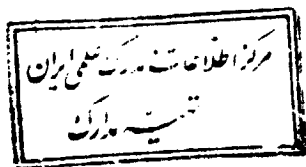




۳۰۴۸



دانشگاه تهران

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۷۹ / ۶ / ۲۰

بیان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی

موضوع:

سنتز ۶،۴،۴،۲- تتراآریل - ۴H - پیرانها با استفاده از نمکهای

۶،۴،۲- تری آریل - پیریلیوم پرکلرات

به راهنمایی استاد ارجمند:

جناب آقای دکتر هوشنگ پیرالهی

نگارش:

طیبه ستایی مختاری

خرداد ۱۳۷۹

۳۰۴/۵

۶۶
۸۸

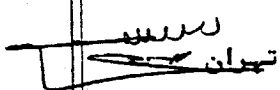
اداره تحصیلات تکمیلی دانشگاه

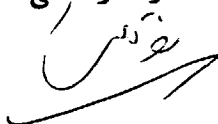
احتراماً با اطلاع می‌رساند که جلسه دفاع از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد خانم طیبه ستایی مختاری
تحت عنوان :

سنتز ۲، ۴، ۶- تترا آریل پیران ها با استفاده از ۲، ۴، ۶- تری فنیل پیریلیوم پرکلرات
در تاریخ ۲۹/۳/۳۵ در محل دانشکده علوم دانشگاه تهران برگزار گردید.

هیأت داوران براساس کیفیت پایان‌نامه، استماع دفاعیه و نحوه پاسخ به سوالات، پایان‌نامه ایشان را برای دریافت
درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی
معادل با ۸ / هشت واحد بانمره ۱۸۱۵
بادرجه ۷۵ / ۷۵ مورد تأیید قرار دارد.

هیأت داوران

سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی - دانشگاه	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر هوشنگ پیرالهی	استاد	
۲- استاد مشاور	دکتر مهدی قندی	دانشیار	تهران
۳- استاد مدعو	دکتر محمدرئوف درویش	استاد	تهران
۴- استاد مدعو			
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی گروه			

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه	مدیر گروه	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده
دکتر ناصر قائمی	دکتر ناصر قائمی	دکتر رسول اخروی
		

تقدیم به

پدر و مادر عزیزه

به پاس زحماتشان

این پژوهش با استفاده از اعتبارات مالی شورای پژوهشی
دانشگاه تهران انجام گردیده است. بدینوسیله از بذل توجه و
حمایت‌های مالی آن شورای محترم سپاسگزاری می‌نمایم.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر هوشنگ پیرالهی که
راهنمایی این پروژه را برعهده داشتند و در تمامی مراحل مرا
از راهنمایی‌های ارزشمند خویش بهره‌مند نمودند نهایت
تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر مهدی قندی که استاد مشاور اینجانب
بودند و جناب آقای دکتر محمد رئوف درویش که زحمت
مطالعه پایان‌نامه و حضور در جلسه دفاعیه را متقبل شدند
سپاسگزاری می‌نمایم.

با تشکر فراوان از:

سرکار خانم علیمدد، جناب آقای پایین شهری و سرکار
خانم محمدی به خاطر همکاری صمیمانه آنها در تهیه

طیفهای $^1\text{H-NMR}$

همکاران گرامی: جناب آقای تقی زاده، جناب آقای
مرادزادگان و جناب آقای طاهری

دوستان عزیزم سرکار خانم گلنار محمدپور و سرکار خانم
اکرم جعفریان به خاطر همکاری در تنظیم پایان نامه و تهیه
شکلهای کامپیوتری.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
بخش اول: کلیات	
روشهای تهیه پیرانها	۱
تهیه پیرانها از ترکیبات غیرحلقوی	۲
۵،۱- دی کربونیلها	۲
۳،۱- دی کربونیلها	۳
استیلنیها	۶
دیانالها و دیانونها	۷
ترکیبات غیرحلقوی دیگر	۹
تهیه پیرانها از ترکیبات حلقوی	۱۱
کاهش نمکهای پیریلیوم به پیرانهای مونومر	۱۳
کاهش نمکهای پیریلیوم به پیرانهای دیمر	۱۵
الکیلاسیون کاهش	۱۶
ایزومریزاسیون	۲۲
توتومری پیوند- والانسی	۲۲
جابجایی هیدروژن درون حلقه‌ای	۲۴
جابجایی هیدروژن خارج حلقه‌ای	۲۴
مهاجرت استخلافات غیرهیدروژنی	۲۵
فتوایزومریزاسیون	۲۵
شناسایی پیرانها	۲۸
رزونانس مغناطیسی هسته	۲۸
طیف ماوراء بنفش	۲۸

بخش دوم : بحث و نتیجه گیری

۳۴	تهیه ۶،۲- دی انیسیل -۴- فنیل پیریلیوم پرکلرات
۳۵	تهیه ۶،۴،۲- تری فنیل پیریلیوم پرکلرات
۳۶	تهیه ترکیبات آلی فلزی منیزیم و لیتیم
۳۶	تهیه فنیل منیزیم برمید
۳۶	تهیه فنیل لیتیم
۳۷	تهیه پارا- N,N- دی متیل آمینو فنیل لیتیم
۳۷	سنتز ۶،۲- دی انیسیل -۴،۴- دی فنیل -۴H- پیران
۳۹	سنتز ۶،۴،۴،۲- تترافنیل -۴H- پیران
۴۵	بررسی محصولات جانبی واکنش نمک پیریلیوم با املاح آلی فلزی

بخش سوم: تجربه ها

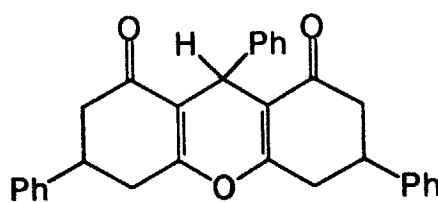
۴۸	تهیه ۶،۲- دی انیسیل -۴- فنیل پیریلیوم پرکلرات
۴۸	تهیه ۶،۴،۲- تری فنیل پیریلیوم پرکلرات
۴۹	تهیه فنیل منیزیم برمید
۵۰	تهیه فنیل لیتیم
۵۱	تهیه پارا N,N- دی متیل فنیل لیتیم
۵۱	تهیه ۶،۲- دی انیسیل -۴،۴- دی فنیل پیریلیوم پرکلرات
۵۳	تهیه ۶،۴،۴،۲- تترافنیل -۴H- پیران
۵۵	تهیه ۴- پارا - N,N- دی متیل آمینو فنیل - ۶،۴،۲- تری فنیل -۴H- پیران
۵۸	طیف ها
۷۲	مراجع
۸۱	چکیده فارسی
۸۲	چکیده انگلیسی

بخش اول:

کلیات

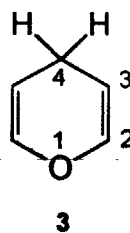
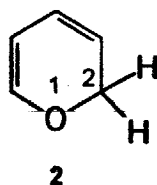
روش‌های تهیه پیران‌ها

واکنش پیران‌ها، هتروپیران‌ها و مشتقات آنها نسبتاً به کندی توسعه یافته است. اولین پیران (۱) در سال ۱۸۹۶ تهیه شد^{۱،۲}. شیمیدانان آلی تا سال ۱۹۵۰ توجه کمی به پیران‌ها داشتند اما تعداد مقالات به تدریج اضافه شد.



1

اصطلاح ساختار پیران برای حلقه‌های شش عضوی شامل یک اکسیژن، دو پیوند دو گانه و یک مرکز اتمی چهار وجهی بکار می‌رود. پیران‌ها بر حسب موقعیت اتم کربن اشباع به ایزومرهای ۲H- و ۴H- پیران تقسیم بندی می‌شوند. طبق محاسبات نیمه تجربی *CNDO/2* و غیر تجربی *ab initio* ۴H- پیران (۳) از لحاظ ترمودینامیکی تا حدودی پایدارتر از ۲H- پیران (۲) است^۳. افزایش استخلافات، بویژه گروه‌های متناوب- π بر روی مراکز تریگونال پایداری پیران‌ها را افزایش می‌دهد.

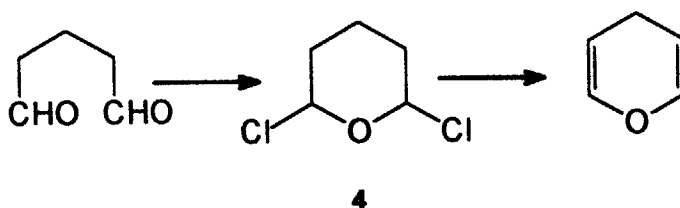


روش‌های مختلفی برای تهیه پیران‌ها به کار رفته است. این روش‌ها شامل روش‌های تهیه پیران‌ها از ترکیبات غیر حلقوی و تهیه آنها از ترکیبات حلقوی هستند. در این بخش به طور مختصر به مهمترین روشهای گزارش شده می‌پردازیم.

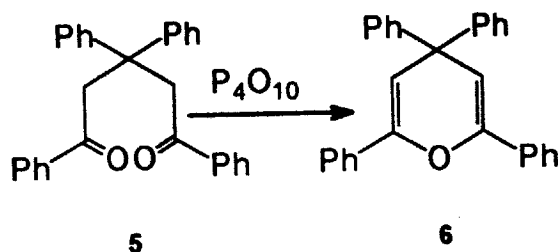
تهیه پیران‌ها از ترکیبات غیر حلقوی

۵.۱ - دی‌کربونیل‌ها

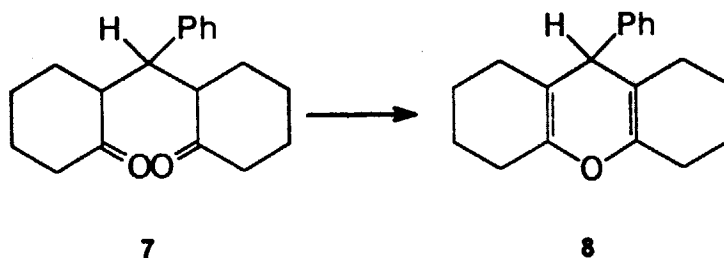
بهترین روش برای تهیه ۴H-پیران بدون استخلاف، استفاده از گلوتاریک دی‌آلدهید در حضور اسید پرتون دار است که با بازده ۴۰٪ بدست می‌آید. حد واسط (۴) جداسازی نشده است.^{۴-۶}



راه دیگر استفاده از پلی‌اکسیدهای فسفر به عنوان عامل حلقوی‌کننده است، این روش در تهیه ۲،۴،۶-تترافنیل-۴H-پیران (۶) و مشتقات آن بکار رفته است.^۷

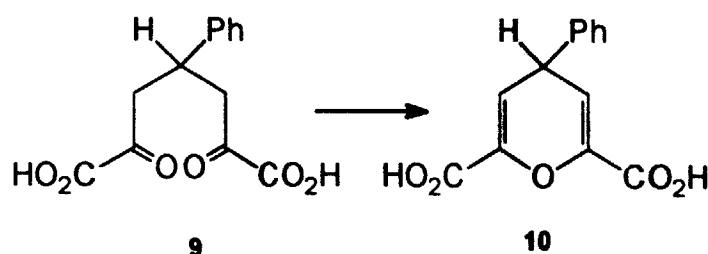


بسته شدن حلقه (۷) به (۸) با پاراتولون سولفونیک اسید در بنزن جوشان صورت گرفته است.^۸



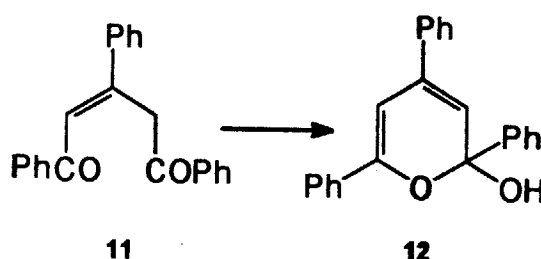
مشتقات ۶،۲- دی کربوکسیلیک اسید -۴H- پیران (۱۰) از ۵،۱ دی کربونیل های

مربوط (۹) در حضور سولفوریک اسید بدست می آیند^{۹-۱۱}.



۱، ۵- دی کربونیل های غیر اشباع ۲H- پیران می دهند. تشکیل ۲- هیدروکسی -

۲، ۴، ۶- تری فنیل - ۲H- پیران (۱۲) از ۵،۱- دی کتون مناسب (۱۱) گزارش شده است^{۱۲}.



۳-۱- دی کربونیل ها

دو نوع روش سنتزی دو جزئی و سه جزئی وجود دارد که در اکثر موارد حد

واسطه های ۵،۱- دی کربونیل تشکیل می شوند، اما این حد واسطه ها جدا سازی نشده اند.

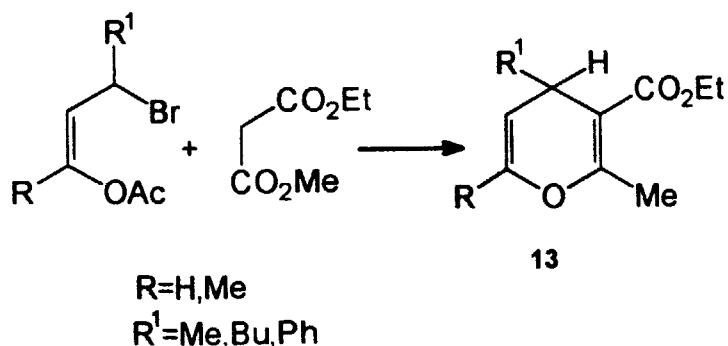
در روش دو جزئی از یک ترکیب β -دی کتون، β -کتواستر، یا مشتقات مالونیک

استر با یک ترکیب غیر اشباع دیگر استفاده می شود. در این روش اغلب ۴H- پیران

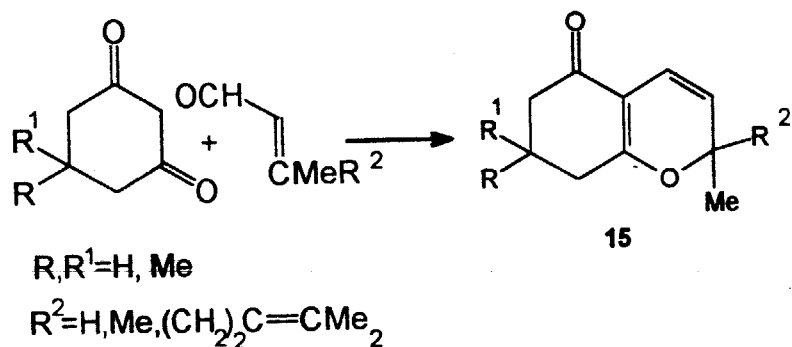
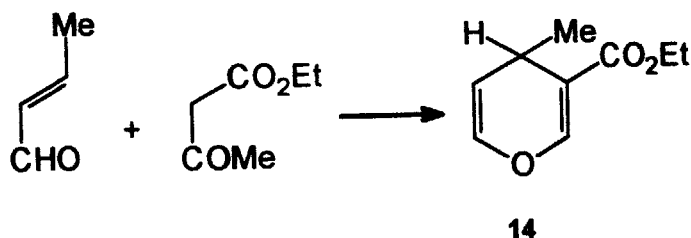
تولید می شود. در برخی موارد مشتقات هالوژن دار به عنوان ترکیب غیر اشباع دوم عمل

می کنند. بنابراین برموانول استات ها با اتیل استواستات به ۴H- پیران (۱۳) با بازده

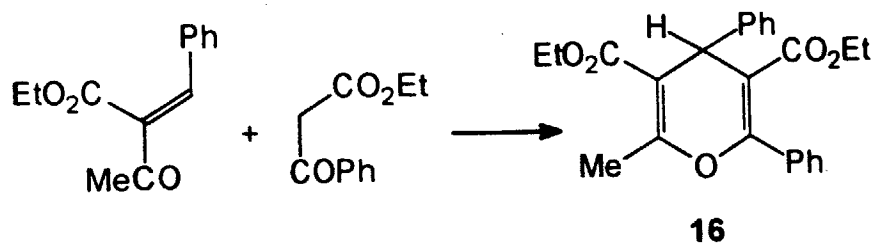
۵۲ - ۶۹٪ تبدیل می شوند^{۱۳}.



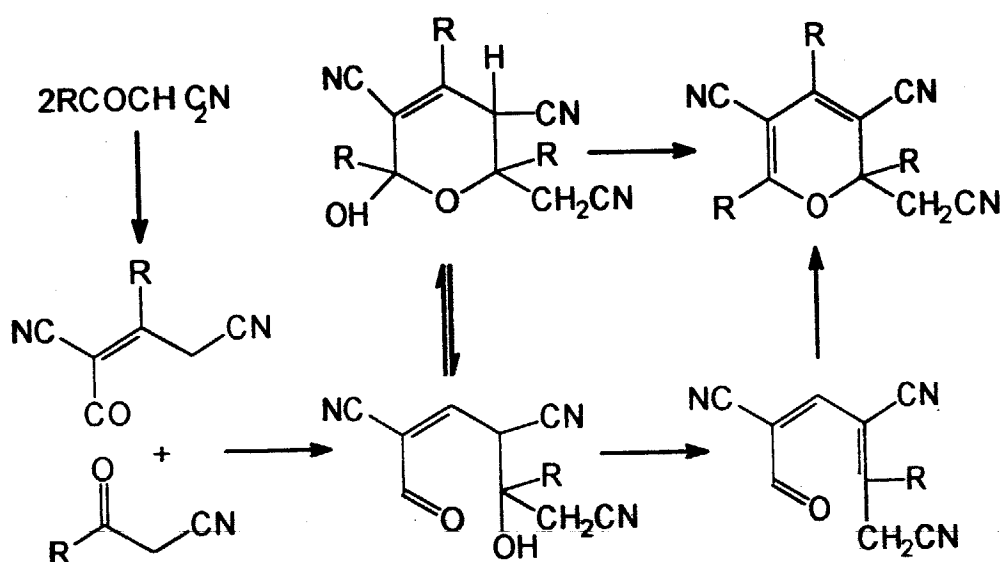
هنگامی که ترکیب غیر اشباع دوم یک آلدهید β, α - غیر اشباع باشد، نتایج متفاوتی بدست می‌آید. کرتون آلدهید با اتیل استواسات واکنش داده و ۴ H- پیران (۱۴) را می‌دهد در حالیکه کرتون آلدهید استخلاف شده در موقعیت ۳- با ۱، ۳- سیکلو هگزادی انون‌ها ۸۰٪ - ۶۷٪ از ۲ H- پیران‌های (۱۵) را می‌دهند^{۱۴، ۱۵}.



وقتی که یک جزء دارای استخلافات الکترون کشنده باشد تشکیل ۴ H- پیران‌ها با مشکلات کمتری همراه است، واکنش تشکیل (۱۶) با بازده ۳۷٪ از این نوع است^{۱۶}.



روش سه جزئی شامل دو نوع است: سه جزء یکسان، دو جزء یکسان و یک جزء متفاوت. تراکمهای جالبی بین مولکولهای یکسان برای تشکیل پیرانها در مورد آروئیل استونیتریلها انجام شده است^{۱۶،۱۷}. واکنش در اثر ذوب یا با حرارت دادن ترکیبات اولیه در زایلن در حضور استیک اسید و آمونیوم استات انجام می شود. این فرایند شامل تبدیلاتی است که در شمای زیر نشان داده شده اند:



تراکم حلقوی دو مولکول یکسان ۳،۱-دی کربونیل با ترکیبات C-اسید یا یک ترکیب اکسوی دیگر اغلب یک آلدئید ۴H-پیران می دهد. این واکنش با حرارت دادن واکنش دهنده ها در انیدریداستیک و یا کاتالیزور پیریدین-استات یا $ZnCl_2$ انجام می شود. ساده ترین پیش ماده ۳،۱-دی کربونیل برای تشکیل ۴H-پیران، مالونیک