

記錄編號	6261
狀態	NC094FJU00065013
助教查核	
索書號	
學校名稱	輔仁大學
系所名稱	化學系
舊系所名稱	
學號	493336070
研究生(中)	江詩芬
研究生(英)	JIANG SHI-FEN
論文名稱(中)	環丙烯之〔2+2〕環化加成反應

論文名稱 (英)	[2+2] Cycloadditions of Cyclopropenes [2+2] Cycloadditions of Cyclopropenes [2+2] Cycloadditions of Cyclopropenes
其他題名	
指導教授 (中)	李國安
指導教授 (英)	LEE GON-ANN
校內全文開放日期	不公開
校外全文開放日期	不公開
全文不開放理由	

電子全文送交國圖.	同意
國圖全文開放日期.	2010.08.01
檔案說明	電子全文
電子全文	01
學位類別	碩士
畢業學年度	94
出版年	
語文別	中文
關鍵字	環丙烯 環化加成反應

(中)	
關鍵字 (英)	cyclopropene cycloadditions
摘要 (中)	<p>1,1,2-三溴-2-苯基環丙烷 (52) 為合成 1-溴-2-苯基環丙烯 (55) 與 1-苯基環丙烯之起始物；我們將 52 加入 1 當量甲基鋰，可以合成 55；52 加入 2 當量甲基鋰，再與氯化銨作用，可合成 1-苯基環丙烯。1-溴-2-苯基環丙烯 (55) 在多種的反應條件下均可以得到〔2+2〕環化加成的產物 57，其中我們將可以藉由控制溫度，令 57 的產率相對提高；化合物 57 經由加熱可以得到開環的產物 58，若再進一步氧化則可得到芳香族化合物 59，而化合物 58 及 59 結構已經由 X-ray 單晶繞射實驗鑑定。1-苯基環丙烯與 55 均可進行〔2+2〕環化加成反應，我們利用它們此相同性質，使其與另外的環丙烯進行分子間的〔2+2〕環化加成反應，合成了化合物 62，而我們也成功的利用不同的環丙烯進行異分子間之〔2+2〕環化加成反應；62 亦可經由加熱而得到開環的產物 63 及少量由 63 進一步氧化的產物 64；其中化合物 62、63 及 64 結構已經由 X-ray 單晶繞射實驗鑑定。</p>
摘要 (英)	<p>1-Bromo-2-phenylcyclopropene (55) was synthesized by treating 1,1,2- tribromo-2-phenylcyclopropane 52 with 1 eq. methyl lithium. Cyclopropene (55) underwent [2+2] dimerization to give 1,2-dibromo-4,5-diphenyl- tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexane (57). When 57 was heated at toluene refluxing temperature, 1,2-dibromo-4,5-diphenyl-1,4-cyclohexadiene (58) and 1,2- dibromo-4,5-diphenylbenzene (59) were obtained. Compound 58 could be oxidated to yield 59. Both 1-phenylcyclopropene and 55 can proceed [2+2] dimerization, therefore we could use the same character to get the crossed [2+2] cycloaddition adduct 1-bromo-2-hydrogen-4,5-diphenyltricyclo[3.1.0.0^{2,4}]- hexane 62. This is the first confirmed crossed [2+2] cycloaddition of cyclopropenes. When the adduct 62 was heated at toluene refluxing temperature for 5 hours, 1-bromo-4,5-diphenyl-1,4-cyclohexadiene (63) and 1-bromo-4,5-diphenylbenzene (64) were received. Compound 63 could be oxidated to yield 64.</p>
論文目次	<p>中文摘要.....i 英文摘要.....ii 壹、緒論.....1 一、簡介.....1 二、環丙烯類化合物之〔2+2〕環化加成反應.....1 三、異分子之〔2+2〕環化加成反應.....11 貳、結果與討論.....12 一、1-溴-2-苯基環丙烯 (55) 之合成及化性研究.....12 1. 1,1,2-三溴-2-苯基環丙烷 (52) 的合成.....12 2. 1-溴-2-苯基環丙烯 (55) 之〔2+2〕環化加成反應.....12 二、1-苯基環丙烯與 1-溴-2-苯基環丙烯 (55) 間之〔2+2〕環化加成反應.....21 三、結論.....28 肆、實驗部</p>

	份.....29 一、分析儀器及 藥品.....29 二、實驗步驟與光譜數 據.....31 伍、參考資 料.....39 陸、光譜資 料.....42 柒、附錄一：X- ray 單晶繞射 data.....58 捌、附錄二： HyperChem 軟體理論計算 data.....89
參 考 文 獻	1. (a) Liebman, J. F.; Greenberg, A. Chem. Rev. 1976, 76, 311. (b) Halton, B.; Banwell M. B. Cyclopropenes. In The Chemistry of the Cyclopropyl Group; Rappoport, Z., Ed. Wiley: New York, 1987; Chapt. 21. (c) Billups, W. E.; Haley, M. M.; Lee, G.-A. Chem. Rev. 1989, 89, 1147. 2. Wiberg, K. B. Structures, Energies and Spectra of Cyclopropanes. In The Chemistry of the Cyclopropyl Group; Rappoport, Z., Ed. Wiley: New York, 1987; Chapt. 1. 3. Dowd, D.; Gold, A. Tetrahedron Lett. 1969, 85. 4. Baird, M. S.; Buxton, S. R.; Whitley, J. S. Tetrahedron Lett. 1984, 25, 1509. 5. Lee, G.-A.; Shiau, C.-S.; Chen, C.-S.; Chen, J. J. Org. Chem. 1995, 60, 3565. 6. Lee, G.-A.; Chen, J.; Chen, C.-S.; Shiau, C.-S.; Cherng, C.-H., J. Chin. Chem. Soc. 1996, 43, 297. 7. Baird, M. S. Chem. Rev. 2003, 103, 1271. 8. Lee, G.-A.; Chen, C.-S. Tetrahedron Lett. 1997, 38, 8717. 9. Lee, G.-A.; Chang, C.-Y. Tetrahedron Lett. 1998, 39, 3013. 10. Padwa, A.; Kennedy, G. D.; Newkome, G. R.; Fronczek, F. R. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 137. 11. DeBoer, C. D.; Wadsworth, D. H.; Perkins, W. C. J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 861. 12. Pincock, J. A.; Moutsokapas, A. A. Can. J. Chem. 1977, 55, 979. 13. Nefedov, O. M.; Dolgii, I. E.; Bulusheva, E. V.; Shteinshneider, A. Ya. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 1901; 1979, 1535; Chem. Abstr. 1977, 86, 89247; 1979, 91, 174859. 14. Henseling, K. O.; Quast, D.; Weyerstahl, P. Chemische Berichte. 1977, 110, 1027. 15. Binger, P.; Cetinkaya, M.; Doyle, M. J.; Gremer, A.; Schuchardt, U. Fundam. Res. Homogeneous Catal., 1979, 3, 271. 16. Dolgii, I. E.; Tomilov, Yu. V.; Tsvetkova, N. M.; Bordakov, V. G.; Nefedov, O. M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1983, 958; Chem. Abstr. 1983, 99, 53209. 17. Wiberg, K. B.; Artis, D. R.; Bonneville, G. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7969. 18. Billups, W. E.; Lee, G.-A.; Arney, B. E., Jr.; Whitmire, K. H. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7980. 19. Billups, W. E.; Luo, W.; Lee, G.-A.; Chee, J.; Arney, B. E., Jr.; Wiberg, K. B.; Artis, D. R. J. Org. Chem. 1996, 61, 764. 20. Breslow, R.; Gal, P.; Chang, H. W.; Altman, L. J. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 5139. 21. Padwa, A.; Pulwer, M. J. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982,783.; Padwa, A.; Pulwer, M. J.; Rosenthal, R. J. J. Org. Chem. 1984, 49, 856. 22. Padwa, A.; Rieker, W. F.; Rosenthal, R. J. J. Org. Chem. 1984, 49, 1353; J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4446. 23. Lee, G.-A.; Chang, C.-Y. J. Org. Chem. 2004, 69, 8949. 24. 張志毅， “1-苯基環丙烯類化合物之合成與化性研究”，中華民國九十三年六月，私立輔仁大學化學研究所博士論文。 25. 李秀青， “1-溴-2,2-二氯-3-苯基-3-三甲基矽基環丙烷的合成”，中華民國八十二年六月，私立輔仁大學化學研究所碩士論文。 26. Tessier, P. E.; Nguyen, N.; Clay, M. D.; Fallis, A. G. Org. Lett. 2005, 7, 767. 27. Energy calculation: Using HyperChem, Geometry optimization, Semi Empirical, AM1, Convergence limit = 0.01, Iteration limit = 50, Accelerate convergence = YES, RHF

	Calculation: Singlet state calculation. 詳細計算 data 附於附錄二。 28. Sato, T.; Shimada, S.; Hata, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42, 766.
論文頁數	99
附註	
全文點閱次數	
資料建置時間	
轉檔日期	
全文檔存取記錄	
異動記錄	M admin Y2008.M7.D3 23:18 61.59.161.35