تهیه اپوکسی الکل از سیس و ترانس ۲- (۱- سیکلو هگزنیل) سیکلو هگزانول و ۲-سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون

محمد رئوف درویش، رامین محمدزاده خیاوی: دانشگاه تهران

چکیده

از اپوکسیداسیون سیس و ترانس۲-(۱- سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانول(۴aو۴b) دو دیاستریو ایزومر(۵و۶) بهدست میآید. از سوی دیگر از ۲- سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون(۲) به دو روش ترکیب اپوکسی الکل(۴) بهدست میآید.

مقدمه

اپوکسی سیکلوآلکانولها و اپوکسی سیکلو آلکانونها حد واسطهای مهمی در سنتز ترکیبات آلی ، مواد طبیعی و مواد دارویی به شمار میروند[۱]،[۲]،[۳]. از باز شدن هسته دوستی حلقه اپوکسید میتوان به پلی الها و آمینو الکلها و ترکیبات با ارزش دیگر دست پیدا کرد[۳]،[٤]،[٥]. در ادامه کارهای انجام شده درباره پلی الها و کتوالکلها و آزیدوالکلها و اکسیم الکلها دارای دو حلقه سیکلوهگزانی از این خانواده[۳]،[٦]،[۷] جالب آمد که اپوکسی الکلهای جدید از این خانواده سنتز گردد که خود این ترکیبات میتوانند موضوع باز شدن هسته دوستی و سنتز ترکیبات جدید باشند. در این جا اپوکسی سیکلوآلکانولهای جدید گزارش میشود.

بخش تجربی

نقطه ذوب با دستگاه C-Reichert(Viena Austria) بر حسب درجه سانتیگراد اندازهگیری شده و تصحیح نشده است. طیف IR با دستگاه FT-IR shimadzu- 4200 (Japan) ثبت شده است. طیفهای ^{1}HNMR با دستگاه Brucker- 80 MHz در $CDCl_3$ ثبت شده و TMS بهعنوان استاندارد و δ به ppm گزارش شده است.

سیکلوهگزانون از کمپانی«مرک» خریداری شد.۲- (۱- سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانون و ۲-سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون به روش Wenkert,Rees تهیه شدند[۸]، دو دیاستریو ایزومر(۴a) و (۴b) از احیای ۲- (۱- سیکلوهگزیل) سیکلوهگزانون با سدیم بورهیدرید تهیه شد و به روش کروماتوگرافی ستونی روی سیلیکاژل جدا شدند[۳] . پارانیتروپربنزوییک اسید طبق منابع تهیه شد[۹].

دریافت ۸۵/۰۷/۱۰ پذیرش ۸٦/۹/۱۱

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

اپوکسیداسیون سیس -۲-(۱-سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانول

۱/۸ گرم (۰/۰۱ مول) از سیس -۲-(۱-سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانول (ترکیب 4a) در ۴۰ میلی‌لیتر اتر حل شد و درجه حرارت را با حمام آب یخ به صفر درجه رسانده شد. سپس در حال هم زدن ۲ گرم (۰/۰۰۲ مول) پارا نیتروپربنزوییک اسید در مدت ۲ ساعت به آن اضافه شد. سپس، به مدت یک شب در دمای محیط به هم زده شد. رسوب حاصل صاف شده و محصول زیر صافی را با سود ۱۰% (۱۰×۳ میلی‌لیتر) و آب(۷۰×۳ میلی‌لیتر) شستشو داده شد. پس از خشک کردن در سدیم سولفات و تبخیر حلال، رسوب به‌دست آمده با اتر و اتر نفت(به نسبت ۲۰:۸۰) متبلور شد در نتیجه ۱/۵۵گرم(۷۹%) از جسم(۵) به‌دست می‌آید:

mp=۷۳ °C

IR(KBr): ۳۵۰۶/۳، ۲۹۲۳ / ۳ ، ۱۴۴۰/ ۷ ، ۱۳۶۵/۵ ، ۱۳۳۸/۵ ، ۱۲۷۸/۷ ، ۱۲۳۸/۲ ، /۲
۱۱۳۰،۱۹۹۰ ، ۱۰۶۲/۷ ، ۹۷۳/۹ ، ۹۱۸ ، ۸۶۹/۸ ، ۸۴۶/۷ ، ۸۱۵/۸ ، ۷۵۶ ، ۷۱۳/۶ ۶۶۹/۲ ، ۵۵۹/۳
، ۵۱۱/۲ (cm^{-1}).

^{1}HNMR($CDCl_3$): ۱/۲۸-۳/۱۱(m,۱۷H) ، ۲/۷۷(s,۱H) ، ۳/۱۰(s,۱H) ، ۴/۲۶(پهن,۱H).

اپوکسیداسیون ترانس -۲- (۱-سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانول

واکنش مانند قبل بر ۱/۸۴ گرم(۰/۰۱ مول) انجام شد. در نتیجه محصول به‌دست آمده، پس از کروماتوگرافی بر روی سیلیکاژل با حلال اتر-اتر نفت (۴۰:۶۰)، ۱/۲گرم (۶۱%) جسم خالص (۶) به‌دست می‌آید که با نو بلور کردن در حلال اتر-اتر نفت(۳۰:۷۰) دارای نقطه ذوب mp=۱۱۴ °C است.

IR(KBr): ۳۳۹۶/ ۴ ، ۲۹۳۳ / ۵ ، ۱۴۴۶/ ۵ ، ۱۳۸۰/۹ ، ۱۳۳۶/۵ ، ۱۲۳۴/۳ ، ۱۱۸۸ ، ۱۰۳۰، /۷
۹۷۹ ، ۹۵۶/۶ ، ۸۷۵/۶ ، ۸۴۲/۸ ، ۶۰۷/۵ (cm^{-1}).

^{1}HNMR($CDCl_3$): ۱/۳-۱/۸۳(m,۱۸H) ، ۳/۴۵(m,۱H) ، ۳/۸(m,۱H) .

تهیه۲- سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانول(۸)

بر۴ گرم (۰/۰۲۲ مول) از۲- سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون(۲) که در ۱۵ میلی‌لیترمتانول حل شده است، (۰/۰۱۳۲ مول) از $NaBH_4$ را در مدت نیم ساعت اضافه می‌کنیم و مدت یک شب به هم می‌خورد. سپس بر آن ۵۰ میلی‌لیتر آب افزوده می‌شود. قشر اتری را جدا می‌کنیم و سه بار هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر آب شستشو داده می‌شود. بعد با سولفات سدیم بی‌آب خشک می‌شود. پس از تبخیر حلال جسم جامد به‌دست آمده را در متانول نو بلور می‌کنیم در نتیجه۳/۸۴ گرم(۹۵%) جسم به‌دست می‌آید.

mp= ۱۰۱-۱۰۲ °C ([۸] ۱۰۲ °C)

IR(KBr): ۳۲۸۶/ ۵ ، ۲۹۷۹ / ۸، ۱۶۸۰ ، ۱۴۴۲/۸ ، ۱۲۹۰/۳ ، ۱۲۵۷/۵ ، ۱۱۸۸ ، / ۷ ۲۹۷۹
،۱۰۰۸ ، ۹۸۵/۵ ۸۸۵/ ۲ ، ۸۱۳ / ۹ (cm^{-1}).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

^{1}HNMR($CDCl_3$): ۱/۹-۲/۷(m,۱۹H) ، ۴/۸۹(پهن,۱H).

اپوکسیداسیون ۲- سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون

در یک بالن دو دهانه مجهز به مبرد و دکانتور مقدار ۱/۵ گرم(۰/۰۱۴ مول) از ۲-سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون را در ۲۵ میلی‌لیتر متانول حل کرده، و بر روی آن ۲/۵ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۵% اضافه می‌کنیم. سپس ۲/۵میلی‌لیتر سود ۲۰% که با مقدار کمی متانول رقیق شده است قطره قطره در داخل بالن اضافه می‌کنیم(درجه حرارت °C ۱۵-۲۰)، مخلوط به مدت یک شب به‌هم می‌خورد، سپس با اتر استخراج و پس از شستشوی قشر اتر با آب، روی سولفات سدیم خشک می‌شود. پس از تبخیر حلال جسم جامد به‌دست آمده را با اتر نو بلور کرده در نتیجه ۱/۹۸ گرم(۷۳%) محصول(۷) به‌دست می‌آید.

mp= ۹۶/۵-۹۷ °C ([۱۰] ۹۶/۵ -۹۷°C)

IR(KBr): ۲۹۳۴/۴ ، ۱۷۱۶/۶ ، ۱۴۵۴/۲ ، ۱۴۲۵/۳ ، ۱۳۱۷/۳ ، ۱۲۷۶/۸ ، ۱۲۲۲/۸ ، ۱۱۲۰/۵ ، ۱۰۹۱/۸ ، ۸۴۸/۸ ، ۷۹۲/۷ ، ۵۷۶/۶(cm^{-1}).

^{1}HNMR($CDCl_3$): ۱/۴۵-۲/۱۴(m,۱۸H) .

کاهش ۲- سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزانون اکسید (۷) با $NaBH_4$

۱/۷۵ گرم(۰/۰۹۳ مول) از ترکیب(۷) را در ۶میلی‌لیتر متانول حل می‌کنیم. سپس بر آن در حال هم زدن ۲/۰ گرم(۰/۰۵۳ مول) NaBH4 در مدت نیم ساعت اضافه می‌شود. یک شب واکنش به هم می‌خورد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر اتر و ۵۰ میلی‌لیتر آب بدان می‌افزاییم و خوب به هم می‌زنیم. پس از استخراج با اتر، فاز اتری را پس از جداسازی سه بار با آب(۳×۲۰ میلی‌لیتر) شستشو داده، پس از خشک کردن در سولفات سدیم بی آب و تبخیر اتر رسوب به‌دست آمده را در اتر نفت نو بلور می‌کنیم در نتیجه ۱/۴ گرم(۸۰%) جسم بی رنگی به‌دست می‌آید(ترکیب۴).

mp= ۹۵ °C ([۸a] ۹۴ °C)

IR(KBr): ۳۳۵۹/۸ ، ۲۹۷۶ ، ۱۴۴۶/۵ ، ۱۴۸۲/۵ ، ۱۱۵۱/۴ ، ۱۱۰۵ ، ۹۹۷/۱ ، ۹۳۱/۵ ، ۸۹۶ ، /۶ ، ۸۴۸ ، ۸۱۴/۹ ، ۶۶۹/۲ ، ۶۴۰/۳ ، ۵۲۲/۶ (cm^{-1}).

^{1}HNMR($CDCl_3$): ۱/۵-۲/۲(m,۱۹H) ، ۳/۷۶(پهن,۱ H).

اپوکسیداسیون ۲- سیکلوهگزیلدن سیکلوهگزانول(۸) با پارانیتروپربنزوییک اسید

۱/۸ گرم(۰/۰۱ مول) از ترکیب(۸) را در ۴۰میلی‌لیتر اتر بی آب حل می‌کنیم، با استفاده از حمام یخ دمای آن به صفر درجه سانتی‌گراد می‌رسد. ضمن به هم زدن مقدار ۲ گرم(۰/۰۱۲ مول) پارانیتروپربنزوییک اسید را به‌تدریج در مدت یک ساعت به آن اضافه می‌کنیم. سپس یک شب در دمای محیط به هم می‌زنیم، سپس رسوب را صاف کرده، محصول زیر صافی را با سود ۱۰% (۳×۷۰ میلی‌لیتر) و آب(۳×۷۰ میلی‌لیتر) شستشو می‌دهیم.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

فاز اتری را با سولفات سدیم خشک می‌کنیم پس از تبخیر حلال محصول به‌دست آمده را روی سیلیکاژل(حلال اتر-اتر نفت ۶۰:۴۰) کروماتوگرافی می‌کنیم. در نتیجه، اپوکسی الکل(۴) به‌دست می‌آید. نقطه ذوب و نقطه ذوب مشترک و مشخصات طیفی HNMR,IR[۱] کاملاً با جسم قبلی مطابقت دارد.

بحث و نتیجه گیری

وقتی ۲- (۱- سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانول(۴a شمای ۱) با پارانیتروپربنزوییک اسید در حلال دی اتیل اتر در صفر درجه سانتی‌گراد واکنش داده شود اپوکسید(۵) با راندمان ۸۰% به‌دست می‌آید. طیف سنجی HNMR,IR[۱] ساختار آن را تأیید می‌کند. ارتعاش کششی پیوند C-O مربوط به OH محوری را در $۹۷۳/۵cm^{-۱}$ نشان می‌دهد. در ضمن تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی (محلول۰/۰۰۵ مول در CCl_4) اثبات می‌شود. در طیفHNMR[۱] پروتون استوایی پای OH در ppm ۴/۲۶، به‌دست می‌آید. که به دلیل اثر گاما گوش در میدان ضعیف تر خود را نشان می‌دهد. در ضمن به نظر می‌رسد گروه OH به دلیل قرار گرفتن در موقعیت مناسب اثر هدایت کنندگی سین را در واکنش اپوکسیداسیون اعمال کرده باشد.

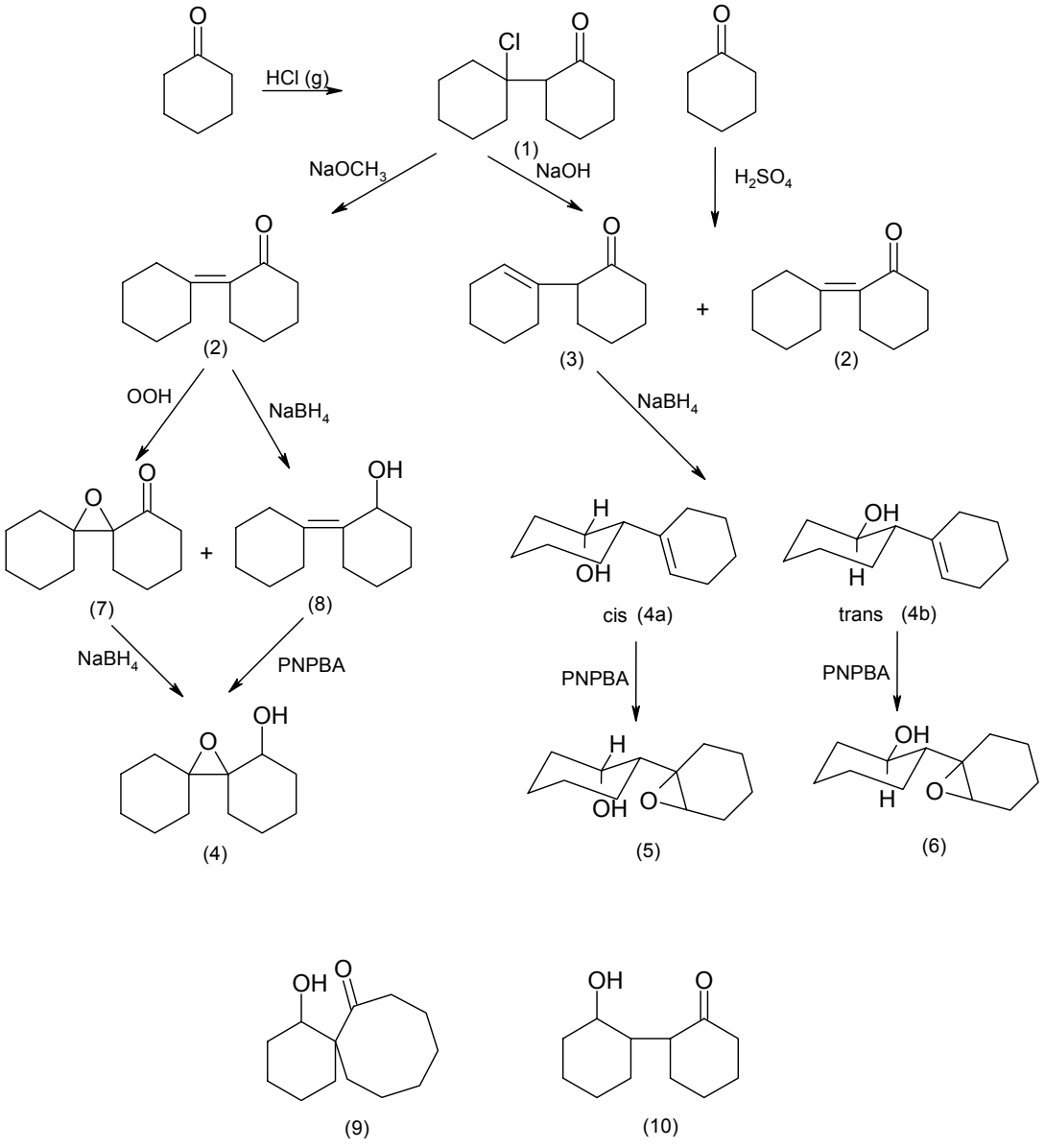
از اپوکسیداسیون ترانس-۲-(۱-سیکلوهگزنیل) سیکلوهگزانول(ترکیب۴b) با پارانیتروبنزوییک اسید در شرایط ذکر شده اپوکسی الکل(۶) به‌دست می‌آید. طیف IR ارتعاش کششی پیوند C-O را در $۱۰۳۰cm^{-1}$نشان می‌دهد که مربوط به گروه هیدروکسیل استوایی است. در طیفHNMR[۱]پروتون محوری پای گروه OH در ppm ۳/۸ به صورت چند شاخه ظاهر می‌شود اثر گاما گوش مشاهده نمی‌شود. در این واکنش علاوه بر ترکیب اصلی(۶)، محصولات جانبی نوآرایی شده ملاحظه می‌شود که می‌توان فرمول‌های(۱۰) و (۱۱) را به آن نسبت داد (شکل۱).

ترکیب(۴) از دو روش تهیه شد(شکل۱). ابتدا ۲- سیکلو هگزیلیدن سیکلو هگزانون با آب اکسیژنه در حلال متانول طبق روش Reese با بازده ۹۰% تهیه شد و با عمل تبلور در حلال دی اتیل اتر خالص‌سازی شد. نقطه ذوب این جسم(۷) برابر با °C ۹۷-۹۶ بود که با نقطه ذوب گزارش شده تطبیق می‌کند. طیفIR ارتعاش کششی گروه کربونیل را در $cm^{-۱}$ ۱۷۱۶/۵ نشان می‌دهد. حلقه اپوکسیدی سه جذب نشان میدهد. یک ارتعاش کششی با شدت متوسط در $cm^{-۱}$ ۱۲۲۲/۸، یک نوار نا متقارن با شدت متوسط در $cm^{-۱}$ ۸۴۸/۶ و یک نوار قوی در $cm^{-۱}$ ۷۹۲/۷ ظاهر می‌شود. طیفHNMR[۱]تنها پروتون‌های حلقه را در محدودهppm ۱۶ /۲-۱/۴۶ را نشان می‌دهد.

اپوکسید(۷) به‌دست آمده را با $NaBH_4$ در حلال متانول احیاء می‌کنیم و محصول پس از تبلور در اتر نفت با بهره ۸۰% به‌دست می‌آید. نقطه ذوب جسم با نقطه ذوب جسمی که Reese از هیدروژناسیون همین اپوکسید

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

بـه‌دست آورده بود تطبیق مـی‌کند. در طیف IR ارتعاشی گروه هیدروکسیل در $^{-1}$ cm ۳۳۵۹/۸ ظاهر می‌شود و ارتعـاش پیوند C-O در $^{-1}$cm ۹۹۷/۱ بـه‌دست مـی‌آید. کـه مـربوط بـه گـروه هیدروکسیل محـوری است. پیوند هیدروژنـــی درون مولکولـــی در آن مشـــاهده نشـــد. طـــیف^{1}HNMR پـــروتون پـــای گـــروه هیدرکســـیل را در ppm ۳/۷۰ نشـان مـی‌دهد و پروتون مـربوط به گروه هیدروکسیل همراه با پروتون‌های حلقه در محدوده ppm ۲/۲- ۵/ ۱قرار می‌گیرد.



شکل ۱

در روش دیگر این ترکیب(۴) از اپوکسیداسیون ترکیب(۸) با پارا نیتروپر بنزوییک اسید نیز به‌دست می‌آید که محصول پس از کروماتوگرافی بر روی ستون سیلیکاژل با حلال اتر-اتر نفت(۴۰:۶۰) با بهره ۳۰% به

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

صورت خالص به‌دست می‌آید. در ضمن، محصول عمل با مواد فرعی همراه بود.

جریان باز شدن حلقه اپوکسیدی ترکیبات به‌دست آمده در جریان است.

منابع

1. N.K. Hokimoto, A. Shimada, H.Yamagauchi and K. Takaishi. Chem. Pharm. Bull. 27, 6, 2 (1979).
2. S.W. Kim, E. Nagao, I. Yyoshimura and Y. Ozaki. Chem.Pharm. Bull. 28 (1998) 989.
3. M.R. Darvish, A. Olyai, A. Shabanikia and D.Farkhani. Iran. J. Chem. and Chem. Eng, 22 (2) (2003) 49.
4. C.M. Bellucchi, A.Beraganini, P.G. Cozzi, A.Papa, E.Tagciavini and A.Mani-Ronchi; Tetrahedron Asymmetry, 8(6) (1997) 895.
5. G. Sekar and K.Singh. J. Org. Chem. 64 (1999) 287.
6. a) F.Plenat, F.Pietrasantra, M.R.Dravich and H.Christol; Bull. Soc. Chem. Fr., (1975) 361.b) Ibid (1976) 2971.
   c) M.R.Darvich and Y.Abdoh; Q.Bull.FAc. Sci, Tehran. Univ, 10 (1) (1978) 1.
   d) M.R.Darvich; Iran. J. Chem andChem. Eng. (4) (1984) 43.
7. a) M.R.Darvich and J.Mohammadi-Roshandeh; J.Chem. and Chem. Eng; Vol 14(2)(1995) 90.
   b) M.R.Darvich and J.Mohammadi- Roshandeh; Q. Bull. Fac. Sci. Tehran. Univ. 3(1) (1998) 39.
   c) M. Javanbakht, A. Shabani-Kia, M.R. Darvich, M.R. Ganjali, M. Shamsipour, Analytica Chimica Acta, 408 (2000) 75.
   d) M.R. Ganjali, F. Mizani, M. Emami, M. Darjezini, M.R Darvich, M, Yousefi, Analytical Sciences, 20 (2004) 531.
8. a) J.Reese , Ber, 75 (1942) 384.
   b) E.Wenkert, S.K.Bhatlacharya and E.M.Wilson; J.Chem. Soc. (1996) 5617.
9. M.Vilkas, Bull.Soc. Chem.Fr; (1959) 1401.
10. M.Mojima, K.Hinoue and N.Tokura; Bull.Chem. Soc; 43 (1970) 827.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]