-پایداری α -سیلیل کربانیونها.....
۶	۱-۳-۲-پایداری β -سیلیل کربوکاتیونها.....
۷	۱-۴-وینیل سیلانها.....
۷	۱-۴-۱-روشهای سنتز وینیل سیلانها.....
۹	۱-۴-۲-اهمیت و کاربرد وینیلسیلانها.....
۱۳	۱-۵-واکنش های چند جزئی.....
۱۴	۱-۶-تترازول.....
۱۴	۱-۶-۱-تترازول و کاربرد های آن.....
۱۴	۱-۶-۲-پایداری تترازولها.....
۱۵	۱-۷-روش سنتز تترازولها.....
۲۰	۱-۸-واکنش های تترازولها.....
۲۴	۱-۸-۱-فلز دار کردن تترازولها.....
۲۵	۱-۸-۲-دی آزوته کردن تترازولها.....
۲۶	۱-۹-تریس تری متیل سیلیل متان.....
۲۶	۱-۹-۱-خواص فیزیکی و شیمیایی.....
۲۷	۱-۹-۲-سنتز تراسیل و مشتقات آن.....
۲۸	۱-۱۰-هدف از کار پژوهشی.....

فصل دوم : موادوروشها

۳۱	۱-۲-اطلاعات عمومی در مورد مواد و استفاده از دستگاهها و حلالها.....
۳۱	۱-۱-۲-حلالها.....
۳۲	۲-۱-۲-مواد اولیه مورد استفاده.....
۳۲	۱-۲-۱-۲-مواد اولیه جهت تهیه آلدهید ۴- (۲و۲-بیس(تری متیل سیلیل)اتنیل)بنزآلدهید.....

۳۲ ترکیبات استفاده شده در بخش عملی.
۳۳ دستگاهها.
۳۳ روش کار.
۳۳ متان $(Me^3Si)^3CH$ (تری متیل سیلیل).
۳۵ لیتیم $(Me^3Si)^3CLi$ (تری متیل سیلیل) متیل.
۳۷ [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) اتیل] بنز آلدهید (۱).
۳۸ روش کار کلی تهیه و داده های طیفی برای تترازول های حاوی گروه های ارگانوسیلیکونی.
۳۹ آنیلین. ۱-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۴-متیل آنیلین}.
۴۰ متیل آنیلین. ۲-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۴-متیل آنیلین}.
۴۱ آنیلین. ۳-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۴-کلرو آنیلین}.
۴۱ متوکسی آنیلین. ۴-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۴-متیل آنیلین}.
۴۱ متوکسی آنیلین. ۵-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۴-متیل آنیلین}.
۴۲ فلورو آنیلین. ۶-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۳-کلرو آنیلین}.
۴۳ آنیلین. ۷-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۴-نیترو آنیلین}.
۴۴ آنیلین. ۸-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۳،۴-دی کلرو آنیلین}.
۴۵ کلرو آنیلین. ۹-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۲-دی کلرو آنیلین}.
۴۵ کلرو آنیلین. ۱۰-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {۲-برومو آنیلین}.
۴۶ آنیلین. ۱۱-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {نفتیل -۲-آمین}.
۴۷ آمین. ۱۲-۴-۲-۲-سنتز N- [۲-۲-۲-بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H-تترازول -۵-ایل] متیل {پیریدین -۲-آمین}.
۴۸ آمین.

۲-۲-۴-۱۳- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)
پیریمیدین ۲- آمین..... ۴۹

فصل سوم: بحث و نتایج

- ۳- نتایج و بحث..... ۵۰
- ۳-۱- بررسی سنتز ترازول های جدید با آلدهید (۱)..... ۵۰
- ۳-۲- بررسی واکنش یوگی آلدهید (۱) کاتالیز شده با (MgBr₂ .2Et₂O)..... ۵۱
- ۳-۳- روش کار کلی برای تهیه ترازول های حاوی گروه های ارگانوسیلیکونی..... ۵۴
- ۳-۳-۱- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۴- متیل
آنیلین (4a)..... ۵۵
- ۳-۳-۲- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)
متیل آنیلین (4b)..... ۶۰
- ۳-۳-۳- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۴- کلرو
آنیلین (4c)..... ۶۵
- ۳-۳-۴- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۴- متوکسی
آنیلین (4d)..... ۷۰
- ۳-۳-۵- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۴- فلورو
آنیلین (4e)..... ۷۵
- ۳-۳-۶- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۳- کلرو
آنیلین (4f)..... ۸۰
- ۳-۳-۷- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۴- نیترو
آنیلین (4g)..... ۸۵
- ۳-۳-۸- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۳- ۴- دی
کلرو آنیلین (4h)..... ۹۰
- ۳-۳-۹- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۲- دی
کلرو آنیلین (4i)..... ۹۵
- ۳-۳-۱۰- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۲- برومو
آنیلین (4j)..... ۹۹
- ۳-۳-۱۱- سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل [۱-ترت بوتیل -1H- ترازول -۵- ایل (متیل)-۲- نفتیل
آمین (4k)..... ۱۰۴

۱۰۹	۲- آمین(4I).....
۱۱۳	۲- آمین(4m).....
۱۱۳	۳-۴- نتیجه گیری.....
۱۱۴	۳-۴- پیشنهادات برای کارهای بعدی.....

فهرست شکل ها و شماها:

۵	شما ۱-۲- تشکیل سیلیل کربانیون پایدار.....
۶	شکل ۱-۲. پایداری α کربانیون.....
۶	شکل ۱-۳- علت پایداری β -کربوکاتیونها.....
۱۸	شکل ۱-۱۷- روش های سنتز تترازول.....
۲۷	شکل ۱-۴- ساختار رزونانسی تریس (تری متیل سیلیل).....
۳۴	شکل ۱-۲. شما دستگاه تهیه TsiH.....
۳۵	شما ۱-۲. واکنش سنتز تریس (تری متیل سیلیل) متان.....
۳۶	شکل ۲-۲. شما دستگاه تهیه TsiLi.....
۳۷	شما ۲-۲. واکنش تهیه تراپسل لیتیم.....
۳۸	شما ۲-۳. واکنش تهیه آلدهید (۱).....
۵۰	شما ۱-۳. واکنش تهیه آلدهید (۱).....
۵۲	شما ۳-۳- مکانیسم واکنش شبه یوگی.....
	شما ۲-۴. سنتز N- [۴-۲,۲- بیس (تری متیل سیلیل) وینیل] فنیل (۱-ترت بوتیل -1H- تترازول -۵- ایل) (
۵۵	متیل { ۴- متیل آنیلین.....
۵۶	شکل ۳-۳. طیف FT-IR (KBr) ترکیب تترازول (۱).....
۵۷	شکل ۳-۴. طیف ^1H NMR ترکیب تترازول (۱) در CDCl_3
۵۸	شکل ۳-۵. طیف ^{13}C NMR ترکیب تترازول (۱) در DMSO.....

- شماى ۲-۵- سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنييل] (۱-ترت بوتيل -1H- ترازول -۵-ايل
 (متيل }-آنيلين.....
 ۶۱
 شكل ۳-۷. طيف FT-IR (KBr) تركيب ترازول (۲).....
 ۶۲
 شكل ۳-۸. طيف 1H NMR تركيب ترازول (۲) در CDCl₃
 ۶۵
 شكل ۳-۱۰. طيف جرمى تركيب ترازول (۲).....
 ۶۵
 شماى ۲-۱۱. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنييل] (۱-ترت بوتيل -1H- ترازول -۵-ايل
 (متيل }-۴-كلرو آنيلين.....
 ۶۶
 شكل ۳-۱۲. طيف FT-IR (KBr) تركيب ترازول (۳).....
 ۶۷
 شكل ۳-۱۴. طيف 13C NMR تركيب ترازول (۳) در CDCl₃.....
 ۶۹
 شكل ۳-۱۵. طيف جرمى تركيب ترازول (۳).....
 ۷۰
 شماى ۲-۱۶. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنييل] (۱-ترت بوتيل -1H- ترازول -۵-ايل
 (متيل }-۴-متوكسى آنيلين.....
 ۷۱
 شكل ۳-۱۷. طيف FT-IR (KBr) تركيب ترازول (۴).....
 ۷۲
 شكل ۳-۱۸. طيف 1H NMR تركيب ترازول (۴) در CDCl₃.....
 ۷۳
 شكل ۳-۱۹. طيف 13C NMR تركيب ترازول (۴) در CDCl₃.....
 ۷۴
 شكل ۳-۲۰. طيف جرمى تركيب ترازول (۴).....
 ۷۵
 شماى ۲-۸. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنييل] (۱-ترت بوتيل -1H- ترازول -۵-ايل
 (متيل }-۴-فلورو آنيلين.....
 ۷۶
 شكل ۳-۲۱. طيف FT-IR (KBr) تركيب ترازول (۵).....
 ۷۷
 شكل ۳-۲۲. طيف 1H NMR تركيب ترازول (۵) در CDCl₃.....
 ۷۸
 شكل ۳-۲۳. طيف 13C NMR تركيب ترازول (۵) در CDCl₃.....
 ۷۹
 شماى ۲-۹. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنييل] (۱-ترت بوتيل -1H- ترازول -۵-ايل
 (متيل }-۳-كلرو آنيلين.....
 ۸۱
 شكل ۳-۲۵. طيف FT-IR (KBr) تركيب ترازول (۶).....
 ۸۲
 شكل ۳-۲۶. طيف 1H NMR تركيب ترازول (۶) در CDCl₃.....
 ۸۳
 شكل ۳-۲۷. طيف 13C NMR تركيب ترازول (۶) در CDCl₃.....
 ۸۴

شماى ۲-۱۰. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنيلى] (۱-ترت بوتيل -1H- تترازول -۵-ايل (
متيل { ۴- نيترو آنيلين.....	۸۶
شکل ۳-۲۹. طيف FT-IR (KBr) تركيب تترازول (۷).....	۸۷
شکل ۳-۳۰. طيف ¹ H NMR تركيب تترازول (۷) در CDCl ₃	۸۸
شکل ۳-۳۱. طيف ¹³ C NMR تركيب تترازول (۷) در CDCl ₃	۸۹
شماى ۲-۱۱. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنيلى] (۱-ترت بوتيل -1H- تترازول -۵-ايل (
متيل { ۴,۳- دي كلرو آنيلين.....	۹۱
شکل ۳-۳۳. طيف FT-IR (KBr) تركيب تترازول (۸).....	۹۲
شکل ۳-۳۴. طيف ¹ H NMR تركيب تترازول (۸) در CDCl ₃	۹۳
شکل ۳-۳۵. طيف ¹³ C NMR تركيب تترازول (۸) در CDCl ₃	۹۴
شماى ۲-۱۲. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنيلى] (۱-ترت بوتيل -1H- تترازول -۵-ايل (
{متيل} ۲- كلرو آنيلين.....	۹۶
شکل ۳-۳۶. طيف FT-IR (KBr) تركيب تترازول (۹).....	۹۶
شکل ۳-۳۷. طيف ¹ H NMR تركيب تترازول (۹) در CDCl ₃	۹۷
شکل ۳-۳۸. طيف ¹³ C NMR تركيب تترازول (۹) در CDCl ₃	۹۸
شماى ۲-۱۳. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنيلى] (۱-ترت بوتيل -1H- تترازول -۵-ايل (
متيل { ۲- برومو آنيلين.....	۱۰۰
شکل ۳-۴۰. طيف FT-IR (KBr) تركيب تترازول (۱۰).....	۱۰۱
شکل ۳-۴۱. طيف ¹ H NMR تركيب تترازول (۱۰) در CDCl ₃	۱۰۲
شکل ۳-۴۲. طيف ¹³ C NMR تركيب تترازول (۱۰) در CDCl ₃	۱۰۳
شکل ۳-۴۳. طيف جرمى تركيب تترازول (۱۰).....	۱۰۴
شماى ۲-۱۴. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل (وينيل) فنيلى] (۱-ترت بوتيل -1H- تترازول -۵-ايل (
{متيل} نفتيل ۲- آمين.....	۱۰۵
شکل ۳-۴۴. طيف FT-IR تركيب تترازول (۱۱).....	۱۰۶
شکل ۳-۴۵. طيف ¹ H NMR تركيب تترازول (۱۱) در CDCl ₃	۱۰۷
شکل ۳-۴۶. طيف ¹³ C NMR تركيب تترازول (۱۱) در CDCl ₃	۱۰۸

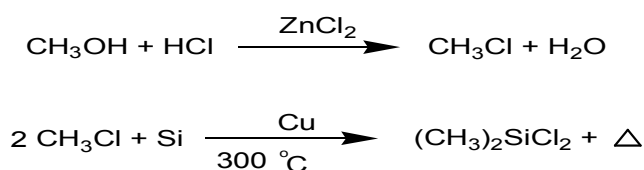
شماى ۲-۱۵. سنتز N- [۴-(۲,۲-بيس (ترى متيل سيليل) وينيل) فنييل] (۱-ترت بوتيل -1H- تترازول -۵-ايل	
۱۰۹	(متيل } پيريدين ۲- آمين.....
۱۱۰	شکل ۳-۴۸. طيف FT-IR (KBr) ترکیب تترازول (۱۲).....
۱۱۱	شکل ۳-۴۹. طيف ¹ H NMR ترکیب تترازول (۱۲) در CDCl ₃
۱۱۲	شکل ۳-۵۰. طيف ¹³ C NMR ترکیب تترازول (۱۲) در CDCl ₃
۱۱۳	۳-۴- نتیجه گیری.....
۱۱۴	۳-۴- پیشنهادات برای کارهای بعدی.....

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱-مقدمه

یکی از مهمترین ترکیبات آلی فلزی، ترکیبات ارگانوسیلیکون می باشد. ترکیبات ارگانوسیلیکون به ترکیباتی گفته می شود که در آن حداقل یک پیوند کربن با سیلیسیم وجود داشته باشد. این ترکیبات برای اولین بار توسط شخصی به نام روشو^۱ از واکنش مستقیم سیلیسیم با آلکیل هالیدها در مجاورت کاتالیزگرهای نقره و یا مس دردمای نسبتاً بالا تشکیل شدند و راه را جهت سنتز صنعتی این دسته از مواد باز کردند (واکنش ۱-۱).



شکل ۱-۱- واکنش روش روشو

اخیراً استفاده از این ترکیبات به عنوان پیش ماده و واکنشگر، در تهیه ترکیبات آلی بسیار مورد توجه است [۱]. از جمله این حدواسطها، وینیل سیلانها، آریل سیلانها و پروپارژیل سیلانها می باشند.

وینیل سیلانها حدواسطهای سنتزی مهمی در سنتز مواد آلی و آلی فلزی هستند. این ترکیبات از سه جنبه در سنتز مواد آلی دارای اهمیت می باشند:

(۱) روشهای زیادی برای تهیه وینیل سیلانها شناخته شده است که این واکنشها به شدت از لحاظ فضایی و محل انجام واکنش قابل کنترل می باشند.

(۲) گروه وینیل سیلان یک گروه پایداری می باشد که در طی مراحل مختلف سنتزی بدون تغییر باقی می ماند.

۳) جایگزینی استخلاف سیلیلی روی آلکن با تعداد زیادی از الکتروفیل‌ها ممکن است و از لحاظ فضایی به شدت قابل کنترل می‌باشد.

علاوه بر وینیل سیلان‌ها، وینیل بیس سیلان‌ها نیز وجود دارند که از لحاظ عملکرد سنتزی تا حدودی مشابه وینیل سیلان‌ها می‌باشند. این ترکیبات بر خلاف وینیل سیلان‌ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند که آن هم، به دلیل کمبود روشهای ساده برای تهیه این ترکیبات در شرایط مناسب است [۲].

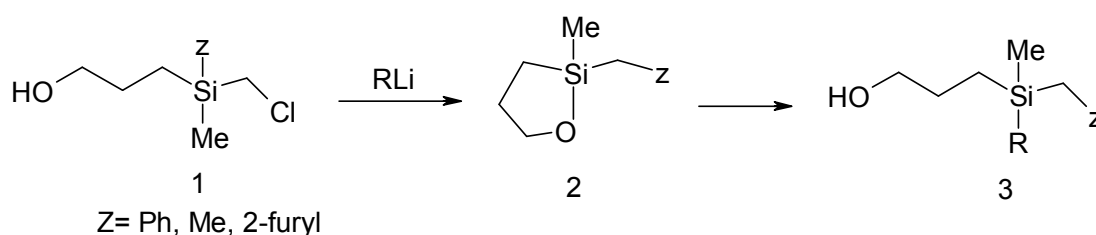
۱-۱- بیس (سیلیل) - ۱- آلکن‌ها به دلیل داشتن دو گروه آلی سیلیسیم دار در میان ترکیبات آلی فلزی منحصر به فرد بوده و حدواسط مهمی در سنتزهای آلی و آلی فلزی می‌باشند. این گروه از مواد به عنوان پیش‌ماده برای تهیه کتون‌ها، همچنین تعدادی از حدواسط‌های ارگانو سیلیکونی مهم، از قبیل آسیل سیلان‌ها اپوکسی سیلان‌ها، ۱-هالو وینیل سیلان‌ها، سیلیل‌انول‌ترها، (E)-آلکنیل سیلان‌ها، سیلیل‌انول استات‌ها و غیره به کار برده می‌شوند [۳].

امروزه وینیل سیلان‌ها جزء ترکیباتی هستند که اهمیت فوق‌العاده‌ای در سنتز ترکیبات آلی و آلی فلزی دارند که آن هم به دلیل برخی از ویژگی‌های منحصر به فرد گروه ارگانوسیلیکون و به ویژه اتم سیلیسیم است که انجام برخی از واکنش‌ها را آسان کرده و محصولاتی با انتخابگری بالا ایجاد می‌کنند و به دلیل داشتن خواص فضاویژه و جهت‌گزين، محصولاتی قابل پیشگویی با راندمان بالا ایجاد می‌کنند [۴].

۱-۲-۲- اثر سیلیسیم در پایداری حدواسطها

۱-۲-۱- سیلیکون و خاصیت ویژه آن

نوآرایی α -هالو سیلانها^۲ تحت شرایط بازی (نوکلئوفیلی) بررسی شده است. این نوآرایی به کمک حمله‌ی نوکلئوفیلی درون مولکولی (۱-۲) انجام می‌گیرد. حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی آسان‌تر و سریعتر از واکنش-های درون مولکولی معمولی انجام می‌گیرد. گروه γ -اکسیدوپروپیل روی سیلیکون به عنوان یک نوکلئوفیل داخلی عمل می‌کند تا واکنش‌های نوآرایی گروه‌های آلی از سیلیکون به کربن α انجام شود [۵].



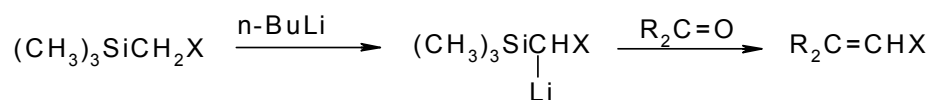
۱-۲-۲- اولیفیناسیون پترسون^۳

β -هیدروکسی آلکیل تری متیل سیلانها در محلول‌های اسیدی یا بازی به آلکنها تبدیل می‌شوند. این حذف، سنتز آلکن‌هایی را فراهم می‌کند که افزایش نوکلئوفیلی یک کربانیون α -تری متیل سیلیل استخلافی را به یک آلدهید یا کتون شامل می‌شود. این واکنش، واکنش پترسون نامیده می‌شود. برای مثال واکنشگرهای آلی فلزی که

۱- Halosilanes rearrangement^۲

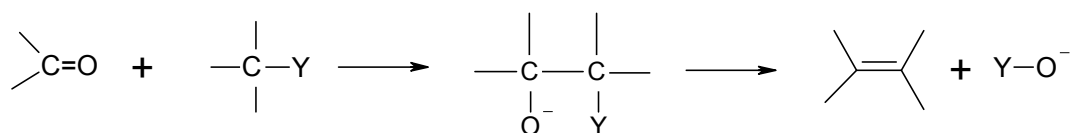
۱- Peterson Olefination^۳

از کلرومتیل تری متیل سیلان مشتق شده‌اند به یک آلدهید یا کتون افزوده شده و حدواسط به وسیله‌ی یک باز به آلکن نهایی تبدیل می‌شود.



واکنش ۱-۳-واکنش پترسون

در سال ۱۹۶۸ پترسون به دنبال مطالعاتش در خصوص α -سیلیل کربانیون‌ها اولین بار سنتز آلکن‌ها را بر اساس مکانیزم زیر پیشنهاد کرد.



واکنش ۱-۴-مکانیزم واکنش پترسون

این واکنش که پس از آن واکنش پترسون نامیده شد شامل افزایش نوکلئوفیلی یک کربانیون با استخلاف α -تری متیل سیلیل به یک آلدهید یا کتون، عبور از یک حدواسط β -هیدروکسی سیلان، حذف سیلان اکساید در محیط اسیدی یا بازی و تشکیل الکن است. از آنجا که آلکن‌ها نقش محوری در سنتز گروه‌های عاملی مجاور به خصوص به صورت فضاگزين دارند، اهمیت واکنش پترسون رو به افزایش است.

طی واکنش پترسون دی سیلوکسان ($\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$) که محصول جانبی این واکنش است، تشکیل می‌شود. در ضمن مشتقات فراوانی از آلکن‌ها را می‌توان از سیلان‌های α -لیتیه متنوع تهیه نمود. واکنش حذفی تحت شرایط اسیدی به صورت آنتی و تحت شرایط بازی به صورت سین صورت می‌گیرد. این انتخابگری باعث می‌شود که

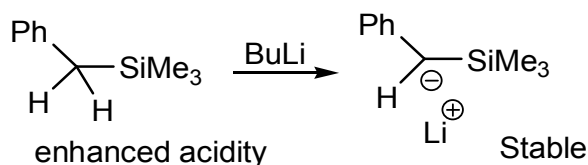
بتوان دو ایزومر E و Z را به صورت جداگانه از یک دیاسترومر واحد و خالص β -هیدروکسی سیلان تهیه کرد.

این واکنش دارای محدودیتهایی می باشد، از جمله این که در مورد آلدئیدها و کتون‌های انولیزه شونده قابل اجرا نمی باشد زیرا بازیسته‌ی کربانیون α -تری سیلیل بسیار بالا بوده با جذب هیدروژن α از آلدئید یا کتون مربوطه، منجر به خودتراکمی این مواد می شود. از طرف دیگر روش‌های محدودی جهت ایجاد β -هیدروکسی سیلان خالص از لحاظ دیاسترومری وجود دارد و همچنین روش عمومی برای تهیه α -سیلیل کربانیون وجود ندارد [۶].

۱-۳-۳- دو خصلت مهم در ارگانوسیلیکون‌ها

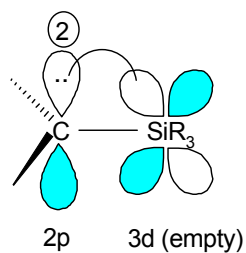
۱-۳-۱- پایداری α - سیلیل کربانیون‌ها

سیلیسیم کربانیون‌های مجاور را پایدار می کند بنابراین به راحتی واکنش زیر صورت می گیرد.



۱-۲-۱- تشکیل سیلیل کربانیون پایدار

این پایداری از طریق پیوند $P\pi-d\pi$ برگشتی حاصل می شود



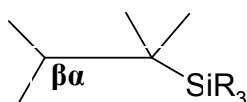
شکل ۱-۲. پایداری α کربانیون

اربتال پر $2p$ کربانیون الکترون‌هایش را در اختیار اربتال $3d$ سیلیسیم قرار می‌دهد و تشکیل پیوند $P\pi$ می‌دهد

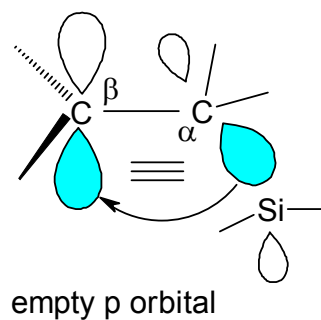
۱-۳-۲- پایداری β -سیلیل کربوکاتیونها^۴

پایداری قابل ملاحظه‌ای در ترکیبات β -سیلیل کربوکاتیونها ملاحظه شده است، این کربوکاتیونها

همانطور که در ادامه آمده است در واکنش وینیل سیلانها دارای اهمیت می‌باشند.



این پایداری از طریق همپوشانی بین اربتال P خالی کربوکاتیون و اوربتال پیوندی σ بین کربن α و سیلیسیم، حاصل می‌شود که به نام Hyper conjugation معروف می‌باشد [۷].

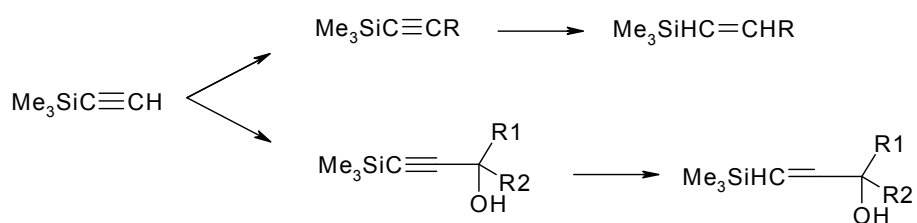


شکل ۱-۳- علت پایداری β-کربوکاتیونها

۱-۴- وینیل سیلانها

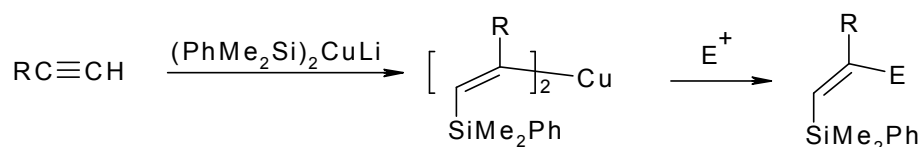
۱-۴-۱- روش های سنتز وینیل سیلانها

روش های مختلفی برای تهیه وینیل سیلانها وجود دارد که به ذکر چند مورد از آنها در اینجا می پردازیم. وینیل سیلانها می توانند به آسانی با افزایش تری آلکیل سیلانها به استیلنهای انتهایی در حضور کلروپلاتینیک اسید یا به وسیله ی آلکیلاسیون مشتقات آلی فلزی تری متیل سیلیل استیلن تهیه شوند [۸].



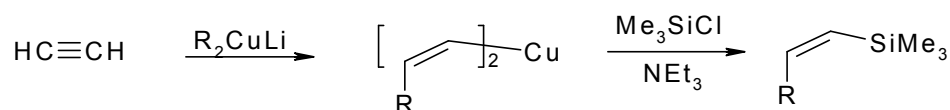
واکنش ۱-۵- تشکیل وینیل سیلانها

یکی از روشهای تهیه وینیل سیلانها استفاده از سیلیل کوپراتها^۶ است که به وسیلهی فلمینگ توسعه یافته است. ابتدا سیلیل کوپراتها به آلکیلها اضافه می شوند و وینیل کوپراتها را می دهند که آن هم می تواند با انواع الکتروفیلها وارد واکنش شده و محصول مورد نظر را بدهد.



واکنش ۶-۱

در روش دیگر، آلکیل کوپراتها به آسانی به آلکینها اضافه می شوند و وینیل کوپراتها را به وجود می آورند در مرحلهی بعد وینیل کوپرات با کلروسیلانها وارد واکنش شده و وینیل سیلان حاصل می شود [۶].

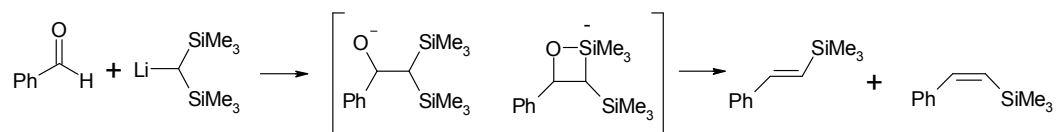


واکنش ۷-۱

در سال ۱۹۷۴ گروبل و سیبچ^۶ واکنش الیفیناسیون پترسون را گزارش کردند. واکنش بنزآلدهید (و ترکیبات کربونیل دار دیگر) با [بیس(تری متیل سیلیل)متیل]لیتیم در THF/HMPA که مخلوطی از وینیل سیلانهای ترانس و سیس را با نسبت ۱:۱/۴ را داده بود [۹].

۱-Silylcupperates

۱-Grobel and Sibatch



واکنش ۸-۱

۱-۴-۲- اهمیت و کاربرد وینیل سیلان‌ها

امروزه وینیل سیلان‌ها به عنوان حدواسط‌های مهمی در سنتز ترکیبات مختلف به کار می‌روند. این ترکیبات به دلیل داشتن برخی از ویژگی‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

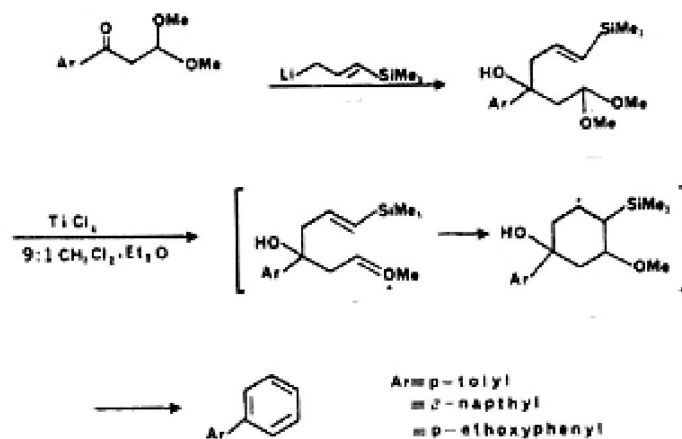
(۱) وینیل سیلان‌ها در حضور اسیدهای لوئیس با الکتروفیل‌ها واکنش می‌دهند که این واکنش با حمله‌ی انتخابی الکتروفیل به کربنی انجام می‌گیرد که کاتیون β نسبت به گروه سیلیل تشکیل شود. این کاتیون به وسیله‌ی پیوند کربن-سیلیسیمی که پلاریزه شده با هیپرکانجوگاسیون $\pi-\sigma$ پایدار می‌شود (اثر β).

(۲) عامل دوم وجود ویژگی جهت‌گزینی در واکنش‌های استخلافی الکتروفیلی در وینیل سیلان‌ها است که فقط در کربن حامل سیلیسیم اتفاق می‌افتد.

(۳) واکنش‌های استخلافی الکتروفیلی در بیشتر موارد با حفظ پیکربندی ترکیب صورت می‌گیرد [۱۱ و ۱۴].

۱-۲-۴-۱- استفاده از وینیل سیلان‌ها در واکنش‌های حلقه‌زایی

اخیراً از وینیل سیلان‌ها به عنوان گروه‌های عاملی مهمی در واکنش‌های حلقه‌زایی استفاده می‌شود. واکنش‌های حلقه‌زایی با وینیل سیلان‌ها برای سنتز محصولات طبیعی پیچیده بسیار مناسب می‌باشد. دلیل مهم در انتخاب وینیل سیلان‌ها در واکنش‌های نوکلئوفیلی برای واکنش‌های حلقه‌زایی، نقش مؤثر سیلیکون در کمک به حلقه‌زایی است. به ویژه اینکه سیلیسیم قادر است بار منفی مجاور خود را پایدار کند. عامل دیگر جهت‌گزینی و حفظ پیکربندی در ترکیبات حاصله می‌باشد. در زیر چند نمونه از این واکنش‌ها آورده شده است [۱۱].



واکنش ۹-۱