

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی

پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در گرایش شیمی آلی

عنوان:

سنتر تک ظرفی سیکلو پروپان‌های پر استخلاف با استفاده از سدیم اتوکسید

پژوهشگر:

محمد رضایی

استاد راهنما:

دکتر نادر نوروزی پسیان

بهمن ماه ۱۳۹۲

حق چاپ و تکثیر مطالب این پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است.

تقدیم به محضر ارز شمنند پدر و مادر عزیزم به خاطر همه ی تلاشهای محبت آمیزی که در دوران مختلف زندگی ام انجام داده اند و بامهربانی

چگونه زیستن را به من آموخته اند.

و تقدیم به همسرم که در سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم.

و تقدیم به فرزند دلبندم که آسایش او آرامش من است.

مشکر و قدردانی

بارها تورا سپاس که فضیلت را کران نیست و شکر را زبان نیست.

حمد و سپاس خدای را که توفیق تحصیل علم و دانش آموزی به زندگان خویش عطا فرمود و مرا توفیق شاگردی و مهدی با اهل قلم و علم و معرفت ارزانی داشت.

در ابتدا وظیفه خود می دانم از استاد راهنمای گرامی ام جناب آقای دکتر نادر نوروزی سپاس، استاد بزرگوار که اندیشیدن را به من آموختند و سخاوتمندانه سرمایه علم و معرفتشان را در اختیارم قرار دادند و با صبوری مثال زدنی مرا در تمام مراحل پایان نامه یاری کردند، از صمیم قلب شکر نمایم.

از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر پیمان نجفی به عنوان داور داخلی و جناب آقای پروفیسور بهزاد زینی زاده به عنوان داور خارجی که زحمت بازخوانی و ویرایش این پایان نامه را تقبل فرمودند صمیمانه شکر می کنم.

از آقای مددی قویدل بخاطر مساعدت های بیدریغشان شکر می نمایم.

از هم کلاسی های دوست داشتنی ام که مجموعه ای از خاطرات شیرین و فراموش نشدنی را برایم رقم زدند کمال شکر را دارم و بهترین ها را برایشان آرزو مندم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱ ترکیب های حاوی حلقه سیکلو پروپان در طبیعت
۲	۱-۱-۱ هیدروکربن ها
۲	۲-۱-۱ اسیدهای چرب
۳	۳-۱-۱ آمینواسیدها
۴	۴-۱-۱ آنتی بیوتیک های پلی اتری دارای حلقه سیکلو پروپان
۵	۵-۱-۱ ترپنوییدها
۶	۶-۱-۱ استروئیدها
۷	۷-۱-۱ آلکالوئیدها
۷	۲-۱ ویژگی های حلقه سیکلو پروپان
۸	۳-۱ واکنش های سیکلو پروپان شدن
۸	۱-۳-۱ واکنش کوری-چایکوسکی
۱۱	۲-۳-۱ واکنش سیکلو پروپان شدن کاربن ها و کاربنوئیدها
۱۱	۱-۲-۳-۱ واکنش سیمونز-اسمیت
۱۳	۲-۲-۳-۱ سیکلو پروپان شدن کاتالیز شده با فلز
۱۶	۳-۲-۳-۱ واکنش کاربن های ایجاد شده در حذف α با آلکن ها
۱۶	۳-۳-۱ واکنش ورتز
۱۷	۴-۳-۱ واکنش حذفی

۱۸	۵-۳-۱ واکنش بسته شدن حلقه مایکل
۲۰	۶-۳-۱ سنتز سیکلو پروپان از طریق واکنش باز شدن حلقه اکسیران
۲۱	۷-۳-۱ واکنش تراکمی
۲۲	۸-۳-۱ سیکلو پروپان شدن کولینکوویچ
۲۴	۹-۳-۱ سیکلو پروپان شدن از طریق انتقال متیلن در اپوکسیدها
۲۵	۴-۱ خواص فارماکولوژیکی مشتقات سیکلو پروپان-۱،۲،۱-تتراکربونیتریل
۲۵	۵-۱ سیانوژن برمید
۲۶	۶-۱ مالونونیتریل
۲۷	۷-۱ سدیم اتوکسید
۲۸	۸-۱ تاریخچه سنتز مشتقات سیکلو پروپان-۱،۲،۱-تتراکربو نیتریل
۲۹	۹-۱ تراکم نووناگل
۳۱	۱۰-۱ اهداف این پایان نامه

فصل دوم: بخش تجربی

۳۲	۱-۲ دستگاه ها و تجهیزات
۳۲	۲-۲ مواد مصرفی
۳۲	۳-۲ سنتز سیانوژن برمید
۳۲	۴-۲ واکنش آلدهیدهای آروماتیک تک‌عاملی با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برمید در حلال اتانول
۳۳	۱-۴-۲ واکنش بنز آلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برمید در حلال اتانول
۳۳	۲-۴-۲ واکنش ۲- نیتروبنز آلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برمید در حلال اتانول ...
۳۳	۳-۴-۲ واکنش ۳- نیتروبنز آلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برمید در حلال اتانول ...

۲-۴-۴ واکنش ۴- نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول ...	۳۳
۲-۴-۵ واکنش ۴- بروموبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول .	۳۴
۲-۴-۶ واکنش ۴- متوکسی بنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۳۴
۲-۴-۷ واکنش ۴- فلئوروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۳۵
۲-۴-۸ واکنش پیکولین آلدهید (۲- پیریدین کربوکسالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۳۵
۲-۵ واکنش آلدهیدهای آروماتیک دو عاملی با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۳۵
۲-۵-۱ واکنش ۳،۱- فتالالدهید (ایزوفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۳۶
۲-۵-۲ واکنش ۴،۱- فتالالدهید (ترفثالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۳۶
۲-۶ واکنش آلدهیدهای آروماتیک تک عاملی با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۳۷
۲-۶-۱ واکنش ۳- نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد ..	۳۷
۲-۶-۲ واکنش ۴- نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد ..	۳۷
۲-۶-۳ واکنش ۴- بروموبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد ..	۳۸
۲-۷ واکنش آلدهیدهای آروماتیک دو عاملی با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۳۸
۲-۷-۱ واکنش ۳،۱- فتالالدهید (ایزوفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۳۹

۲-۷-۲ واکنش ۱،۴- فتالالدهید (ترفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۳۹
۲-۸ واکنش ۴- نیتروبنزآلدهید با ملدروم اسید (۲،۲- دی متیل-۱،۳- دی اکسان-۴،۶- دیون) در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۳۹
۲-۹ واکنش مالونونیتریل با سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۴۰
۲-۱۰ واکنش تراکمی مالونونیتریل با متا نیتروبنزآلدهید در حضور باز سدیم اتوکسید در حلال اتانول و در غیاب سیانوژن برومید	۴۰
۲-۱۱ واکنش مالونونیتریل با سدیم اتوکسید در فاز جامد و در غیاب سیانوژن برومید	۴۱

فصل سوم: بحث و بررسی

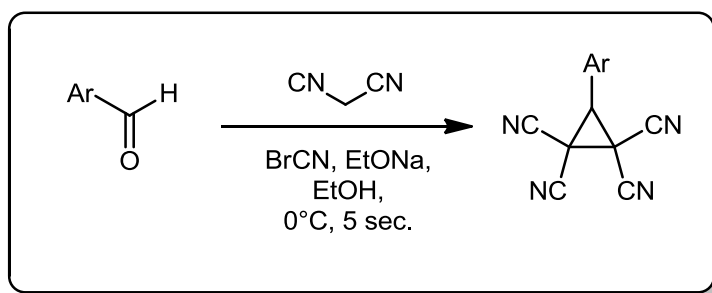
۳-۱ واکنش آلدهیدهای آروماتیک تک عاملی با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۴۲
۳-۱-۱ واکنش بنز آلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۴۲
۳-۱-۲ واکنش ۲- نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۴۳
۳-۱-۳ واکنش ۳- نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۴۴
۳-۱-۴ واکنش ۴- نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول ...	۴۴
۳-۱-۵ واکنش ۴- بروموبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول ..	۴۵
۳-۱-۶ واکنش ۴- متوکسی بنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول ..	۴۶
۳-۱-۷ واکنش ۴- فلوروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول ...	۴۷
۳-۱-۸ واکنش ۲- پیریدین کربوکسالدهید با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۴۸
۳-۲ واکنش آلدهیدهای آروماتیک دو عاملی با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال	

.....	اتانول	۴۹
.....	واکنش ۱،۱-۱-۲-۳ فتالالدهید (ایزوفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۴۹
.....	واکنش ۱،۱-۴-۲-۳ فتالالدهید (ترفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول	۵۰
.....	واکنش آلدیدهای آروماتیک تک عاملی با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۵۱
.....	واکنش ۱-۳-۳ نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد .	۵۳
.....	واکنش ۲-۳-۳ نیتروبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد .	۵۳
.....	واکنش ۳-۳-۳ بروموبنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد .	۵۴
.....	واکنش آلدیدهای آروماتیک دو عاملی با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۵۵
.....	واکنش ۱-۴-۳ فتالالدهید (ایزوفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۵۶
.....	واکنش ۲-۴-۳ فتالالدهید (ترفتالالدهید) با مالونونیتریل در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۵۶
.....	واکنش ۴-۵-۳ نیتروبنزآلدهید با ملدروم اسید (۲،۲-دی متیل-۱،۳-دی اکسان-۶،۴-دیون) در حضور باز جامد سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۵۷
.....	واکنش مالونونیتریل با سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد	۵۸
.....	تجزیه عنصری ترکیب $\text{Na}[\text{BrC}(\text{CN})_2]$	۵۹
.....	شناسایی N	۶۰

۶۰ شناسایی Br
۷-۳	واکنش تراکمی مالونونیتریل با متانیتروبنزآلدهید در حضور باز سدیم اتوکسید در حلال اتانول و در غیاب سیانوژن برومید
۶۱
۸-۳	واکنش مالونونیتریل با سدیم اتوکسید جامد در فاز جامد و در غیاب سیانوژن برومید
۶۲
۹-۳	مکانیسم واکنش‌ها
۶۳
۱-۹-۳	مکانیسم واکنش مالونونیتریل با سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در فاز جامد
۶۳
۲-۹-۳	مکانیسم واکنش تراکمی مالونونیتریل با متانیتروبنزآلدهید در حضور باز سدیم اتوکسید در حلال اتانول و در غیاب سیانوژن برومید
۶۴
۳-۹-۳	مکانیسم واکنش آلدهیدهای آروماتیک با مالونونیتریل در حضور باز سدیم اتوکسید و سیانوژن برومید در حلال اتانول
۶۵
۶۷ نتیجه‌گیری
۶۸ فصل چهارم: ضمیمه طیف‌ها
۷۸ منابع و مآخذ

چکیده:

واکنش تک ظرفی^۱ آلدهیدهای مختلف با مالونونیتریل و سیانوژن برمید در حضور باز جامد سدیم اتوکسید در فاز آلی در حضور حلال اتانول صورت گرفته و مشتقات با بازده بالا به دست می‌آید که توسط تکنیک IR مورد بررسی قرار گرفته است.



همچنین واکنش‌های بالا در غیاب حلال و در فاز جامد با آلدهیدهایی که در دمای اتاق جامد می‌باشند انجام گرفت و مشتقات ۳-(آریل) سیکلو پروپان-۱،۲،۱-تتراکربونیتریل تهیه گردیدند.

¹ - One pot

فصل اول

مقدمه

مقدمه

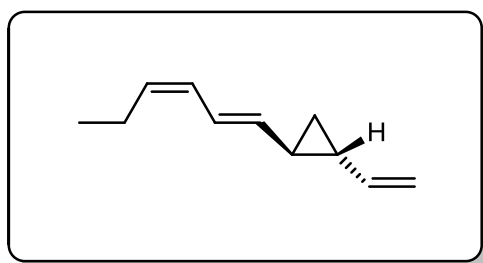
گروه سیکلوپروپیل یکی از گروه‌های بسیار مهم در بسیاری از ترکیب‌های آلی طبیعی و سنتزی می‌باشد که خواص بیولوژیکی گوناگونی از جمله بازدارندگی آنزیم^۱، علف‌کش، آنتی‌بیوتیک، ضدتومور و آنتی‌ویروس را دارد [۱]. همه روش‌های سنتز مشتقات سیکلوپروپان که تاکنون گزارش شده‌اند در دو دسته حلقه‌زایی درون‌مولکولی و برهم‌کنش بین دو مولکول مجزا مانند افزایش کاربن‌ها به اولفین‌ها قرار می‌گیرند [۲]. همچنین سیکلوپروپان‌ها در سنتز بسیاری از ترکیب‌های آلی دیگر به عنوان حدواسط مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳].

۱-۱ ترکیب‌های حاوی حلقه سیکلوپروپان در طبیعت

گروه سیکلوپروپیل در بسیاری از ترکیب‌های طبیعی موجود در گیاهان و میکروارگانیسم‌ها شامل قارچ‌ها و باکتری‌ها یافت می‌شود. در بسیاری از موارد مشتقات سیکلوپروپان به عنوان یک محصول متابولیت ثانویه تولید می‌شوند.

۱-۱-۱ هیدروکربن‌ها

دیکتایوترن^۲ B (شکل ۱) یکی از ترکیب‌های سیکلوپروپان می‌باشد که در طبیعت از یک گونه خزنده‌دریایی قهوه‌ای رنگ^۳ جدا شده است. این هیدروکربن الفینی یک هورمون جنسی نر بوده که برای جذب گامت‌های ماده آزاد می‌شود. این هیدروکربن ۱۱ کربنی بوی خاصی شبیه به بوی ساحل اقیانوس دارد [۴].



(شکل ۱)

۱-۱-۲ اسیدهای چرب

اسیدهای چرب حاوی حلقه سیکلوپروپان به عنوان ترکیب‌های شناخته شده غشای سلولی در غشای باکتری‌ها وجود دارند. لاکتوباسیلیک اسید^۴ (شکل ۲) از لاکتوباسیلوس آرابینوس^۵ جدا شده است [۵].

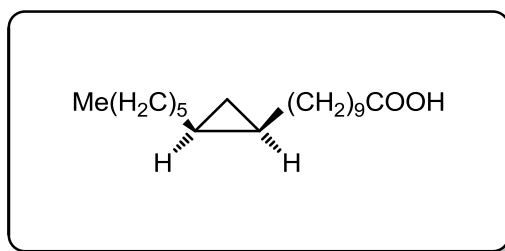
^۱ - Enzyme inhibitor

^۲ - Dictyopterene B : (1R,2R)-1-((1E,3Z)-hexa-1,3-dien-1-yl)-2-vinylcyclopropane

^۳ - Dictyopterus plagiogramma

^۴ - Lactobacillic acid : 10-((1R,2S)-2-hexylcyclopropyl)decanoic acid

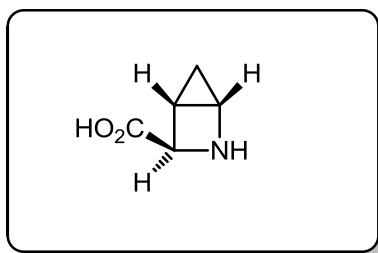
^۵ - Lactobacillus arabinosus



شکل ۲

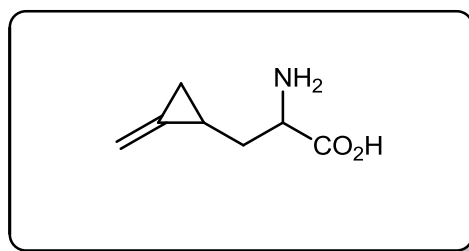
۱-۱-۳ آمینواسیدها

یکی از ترکیب های جالب توجه که دارای حلقه سیکلوپروپان می باشد آمینواسید دو حلقه ای به نام متانوپروپولین^۱ (شکل ۳) می باشد. این آمینواسید توسط گونه ای از میکروارگانیسم ها^۲ سنتز می شود و دارای خاصیت ضد باکتریایی علیه گونه ای از باکتری ها^۳ است. این ترکیب خواصی مشابه اسید آمینه پرولین دارد [۶].



شکل ۳

هیپوگلیسین A^۴ (شکل ۴) یک متیلیدن سیکلوپروپانوئید آمینواسید بوده که در میوه های نارس نوعی درخت^۵ یافت می شود و عامل نوعی بیماری^۶ می باشد [۷].



شکل ۴

^۱ - Methanopropine : (1S,3R,4R,0-2-azabicyclo[2.1.0]pentane-3-carboxylic acid

^۲ - Zamoyceticus SF1836

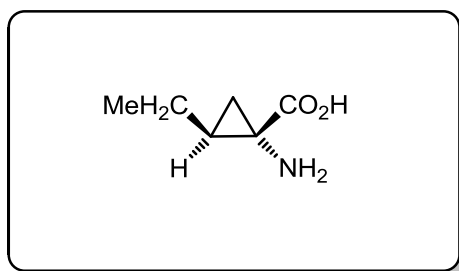
^۳ - Xanthomonas

^۴ - 2-Amin-3-(2-methylenecyclopropyl)propanoic acid

^۵ - Akee fruit

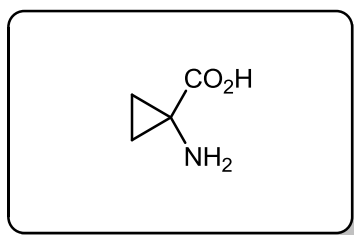
^۶ - Jamaican vomiting sickness

کرونامیک اسید^۱ (شکل ۵) یک نوع سم است که توسط گونه‌ای از باکتری‌ها^۲ تولید می‌شود و باعث کاهش سرعت تجزیه سلول‌های سیب‌زمینی می‌شود [۸].



شکل ۵

ترکیب ۱- آمینوسیکلوپروپان-۱- کربوکسیلیک اسید^۳ (شکل ۶) که به ACPC مشهور است یکی از ترکیب‌های موجود در سیب، گلابی، گریپ‌فروت و بسیاری از بافت‌های گیاهی می‌باشد. متابولیسم این ترکیب در میوه‌های رسیده باعث تولید اتیلن می‌شود [۹].



شکل ۶

۱-۱-۴ آنتی‌بیوتیک‌های پلی‌اتری دارای حلقه سیکلوپروپان

آمبروتیسین^۴ (شکل ۷) یک آنتی‌بیوتیک ضدقارچ می‌باشد که در فرآیند تخمیر، توسط گونه‌ای از مخمر^۵ تولید می‌شود. این ترکیب یک عامل به شدت فعال بر علیه دسته‌ای از قارچ‌ها^۶ می‌باشد [۱۰].

^۱ - (1S,2S)-1-Amino-2-ethylcyclopropanecarboxylic acid

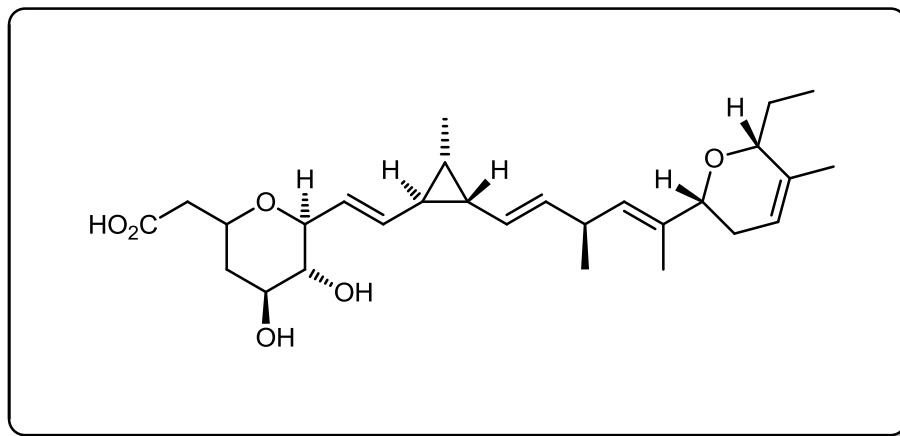
^۲ - *Pseudomonas soronafecience* var. *atropurpurea*

^۳ - 1-Aminocyclopropanecarboxylic acid

^۴ - Ambroticin

^۵ - *Polyangium celluloseum* var. *fulvum*

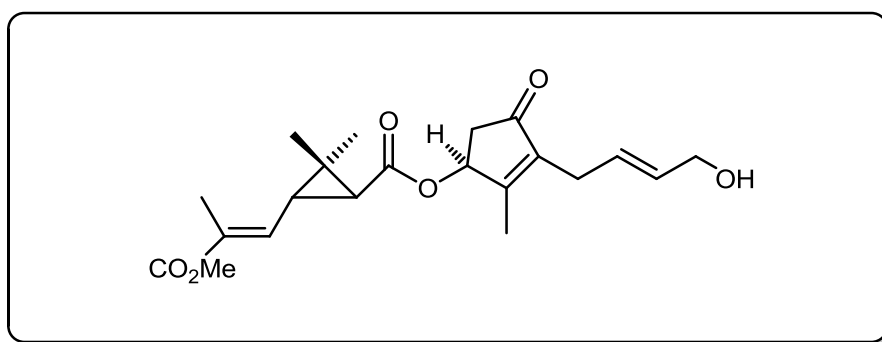
^۶ - *Histoplasma capsulatum coccidioides immitis*



شکل ۷

۱-۱-۵ ترپنوئیدها

در این دسته می‌توان پیرترین^۱ (شکل ۸) را معرفی کرد که یک استر از پیرتريک‌اسید^۲ می‌باشد. این ترکیب در گونه ای از گل‌ها^۳ وجود دارد و دارای نقش دفاعی در این گیاه می‌باشد. این متابولیت یک ترکیب بسیار موثر برای دفع جانوران گیاه‌خوار و یک عامل با طیف وسیع برای دفع حشرات می‌باشد. تلاش‌های بسیاری برای سنتز این ترکیب در مقیاس تجاری به عنوان یک عامل حشره‌کش انجام شده است [۱۱].



شکل ۸

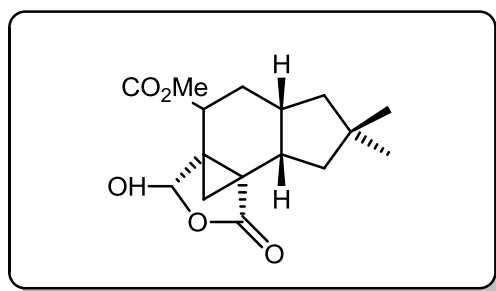
ماراسمیک‌اسید (شکل ۹) که از یک نوع قارچ انگلی^۴ جداسازی شده است که دارای خاصیت ضدباکتریایی بسیار قوی علیه استافیلوکوکوس و ای‌کولای می‌باشد [۱۲].

^۱ - Pyrethrin

^۲ - Pyrethric acid

^۳ - Chrysanthemum cinerariaefolium

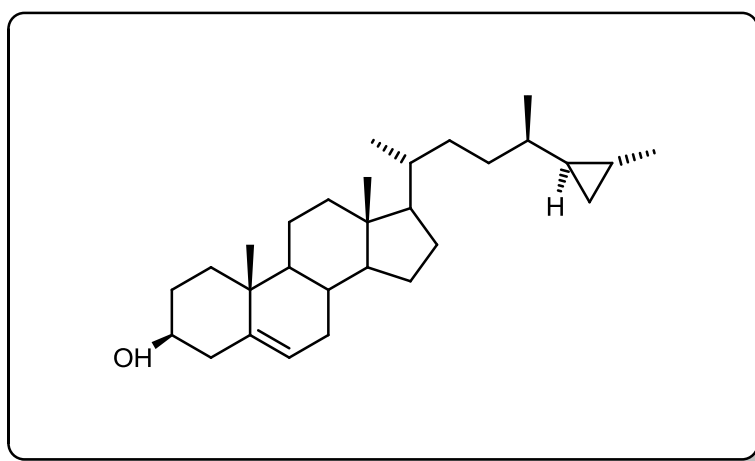
^۴ - Marasmius conigenus



شکل ۹

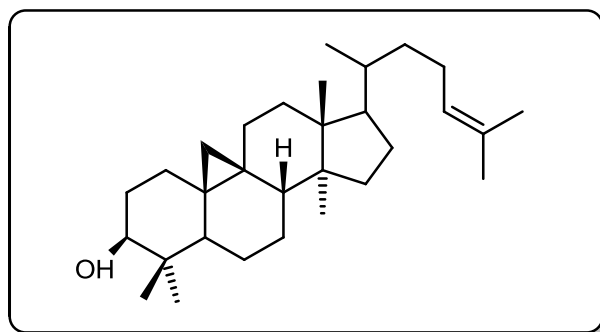
۱-۱-۶ استروئیدها

از استروئیدهای دارای گروه سیکلوپروپیل روی زنجیر جانبی می‌توان پتروسترول^۱ (شکل ۱۰) را نام برد که از گونه‌ای اسفنج دریایی^۲ به دست می‌آید.



شکل ۱۰

استروئول‌های دارای گروه سیکلوپروپیل متصل شده به حلقه C مانند سیکلوآرتنول (شکل ۱۱) بیشتر جزو متابولیت‌های گیاهان می‌باشند [۱۳].



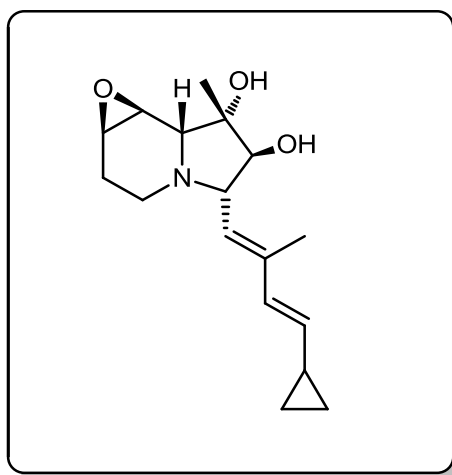
شکل ۱۱

^۱ - Petrosterol

^۲ - Petrosia ficiformis

۱-۱-۷ آلکالوئیدها

ایندولایزیدین دیول (شکل ۱۲) یک آلکالوئید می باشد که از گونه ای از میکروارگانیسمها^۱ گرفته شده است. مشتقات استیل دار این ترکیب دارای خاصیت کاهنده ضربان قلب می باشند [۱۴].



شکل ۱۲

۲-۱ ویژگی های حلقه سیکلوپروپان

ایده پیوندهای خمیده^۲ در سیکلوپروپان برای نخستین بار در جهت توضیح ساختار مولکولهای پایدار چهاروجهی توسط اینگولد پیشنهاد شد. وجود پیوندهای خمیده C-C برای بار اول به صورت تئوری توسط فورستر^۳ ارائه شد و سپس با جزییات بیش تر توسط کولسون^۴ و موفیت^۵ گسترش داده شد. پیوندهای خمیده در سیکلوپروپان منجر به همپوشانی بسیار ضعیف اربیتالها و سپس پیوند بسیار ضعیف C-C می شود. کاهش سهم اربیتال s در پیوندهای C-C و سپس افزایش خصلت s در پیوند C-H منجر به کاهش خمیدگی پیوند خمیده، و تشکیل پیوند قوی تر و در نتیجه افزایش زاویه پیوند HCH می شود. با این وجود محدودیت هایی در کاهش خصلت اربیتال s وجود دارد زیرا پیوندهای تشکیل شده از اربیتالهای p خالص با وجود تمایل به جهت گیری مناسب تر و تشکیل زاویه پیوندی ۹۰° ضعیف تر از پیوندهای دارای خصلت s هستند. بهترین وضعیت شامل ۲۰٪ خصلت s و ۸۰٪ خصلت p برای پیوند C-C می باشد (شکل ۱-۱) [۱۵].

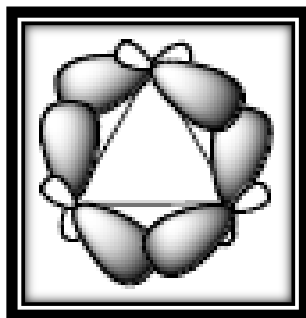
^۱ - Sterptomyces NCIB 11649

^۲ - Bent bond

^۳ - Förster

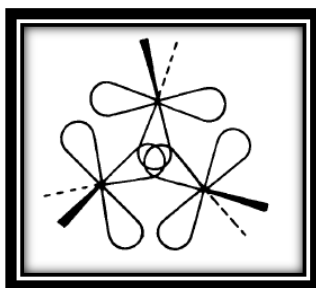
^۴ - Coulson

^۵ - Moffitt



شکل ۱-۱

مدل دومی توسط والش^۱ توسعه یافت که در آن اربیتال‌های هیبریدی sp^2 برای تشکیل پیوند C-H و C-C استفاده می‌شوند (شکل ۱-۲) [۱۶].



شکل ۲-۱

هر دو پیوند C-H و C-C در سیکلوپروپان کوتاه‌تر از مشابه خود در سایر سیکلوآلکان‌ها مثل سیکلوپنتان هستند. کوتاه‌تر بودن پیوند C-H به علت خصلت s بیشتر در این پیوندها می‌باشد. کوتاه‌تر بودن پیوند C-C به علت ماهیت خمیده این پیوند می‌باشد [۱۷].

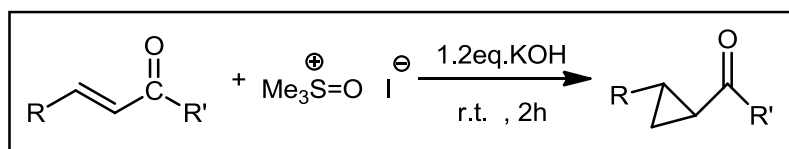
۳-۱ واکنش‌های سیکلوپروپان‌شدن

۱-۳-۱ واکنش کوری - چایکووسکی^۲

واکنش کوری - چایکووسکی افزایش ۱ و ۴ نوکلئوفیل‌ها به انون‌ها بوده که پس از آن بسته‌شدن حلقه منجر به تولید مشتقات سیکلوپروپان می‌شود. این واکنش نوع خاصی از واکنش‌های بسته‌شدن حلقه مایکل می‌باشد (شکل ۱-۳).

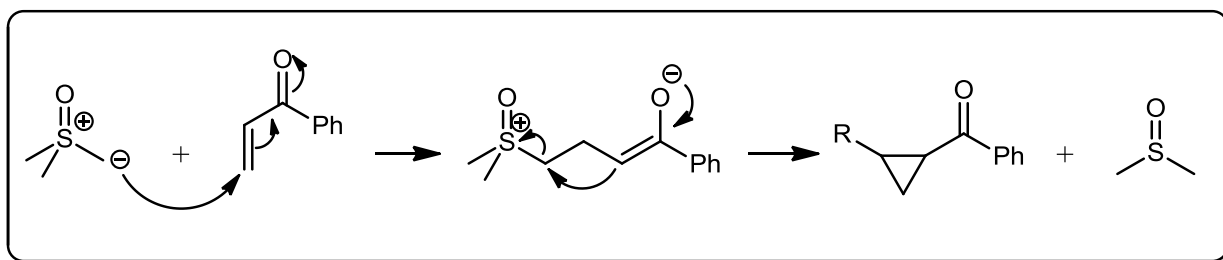
¹ - Walsh

² - Corey-Chaykovsky reaction



شکل ۳-۱

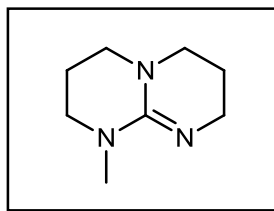
مکانیسم واکنش کوری-چایکوسکی به صورت زیر می‌باشد (شکل ۴-۱) [۱۸].



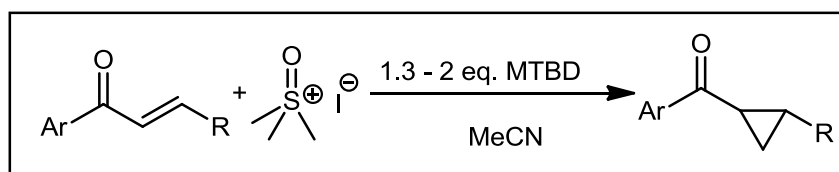
شکل ۴-۱

در پروسه جدیدی برای سنتز سیکلوپروپان‌ها از یک باز آلی^۱ (شکل ۵-۱) برای تولید دی‌متیل‌سولفونیم‌متیلید استفاده می‌-

شود (شکل ۶-۱).



(شکل ۵-۱)



(شکل ۶-۱)

نمونه دیگری از واکنش‌های سنتز نامتقارن سیکلوپروپان‌ها به روش کوری واکنش زیر می‌باشد (شکل ۷-۱) [۱۹].

^۱ - 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-ene (MTBD)