

صلى الله عليه وسلم

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا همدان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا (یا استاد یا استادان راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

ساخت سری جدیدی از دی ایندولیل متانها
ساخت سری جدیدی از ترکیبات حلقوی نیتروژن دار ایندول
استفاده از معرف تری یدید جدید در تغییر و تبدیل گروههای عاملی

استاد راهنما:

پروفسور محمد علی زلفی گل

استاد مشاور:

دکتر مرتضی شیری

ارائه دهنده:

عاطفه شمسیان

شهریور ۸۸



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

ساخت سری جدیدی از دی ایندولیل متانها
ساخت سری جدیدی از ترکیبات حلقوی نیتروژن دار ایندول
استفاده از معرف تری یدید جدید در تغییر و تبدیل گروههای عاملی

استاد راهنما:

پروفسور محمدعلی زلفی گل

استاد مشاور:

دکتر مرتضی شیری

ارائه دهنده:

عاطفه شمسیان

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: پروفسور محمدعلی زلفی گل.....استاد شیمی آلی

۲- استاد مشاور: دکتر مرتضی شیری.....استاد یار شیمی آلی

۳-استاد مدعو: پروفسور داوود حبیبی.....استاد شیمی آلی

۴- استاد مدعو: دکتر رامین قربانی واقعی..... دانشیار شیمی آلی



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

عاطفه شمسیان

در رشته شیمی (گرایش آلی)

با عنوان:

ساخت سری جدیدی از دی ایندولیل متانها

ساخت سری جدیدی از ترکیبات حلقوی نیتروژن دار ایندول

استفاده از معرف تری یدید جدید در تغییر و تبدیل گروههای عاملی

به ارزش ۸ واحد در روز شنبه ۱۳۸۸/۶/۲۲ ساعت ۱۵ در سالن آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیات داوران زیر برگزار گردید و با نمره و درجه به تصویب رسید.

هیات داوران:

۱- استاد راهنما: پروفسور محمدعلی زلفی گلاستاد شیمی آلی

۲- استاد مشاور: دکتر مرتضی شیریاستادیار شیمی آلی

۳-استاد مدعو: پروفسور داوود حبیبیاستاد شیمی آلی

۴- استاد مدعو: دکتر رامین قربانی واقعی دانشیار شیمی آلی

سر واژه	نام انگلیسی	نام فارسی
(DPTIP)	۱ ، ۳ -Dipyridiniumditiiodide- propane	دی پیریدینیوم دی تری یدید پروپان
(SSA)	Silica sulfuric acid	سیلیکا سولفوریک اسید
(HMDS)	Hexamethyldisilazane	هگزامتیل دی سایلازان
(GC)	Gas chromatography	کروماتوگرافی گازی
(N.R)	No reaction	واکنش انجام نمی شود
(r.t)	Room temprature	دمای محیط
(BIM)	bis-indolylmetane	بیس ایندولیل متان

نام خانوادگی : شمسیان	نام: عاطفه
<p>عنوان پایان نامه:</p> <p>ساخت سری جدیدی از دی ایندولیل متانها</p> <p>استفاده از معرف تری یدید جدید در تغییر و تبدیل گروههای عاملی</p> <p>ساخت سری جدیدی از ترکیبات حلقوی نیتروژن دار ایندول</p>	
استاد راهنما: پروفسور محمدعلی زلفی گل	استاد مشاور: دکتر مرتضی شیری
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: آلی	گرایش: آلی
دانشگاه: بوعلی سینا	دانشکده: شیمی
تاریخ دفاع: ۸۸/۶/۲۲	تعداد صفحات: ۱۴۲
<p>واژه‌های کلیدی: معرف تری یدید- الکل‌ها- محافظت - تری‌متیل سایلبله کردن - دی پیریدینیوم دی تری یدید پروپان (DPTIP) - هگزامتیل دی‌سایلازان (HMDS) - بیس ایندولیل متان</p>	
<p>چکیده : در سالهای اخیر کاربرد معرفهای جامد به صورت ناهمگن در بخشهای مختلف سنتز مواد آلی مورد توجه جدی قرار گرفته است. در خیلی از موارد کاتالیزورهای ناهمگن با کمترین تغییرات در فعالیت و گزینش پذیری بازیافت می‌شوند. در این راستا ما دی پیریدینیوم دی تری یدید پروپان و سیلیکا سولفوریک اسید را به عنوان معرف ناهمگن در تبدیلات گروههای عاملی آلی مورد استفاده قرار دادیم . سنتز بیس ایندولیل متانها از تراکم تری آلدئیدهای سنتز شده و ایندول از روش تک مرحله ای تحت شرایط واکنشی ملایم و ناهمگن با استفاده از سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزوری کارآمد، با بازده بالا مطالعه شد.</p> <p>تری متیل سایلبلیل دار کردن گروه‌های هیدروکسی در حضور معرف DPTIP به عنوان کاتالیزور به راحتی در شرایط ملایم و در دمای اتاق انجام می‌شود. استفاده‌ی بسیار کم از نسبت مولی این کاتالیزور نسبت به مولکول ید با توجه به مضر بودن ترجیح داده می‌شود و در مقایسه با روش‌های گزارش شده یک مزیت مهم برای این معرف می‌باشد. در این پایان نامه یک معرف تری‌یدید جدید معرفی شد. که امید می‌رود، از این معرف در تغییر گروه‌های عاملی دیگر به طور گسترده‌ای استفاده شود.</p> <p>چالکون یک کتون آروماتیک است که هسته اصلی بسیاری از ترکیبات بیولوژیکی مهم است. این ترکیبات خواص آنتی باکتری، ضدقارچ، ضد سرطان را از خود نشان می‌دهند سنتز چالکون ها و مشتقات این ترکیبات برای کاربرد پزشکی در دهه های اخیر مورد توجه محققین قرا گرفته است. در این پایان نامه سنتز چالکون های جدیدی بررسی کردیم که خواص دارویی بالقوه دارند و می‌توانند برای سنتز ترکیبات حلقوی نیتروژن دار مورد استفاده قرار گیرند.</p>	

فهرست

فصل ۱: مقدمه و مروری بر پژوهش های انجام شده.....	۱۴
۱-۱ بیس ایندولیل متان:.....	۲
۱-۱-۱ مقدمه:.....	۲
۲-۱-۱ مروری بر کارهای گذشته:.....	۳
۲-۱ سیلیکا سولفوریک اسید(SSA).....	۱۱
۳-۱ محافظت گروههای عاملی.....	۱۶
۴-۱ معرفهای تری یدید:.....	۱۶
۵-۱ محافظت گروههای الکی.....	۲۲
۱-۵-۱ محافظت به صورت تری متیل سایلیل اتر.....	۲۴
۲-۵-۱ مروری بر واکنشهای سایلیل دار کردن الکلها.....	۲۵
۶-۱ چالکون ها.....	۳۰
۱-۶-۱ مقدمه.....	۳۰
۲-۶-۱ مروری بر کارهای گذشته:.....	۳۱
فصل ۲: کارهای تجربی.....	۳۴
۱-۲-۱ اطلاعات عمومی دستگاهها.....	۳۵
۲-۲-۱ ورقه های TLC.....	۳۵
۳-۲-۱ حلالها، معرفها و واکنش دهنده ها.....	۳۵
۴-۲-۱ ستون کروماتوگرافی.....	۳۶
۵-۲-۱ ساخت آلدئید های مورد نیاز در این پایان نامه:.....	۳۶
۶-۲-۱ سنتز تری بیس ایندولیل متان.....	۳۷
۸-۲-۱ سنتز چالکون ها.....	۳۹
فصل ۳: بحث و نتیجه گیری.....	۴۱
۱-۳-۱ سنتز تری بیس ایندولیل متان ها توسط واکنش ایندولها با تری آلدئیدها در حضور CH_3CN سیلیکا سولفوریک اسید در حلال.....	۴۲

۶۰..... ۲-۳- تری یدید

۶۰..... ۱-۲-۳- معرف استفاده شده

۶۱..... ۲-۲-۳- سایلپله کردن گروه هیدروکسی

۷۳..... ۳-۳- چالکون ها

۸۶..... پیوست: طیف ها

۱۳۶..... فهرست منابع

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: تاثیر اسیدهای مختلف لوئیس بر روی واکنش ایندول با بنزالدئید ۴
- جدول ۲-۱: تعدادی از عامل های تری متیل سایلیله ۲۴
- جدول ۱-۳: تهیه تری بیس ایندولیل متان ها ۵۷
- جدول ۲-۳: اطلاعات مربوط به بهینه کردن حلال واکنش سایلیله کردن ۶۳
- جدول ۳-۳: اطلاعات مربوط به سایلیله کردن الکلها توسط DPTIP در حلال دی کلرومتان در دمای اتاق ۶۴
- جدول ۴-۳: اطلاعات مربوط به سنتز چالکون ها در حلال اتانول ۷۵

فهرست طیف ها

- طیف شماره ۱: طیف $^1\text{HNMR}$ حلال کلروفرم دوتره..... ۸۷
- طیف شماره ۲: طیف $^1\text{HNMR}$ معرف DPTIP..... ۸۷
- طیف شماره ۳: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزیل الکل..... ۸۸
- طیف شماره ۴: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزیل الکل..... ۸۸
- طیف شماره ۵: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- متوکسی بنزیل الکل..... ۸۹
- طیف شماره ۶: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- متوکسی بنزیل الکل..... ۸۹
- طیف شماره ۷: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- برم بنزیل الکل..... ۹۰
- طیف شماره ۸: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- برم بنزیل الکل..... ۹۰
- طیف شماره ۹: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- کلرو بنزیل الکل..... ۹۱
- طیف شماره ۱۰: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- برم بنزیل الکل..... ۹۱
- طیف شماره ۱۱: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲و ۴- دی کلرو بنزیل الکل..... ۹۲
- طیف شماره ۱۲: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲و ۴- دی کلرو بنزیل الکل..... ۹۲
- طیف شماره ۱۳: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- فلوئورو بنزیل الکل..... ۹۳
- طیف شماره ۱۴: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۴- فلوئورو بنزیل الکل..... ۹۳
- طیف شماره ۱۵: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن پیپیرونیل الکل..... ۹۴
- طیف شماره ۱۶: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن پیپیرونیل الکل..... ۹۴
- طیف شماره ۱۷: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲- فنیل اتانول..... ۹۵
- طیف شماره ۱۸: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲- فنیل اتانول..... ۹۵
- طیف شماره ۱۹: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲- مرکاپتو اتانول..... ۹۶
- طیف شماره ۲۰: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲- مرکاپتو اتانول..... ۹۶
- طیف شماره ۲۱: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن سیکلوهگزانول..... ۹۷
- طیف شماره ۲۲: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن سیکلوهگزانول..... ۹۷
- طیف شماره ۲۳: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن کلسترول..... ۹۸
- طیف شماره ۲۴: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن کلسترول..... ۹۸
- طیف شماره ۲۵: طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن کلسترول..... ۹۹
- طیف شماره ۲۶: طیف جرمی ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن کلسترول..... ۹۹
- طیف شماره ۲۷: طیف $^1\text{HNMR}$ کلسترول..... ۱۰۰
- طیف شماره ۲۸: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزهیدرول..... ۱۰۱
- طیف شماره ۲۹: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزهیدرول..... ۱۰۱
- طیف شماره ۳۰: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۱- ایندانول..... ۱۰۲
- طیف شماره ۳۱: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۱- ایندانول..... ۱۰۲
- طیف شماره ۳۲: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲- آدامانتانول..... ۱۰۳

- طیف شماره ۳۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۲-آدامانتانول..... ۱۰۳
- طیف شماره ۳۴: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۳-فنیل-۲-متیل-۲-پروپانول..... ۱۰۴
- طیف شماره ۳۵: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۳-فنیل-۲-متیل-۲-پروپانول..... ۱۰۴
- طیف شماره ۳۶: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن α -تریپنول..... ۱۰۵
- طیف شماره ۳۷: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن α -تریپنول..... ۱۰۵
- طیف شماره ۳۸: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن فورفوریل الکل..... ۱۰۶
- طیف شماره ۳۹: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن فورفوریل الکل..... ۱۰۶
- طیف شماره ۴۰: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۲-پیریدیل متانول..... ۱۰۷
- طیف شماره ۴۱: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۲-پیریدیل متانول..... ۱۰۷
- طیف شماره ۴۲: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۳-(۴-متوکسی فنوکسی)-۱و۲-پروپان دی ال..... ۱۰۸
- طیف شماره ۴۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۳-(۴-متوکسی فنوکسی)-۱و۲-پروپان دی ال..... ۱۰۸
- طیف شماره ۴۴: طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۳-(۴-متوکسی فنوکسی)-۱و۲-پروپان دی ال..... ۱۰۹
- طیف شماره ۴۵: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن فنل..... ۱۱۰
- طیف شماره ۴۶: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن فنل..... ۱۱۰
- طیف شماره ۴۷: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۴-متوکسی فنل..... ۱۱۱
- طیف شماره ۴۸: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۴-متوکسی فنل..... ۱۱۱
- طیف شماره ۴۹: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۴-آمینو فنل..... ۱۱۲
- طیف شماره ۵۰: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۴-آمینو فنل..... ۱۱۲
- طیف شماره ۵۱: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن ۴-آمینو فنل بعد از اضافه کردن D_2O ۱۱۳
- طیف شماره ۵۲: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $^1\text{H-NMR}$ (۴،۴،۴- ^1H ، ۵،۳،۱-تری آژین-۶،۴،۲-تریل) تریس اکسی تری بنزالدئید..... ۱۱۳
- طیف شماره ۵۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از بنزالدئید..... ۱۱۴
- طیف شماره ۵۴: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ چالکون حاصل از بنزالدئید..... ۱۱۴
- طیف شماره ۵۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۳-برمو بنزالدئید..... ۱۱۵
- طیف شماره ۵۶: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ چالکون حاصل از ۳-برمو بنزالدئید..... ۱۱۵
- طیف شماره ۵۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۴-متیل بنزالدئید..... ۱۱۶
- طیف شماره ۵۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۴-متیل بنزالدئید..... ۱۱۶
- طیف شماره ۵۹: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۲-کلرو بنزالدئید..... ۱۱۷
- طیف شماره ۶۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۴-کلرو بنزالدئید..... ۱۱۷
- طیف شماره ۶۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۳-تیوفن کربا لدئید..... ۱۱۸
- طیف شماره ۶۲: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ چالکون حاصل از ۳-تیوفن کربا لدئید..... ۱۱۸
- طیف شماره ۶۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از آنتراسن کربا لدئید..... ۱۱۹
- طیف شماره ۶۴: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ چالکون حاصل از آنتراسن کربا لدئید..... ۱۱۹
- طیف شماره ۶۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از فورفورال..... ۱۲۰
- طیف شماره ۶۶: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ چالکون حاصل از فورفورال..... ۱۲۰

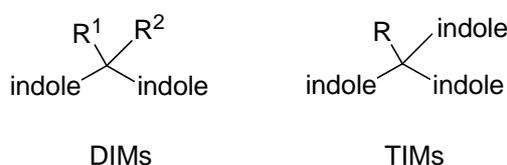
۱۲۱	طیف شماره ۶۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ چالکون حاصل از ۳-پیریدین بنزالدئید.....
۱۲۲	طیف شماره ۶۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۵-برموایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۲۲	طیف شماره ۶۹: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۵-برموایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۲۳	طیف شماره ۷۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۱-متیل ایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۲۳	طیف شماره ۷۱: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۱-متیل ایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۲۴	طیف شماره ۷۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۲-متیل ایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۲۴	طیف شماره ۷۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۲-متیل ایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۲۵	طیف شماره ۷۴: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۵-برموایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۲۵	طیف شماره ۷۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۵-برموایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۲۶	طیف شماره ۷۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۵-برموایندول و تترا آلدئید.....
۱۲۶	طیف شماره ۷۷: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۵-برموایندول و تترا آلدئید.....
۱۲۷	طیف شماره ۷۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ایندول و تترا آلدئید.....
۱۲۷	طیف شماره ۷۹: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ایندول و تترا آلدئید.....
۱۲۸	طیف شماره ۸۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۱-متیل ایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۲۸	طیف شماره ۸۱: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۱-متیل ایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۲۹	طیف شماره ۸۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ۲-متیل ایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۲۹	طیف شماره ۸۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول ۲-متیل ایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۳۰	طیف شماره ۸۴: طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول ایندول و تری آلدئید ۱a.....
۱۳۱	طیف شماره ۸۵: طیف IR چالکون حاصل از ۲-کلرو بنزالدئید.....
۱۳۱	طیف شماره ۸۶: طیف IR چالکون حاصل از ۳-تیوفن کربا لدئید.....
۱۳۲	طیف شماره ۸۷: طیف IR چالکون حاصل از آنتراسن کربا لدئید.....
۱۳۲	طیف شماره ۸۸: طیف IR چالکون حاصل از ۴-متیل بنزالدئید.....
۱۳۳	طیف شماره ۸۹: طیف IR چالکون حاصل از ۳-برمو بنزالدئید.....
۱۳۳	طیف شماره ۹۰: طیف IR چالکون حاصل از فورفورال.....
۱۳۴	طیف شماره ۹۱: طیف IR چالکون حاصل از بنزالدئید.....
۱۳۴	طیف شماره ۹۲: طیف IR چالکون حاصل از ۲-نیترو بنزالدئید.....
۱۳۵	طیف شماره ۹۳: طیف IR (نژول) محصول ایندول و تری آلدئید ۳a.....
۱۳۵	طیف شماره ۹۴: طیف IR محصول ایندول و تری آلدئید ۱a.....

فصل ۱: مقدمه و مروری بر پژوهش های انجام شده

۱-۱ بیس ایندولیل متان:

۱-۱-۱ مقدمه:

حلقه ایندول در بسیاری از ترکیبات طبیعی، دارویی، کشاورزی و ترکیبات مهم دیگر وجود دارد. واحد ایندول مبنای تشکیل بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها می باشد. (BIM: بیس ایندولیل متان و TIM: تریس ایندولیل متان)



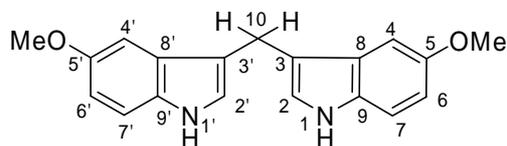
شکل ۱-۲: ساختار بیس ایندولیل متان و تریس ایندولیل متان

بخاطر کاربردهای متنوع این ترکیبات، تلاش زیادی برای روشهای بهینه ساخت مشتقات ایندول وجود دارد. از سال ۱۹۷۰، تا کنون تنها کتابها و تعداد مقالات مروری کمی در این زمینه ارائه شده است. اگر چه گزارشهای منفرد بسیاری درباره ساخت این ترکیبات در سالهای اخیر ارائه شده است. یک گزارش مروری جامع درباره روشهای ساخت بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها میتواند منبع مغتنمی برای محققین این شاخه باشد. خیلی از مهمترین بیس ایندولیل متانها بصورت گسترده ای از انواع مختلف منابع طبیعی زمینی و دریایی استخراج شده اند. این محصولات فعالیتهای بیولوژیکی مهمی دارند. مشتقات بیس ایندولیل متان همچنین سیستم عصبی مرکزی را تحت تاثیر قرار میدهند و از رشد سرطانهای مختلف جلوگیری میکنند. ترکیبات اکسیدی بیس ایندولیل متان و تریس ایندولیل متانها در صنایع رنگ استفاده میشوند.

بیس ایندولیل متان : مولکولهایی شامل دو ایندول چسبیده به هم اند که به یک اتم کربن مشترک وصل اند.

ایندولها از موقعیت اتم کربن شماره ۳ فعال ترند. اکثریت بیس ایندولیل متانهای یافت شده در مقالات

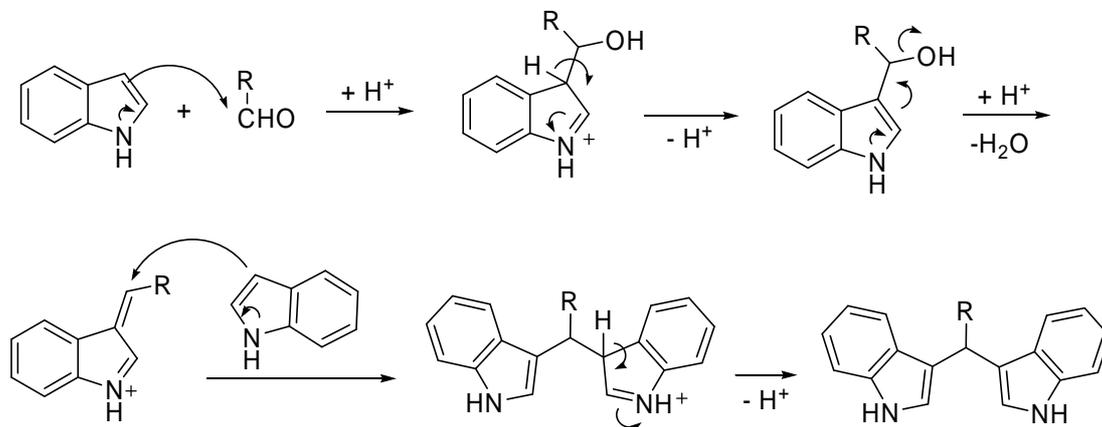
۳،۳'-بیس ایندولیل متان اند (شکل ۲-۲)



شکل ۲-۵:۵'-۲-۲-دی متوکسی-۳،۳'-متان دی ایل - بیس-ایندول

۳،۳' - بیس ایندولیل متان های تشکیل شده از الدیئید ها و کتون ها با ایندول:

۳،۳'-بیس ایندولیل متان ها برای اولین بار در سال ۱۸۸۶، توسط فیشر^{۱*} تهیه شد. روش متداول برای ساخت این ترکیبات واکنش فریدل-کرافتس^{۲*} بین ایندول و ترکیبات کربنی در حضور اسید یا باز است. مکانیزم عمومی این واکنش در شکل ۲-۳ آمده است. واکنش کاتالیز شده با اسید ترکیبات هتروسیکل غنی از الکترون مانند ایندول و پیرول با پارا دی متیل آمینو بنزالدیئید بعنوان تست ارلیچ^{۳*} شناخته شده است.^۱



شکل ۲-۳: مکانیزم تشکیل بیس ایندولیل متان ها

۲-۱-۱ مروری بر کارهای گذشته:

در سال ۱۹۰۰، والتر و کلمن از فرمالدیئید و ایندولهای مختلف برای ساخت بیس ایندولیل متان ها استفاده کرده اند.^۲ فرانکل-کرنات و آستین در سال ۱۹۹۲، واکنش ایندول و استالدیئید، بیس ایندولیل متان های مرتبط را در محلول اتانول-آب با راندمان ۶۰٪ تولید کرد.^۳

کمال و قرشی در سال ۱۹۶۳، ساخت گسترده ۳،۳'-بیس ایندولیل متان ها توسط آلدییدهای هتروسیکل و ترکیبات آلیفاتیک، آروماتیک در شرایط pH مختلف ارائه کردند.^۴

^۱ * Fischer

^۲ * Friedel-Crafts

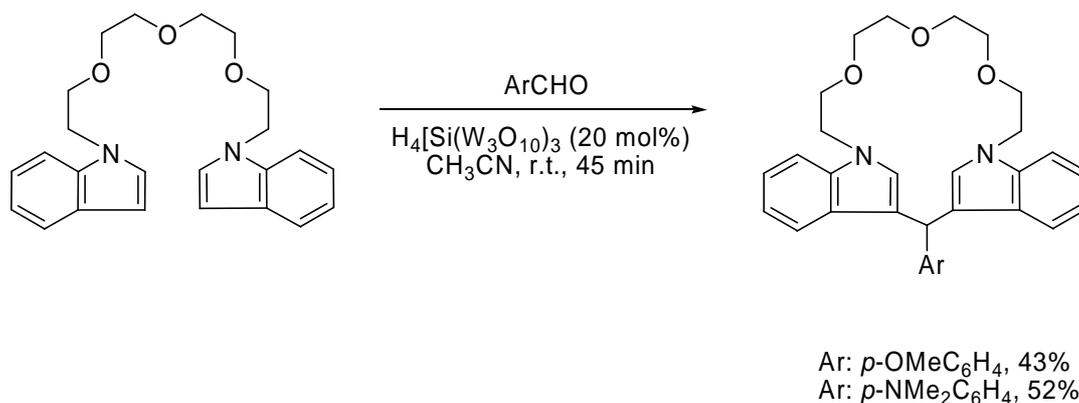
^۳ * Ehrlich

وَنگ و گروهش در سال ۲۰۰۵ کارائی اسیدهای لوئیس مختلف را برای تبدیل بنزالدئید و ایندول به ۳،۳'- بیس ایندولیل متان مربوطه بررسی کردند و در بین این کاتالیزورها، زیرکونیوم تتراکلراید بهترین بازده و سرعت واکنش را از خود نشان داد. نتایج در جدول ۱-۲ نشان داده شده اند.^۵

جدول ۱-۲: تاثیر اسیدهای مختلف لوئیس بر روی واکنش ایندول با بنزالدئید

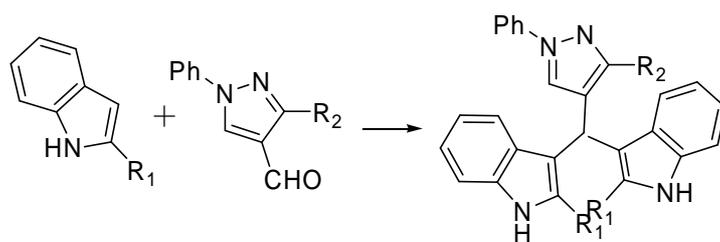
Catyst (۱۰ mol%)	Time (h)	Isolated Yield (%)	Catyst (۱۰ mol%)	Time (h)	Isolated Yield (%)
None	۱۰	۰	Ga(ClO ₄) _۳	۸	۹۰
BiCl _۳	۵	۸۷	Pr(ClO ₄) _۳	۸	۹۲
Bi(NO _۳) _۵ ·۵H ₂ O	۴	۸۶	LaCl _۳	۱۵	۸
CuCl _۲	۲	۹۳	LiBr	۲۴	۱۸
InCl _۳	۶	۹۱	LiCl	۲۴	۱۶
InBr _۳	۲	۹۲	SrCl _۲ ·۶H ₂ O	۱۵	۰
In(OTf) _۳	۰/۸	۷۸	Ti(SO ₄) _۲	۴	۹۲
CoCl _۲ ·۶H ₂ O	۲۴	۳۷	AlCl _۳	۱۵	۸۹
ZnCl _۲	۲۴	۱۱	ZrO(NO _۳) _۲ ·۲H ₂ O	۲۰	۷۳
ZnBr _۲	۲۴	۲۰	ZrSO _۴ ·۴H ₂ O	۸	۸۴
FeCl _۳	۲۴	۷۳	ZrOCl _۲ ·۸H ₂ O	۲۰	۶۲
Cu(OTf) _۲	۵	۹۰	Zr(NO _۳) _۵ ·۵H ₂ O	۵	۸۸
NiCl _۲ ·۶H ₂ O	۲۴	trace	ZrCl _۴	۰,۵	۹۶

ردی و همکارانش از هتروپولی اسید ($H_4[Si(W_3O_{10})_3]$) بعنوان کاتالیست قوی در واکنش ایندول و پیرازول کربالدئید برای تشکیل بیس (ایندولیل) پیرازولیل متان ها با بازده ۹۵-۸۹٪ استفاده کرده اند. آنها همچنین دریافتند که کاتالیزور مذکور برای تراکم ایندول و بنزالدئید استخلافدار شده برای تشکیل ایندول آزو-کرون اتر با بازده مناسب میتواند استفاده شود (شکل ۲-۴).



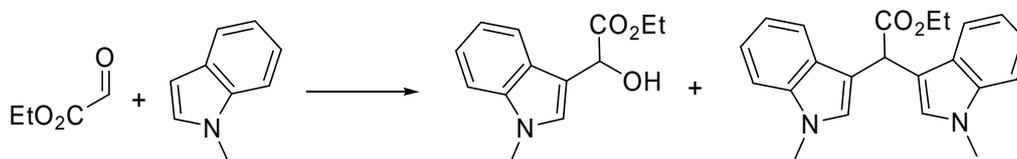
شکل ۲-۴: تشکیل آزا کرون اتر

در سال ۲۰۰۴، توسط فرحان و همکارانش با استفاده از کاتالیزور Amberlyst تراکم ترکیب ۱-۳-دی آریل-۴-فرمیل پیرازول با ایندول بعنوان روش مناسبی برای ساخت ۱-۳-دی آریل-۴-فرمیل پیرازول-۳ بیس (ایندولیل) متیل پیرازول با راندمان ۹۶-۷۷٪ ارائه شد (شکل ۲-۵)



شکل ۲-۵: بیس ایندولیل متان شامل واحد پیرازول

ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۲، بر طبق واکنش فریدل-کرافتس در pH های متفاوت، اتیل گلی اکسیلات با ۱-متیل ایندول در شرایط آبی واکنش میدهد تا محصولات زیر را در بازده های مختلف تولید کند (شکل ۲-۶).^۷

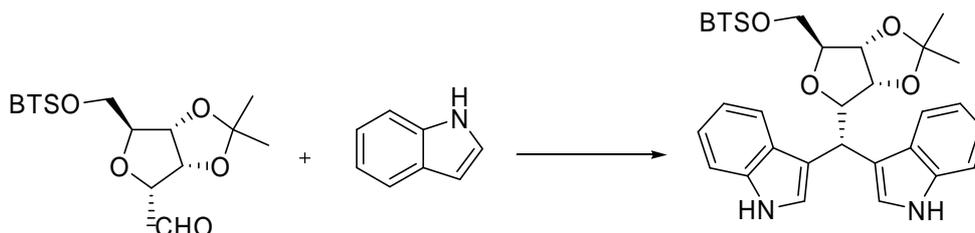


Conditions	pH	Yield (%)	Yield (%)
NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄	7.5	87	0
NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄	7.1	82	2
NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄	6.4	63	16
NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄	6	34	54
1M NaHSO ₄	5.5	0	74

شکل ۲-۶: اثر pH روی توزیع محصولات

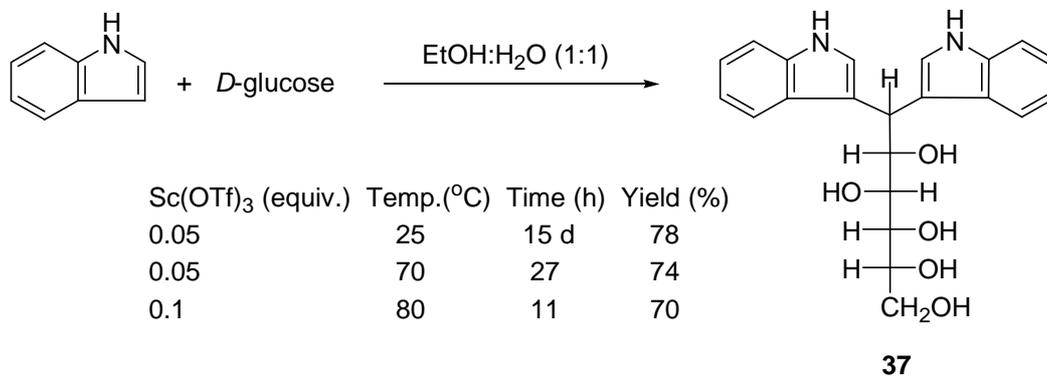
مایعات یونی به عنوان حلال سبز در ساخت BIM های توسط کاتالیزورهای $\text{In}(\text{OTf})_3$ یا $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ارائه شد. متیل دو دسیل سولفات ها بعنوان نوعی LACS کاربرد مناسبی در ساخت بیس ایندولیل متانها دارند.^{۹-۱۲}

کمبل در سال ۲۰۰۷ گزارش داد، ترکیب آلدئیدی زیر و ایندول در حضور $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ با راندمان خوب (۸۵٪) محصول مورد نظر را که نوعی بیس ایندولیل متان مشتق از قند است را ایجاد میکند^{۱۳} (شکل ۲-۷)

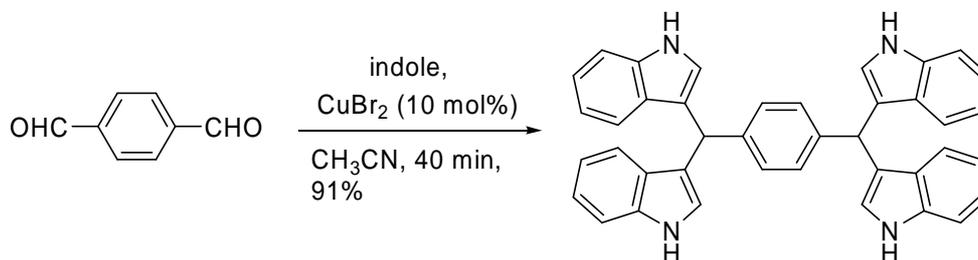


شکل ۲-۷: قند شامل بیس ایندولیل متان

ساتو و ساتو در سال ۲۰۰۵، مطالعات جالبی انجام دادند و دریافتند که ترکیبات پلی هیدروکسی که شامل گروههای آلدئیدی است با ایندول در حضور $\text{Sc}(\text{Otf})_3$ با راندمان ۹۷-۸۷٪ تولید مشتقات بیس ایندولیل متان می کنند.^{۱۴} (شکل ۲-۸)

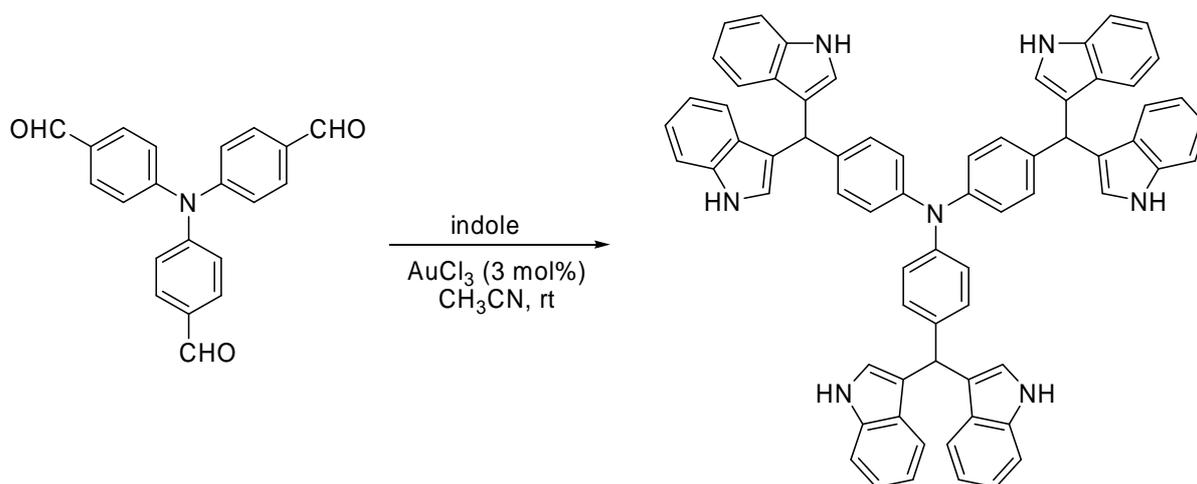
شکل ۲-۸: ساخت بیس ایندولیل متان توسط Sc(OTf)₃

تانگ در سال ۲۰۰۶، گزارش داد ۳'۳' و ۳''۳'' و ۳'۳'' و ۳''۳' تترا ایندول دی متان، از واکنش ترفتالدهید و ایندول در حضور CuBr₂ با راندمان ۹۱٪ بدست آمده است^{۱۶،۱۵} (شکل ۲-۹)



شکل ۲-۹: تبدیل دی آلدئید به بیس ایندولیل متان مربوطه.

نایر و همکارانش در سال ۲۰۰۵، ساخت بیس ایندولیل متان های سه دندانیه زیر را از واکنش تریس [۴) فرمیل(فنیل) آمین و ایندول تحت کاتالیزور AuCl₃ با راندمان ۳۵٪ گزارش کردند^{۱۷} (شکل ۲-۱۰)



شکل ۲-۱۰: تشکیل بیس ایندولیل متان از تری آلدئید مربوطه