



وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری



دانشکده علوم پایه

بررسی واکنشهای چند جزئی ۵،۵ دی متیل -۳- آریل آمینو سیکلوهگزن -۲- انون ها با ترکیبات الکترون دوست

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش آلی

نگارش:

ناهید موسی وند

استاد راهنما:

دکتر حسین ایمانیه

استاد مشاور:

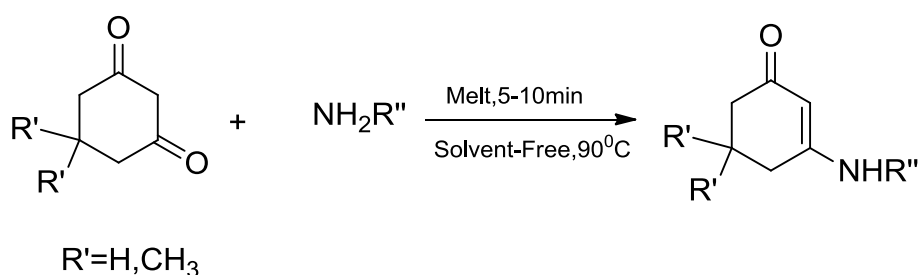
دکتر محمد بیات

شهریور ۹۲



چکیده

روشی نوین و کارآمد برای تهیه ی ترکیبات ۳- (فنیل آمینو)سیکلوهگز-۲-انون ها از طریق واکنش تک ظرف دایمدون / سیکلوهگزادین با مشتقات مختلف آنیلین در شرایط عاری از حلال و کاتالیزور ارائه گردید. در این روش ترکیبات با بهره های بسیار بالا، در زمان نسبتاً کوتاه و تحت شرایط عاری از حلال تولید می شوند. ترکیباتی مانند ۲-آمینو-۴-بنز [b] پیرانها، پلی هیدرو کوئینولین ها در شرایطی مشابه تولید شده اند [۱۷، ۱۲]. در گذشته ترکیباتی مشابه با ترکیب مورد نظر در حضور مایعات یونی به عنوان کاتالیزور تولید شده است [۳۲].





فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: شیمی ترکیبات انون آمین ها.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۱-۱- شیمی سبز و قواعد آن.....	۵
۲-۱- دایمدون.....	۹
۱-۲-۱- خواص فیزیکی دایمدون.....	۹
۳-۱- آلکالوئیدها و خواص آنها.....	۱۰
۱-۳-۱- خواص دارویی آلکالوئیدها.....	۱۲
۴-۱- واکنش های چند جزئی در سنتز ترکیبات هتروسیکل.....	۱۴
۱-۴-۱- واکنش بیگینیلی.....	۱۴
۲-۴-۱- واکنش هانش.....	۱۶
۳-۴-۱- واکنش مانیخ.....	۱۷
۴-۴-۱- واکنش استرکر.....	۱۸
۵-۴-۱- واکنش پاسرینی.....	۱۹
۶-۴-۱- واکنش یوگی.....	۲۰
۵-۱- واکنشهای دایمدون در سالهای اخیر.....	۲۲
۱-۵-۱- شیمی گزینی و ناحیه گزینی در واکنش های تراکمی چند جزئی.....	۲۲



- ۲۵-۵-۲-تهیه ی مشتقات جدید از اسپيرو [دی هیدروپیریدین - اکسیندول ها].....
- ۲۷-۶-۱-کاربرد و استفاده از دایمدون در سنتز حلقه های هتروسیکل.....
- ۲۸-۱-۶-۱-سنتز دسته جدیدی از پی پیریدین های استخلاف شده بصورت اسپيرو.....
- ۳۱-۶-۲-سنتز عاری از حلال ۲-آمینو-۴-بنز [b] پیران ها.....
- ۳۴-۶-۳-سنتز عاری از حلال پلی هیدروکوئینولین ها.....
- ۳۶-۶-۴-سنتز عاری از حلال ۸،۱-دی اکسو اکتا هیدرو زانتن ها و ۱۴-آریل-۴-دی بنزو [a,z] زانتن ها.....
- ۳۹-۶-۵-سنتز چند جزئی اکتا هیدرو کوئینازولین ها.....

فصل دوم: بخش تجربی..... ۴۲

- ۴۲-۱-۲-تهیه ی ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲-انون ها (۴۸C) به عنوان دستور کار نمونه برای تهیه ی مشتقات ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲-انون ها.....
- ۴۳-۲-۲-مکانیسم پیشنهادی.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری..... ۴۷

- ۴۸-۱-۳- نتیجه گیری.....
- ۵۲-۲-۳-سنتز ترکیبات پیریمیدو [4,5-b] کوئینولینها.....

فصل چهارم: داده های طیفی..... ۵۵

- ۵۴-۲-۴-خصوصیات فیزیکی و داده های طیفی مشتقات ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲-انون ها (۴۸a-k).....
- ۵۶.....



۶۲.....	فصل پنجم: منابع
۶۸.....	فصل ششم: پیوست
۶۹.....	طیف مشتقات ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲- انون ها
۷۰.....	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴۸ a
۷۱.....	طیف Mass ترکیب ۴۸ a
۷۲.....	طیف IR ترکیب ۴۸ a
۷۳.....	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴۸ b
۷۴.....	طیف IR ترکیب ۴۸ b
۷۵.....	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴۸ c
۷۶.....	طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۴۸ c
۷۷.....	طیف Mass ترکیب ۴۸ c
۷۸.....	طیف IR ترکیب ۴۸ c
۷۹.....	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴۸ d
۸۰.....	طیف Mass ترکیب ۴۸ d
۸۱.....	طیف IR ترکیب ۴۸ d
۸۲.....	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴۸ e
۸۳.....	طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۴۸ e



- ٨٤..... طيف IR تركيب e ٤٨
- ٨٥..... طيف ^1H NMR تركيب f ٤٨
- ٨٦..... طيف ^{13}C NMR تركيب f ٤٨
- ٨٧..... طيف Mass تركيب f ٤٨
- ٨٨..... طيف IR تركيب f ٤٨
- ٨٩..... طيف ^1H NMR تركيب g ٤٨
- ٩٠..... طيف ^{13}C NMR تركيب g ٤٨
- ٩١..... طيف IR تركيب g ٤٨
- ٩٢..... طيف ^1H NMR تركيب i ٤٨
- ٩٣..... طيف ^{13}C NMR تركيب i ٤٨
- ٩٤..... طيف IR تركيب i ٤٨
- ٩٥..... طيف ^1H NMR تركيب j ٤٨
- ٩٦..... طيف ^{13}C NMR تركيب j ٤٨
- ٩٧..... طيف IR تركيب j ٤٨
- ٩٨..... طيف ^1H NMR تركيب k ٤٨
- ٩٩..... طيف ^{13}C NMR تركيب k ٤٨
- ١٠٠..... طيف IR تركيب k ٤٨



فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴.....	شکل (۱-۱) ویژگی های یک سنتز ایده آل.....
۱۰.....	شکل (۲-۱) توتومری کتو-انول در دایمدون.....
۱۵.....	شکل (۳-۱) معادله کلی واکنش بیگینیلی.....
۱۵.....	شکل (۴-۱) مکانیسم کلی واکنش بیگینیلی.....
۱۶.....	شکل (۵-۱) معادله کلی واکنش هانش.....
۱۶.....	شکل (۶-۱) مکانیسم کلی واکنش هانش.....
۱۷.....	شکل (۷-۱) معادله کلی واکنش مانیک.....
۱۸.....	شکل (۸-۱) مکانیسم کلی واکنش مانیک.....
۱۸.....	شکل (۹-۱) معادله کلی واکنش استرکر.....
۱۹.....	شکل (۱۰-۱) مکانیسم کلی واکنش استرکر.....
۱۹.....	شکل (۱۱-۱) معادله کلی واکنش پاسرینی.....
۲۰.....	شکل (۱۲-۱) مکانیسم کلی واکنش پاسرینی.....
۲۱.....	شکل (۱۳-۱) معادله کلی واکنش یوگی.....
۲۱.....	شکل (۱۴-۱) مکانیسم کلی واکنش یوگی.....
۲۲.....	شکل (۱۵-۱) معادله کلی واکنش های چند جزئی از دایمدون.....
۲۴.....	شکل (۱۶-۱) مکانیسم احتمالی واکنش های چند جزئی تشکیل حلقه های هتروسیکل.....



- شکل (۱-۱۷) معادله کلی واکنش های سه جزئی از دایمدون، آریل آمین ها و ایزاتین..... ۲۵
- شکل (۱-۱۸) مکانیسم احتمالی واکنش های سه جزئی از دایمدون، آریل آمین ها و ایزاتین..... ۲۷
- شکل (۱-۱۹) معادله کلی محصولات مورد انتظار واکنش های چند جزئی فرم آلدهید، دایمدون ومشتقات آنیلین..... ۲۸
- شکل (۱-۲۰) معادله کلی تشکیل محصول d..... ۲۹
- شکل (۱-۲۱) مکانیسم کلی تشکیل محصول d..... ۲۹
- شکل (۱-۲۲) معادله کلی تشکیل محصولات e,f,g..... ۳۰
- شکل (۱-۲۳) معادله کلی سنتز چند جزئی ۲-آمینو-۴-بنزو [b] پیرانها..... ۳۲
- شکل (۱-۲۴) مکانیسم پیشنهادی سنتز چند جزئی ۲-آمینو-۴-بنزو [b] پیرانها..... ۳۳
- شکل (۱-۲۵) معادله کلی سنتز پلی هیدرو کوئینولین ها..... ۳۴
- شکل (۱-۲۶) مکانیسم کلی سنتز پلی هیدرو کوئینولین ها..... ۳۵
- شکل (۱-۲۷) معادله کلی سنتز چند جزئی زانتن ها..... ۳۷
- شکل (۱-۲۸) مکانیسم کلی سنتز چند جزئی زانتن ها..... ۳۷
- شکل (۱-۲۹) معادله کلی سنتز چند جزئی اکتاهیدرو کوئینازولین ها..... ۳۹
- شکل (۱-۳۰) مکانیسم بیگینیلی در سنتز مشتقات اکتاهیدرو کوئینازولین ها..... ۴۰
- شکل (۱-۳۱) معادله کلی سنتز چند جزئی دی هیدرو پیریمیدینون / تیون ها..... ۴۰
- شکل (۱-۳۲) معادله کلی سنتز دی هیدرو پیریدین ها..... ۴۱
- شکل (۲-۱) تهیه ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲-انون ها با استفاده از دایمدون / سیکلوهگزا دی ان..... ۴۳
- شکل (۲-۲) مکانیسم تهیه ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲-انونها با استفاده از دایمدون / سیکلوهگزا دی ان..... ۴۳



- شکل (۱-۳) مکانیسم رزونانسی بسیار قوی در ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲-انون ها..... ۴۸
- شکل (۲-۳) معادله کلی تشکیل ایلید..... ۴۹
- شکل (۳-۳) معادله کلی واکنش انون با ایلید مربوطه..... ۴۹
- شکل (۴-۳) معادله کلی واکنش ۱ و ۱- بیس (متیل تیو) نیترواتیلن با انونهای سنتز شده..... ۵۲
- شکل (۵-۳) معادله کلی سنتز پیریمیدو [4,5-b] کوئینولینها..... ۵۲
- شکل (۶-۳) مکانیسم کلی سنتز پیریمیدو [4,5-b] کوئینولینها..... ۵۳
- شکل (۷-۳) معادله کلی واکنش سه جزئی دایمدون، آلدهید آروماتیک و مشتقات آنیلین..... ۵۳



فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۵.....	جدول (۱-۲) تهیه ی مشتقات متنوع ۳- (فنیل آمینو) سیکلوهگز-۲- دی ان ها.....



فصل اول: شیمی ترکیبات انون آمین ها



۱-۱- مقدمه

واکنشهای چند جزئی در سال ۱۸۵۰ به وسیلهی استرکر کشف شد. مسلماً مهمترین معیار برای کارایی و قابلیت اجرای یک فرآیند شیمیایی این است که تا حد امکان تعداد مراحل سنتز و خالص سازی واکنشها به حداقل برسد. کشف واکنشهای چند جزئی یک زمینه ی نوید بخش و موفقیت بزرگ در شیمی محسوب می شود. در این روش مولکولهای مفید و با ارزش و با ساختارهای پیچیده به صورت بسیار سریع، کارآمد، موثر و با صرف زمان کم و بدون انجام جداسازی، تهیه می شوند. بنابراین با کاهش دادن تعداد مراحل سنتزی نسبت به روشهای سنتی ، خطی و پشت سر هم، دارای سرعت و بازده بیشتری خواهد بود. این دستیابی این امکان را به ما می دهد که از جداسازی حدواسط ها پرهیز نماییم، میزان ضایعات و هدر رفت فرآورده ها را به حداقل رسانیم و در مصرف انرژی، زمان و ماده ی اولیه برای دستیابی به حداکثر بازده سنتزی صرفه جویی نمائیم . در نتیجه با کاهش مراحل و مصرف انرژی، میزان آلودگی در جریان این واکنشها کاهش یافته، و بکارگیری روشهای سنتز چند جزئی نه تنها سنتز ترکیبات مهم شیمیایی را تسهیل کرده، بلکه از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه بوده و سازگار با محیط زیست هستند .



دوملینگ^۱ و یوگی^۲ (از پیشکسوتان شیمی ترکیبات چند جزئی) در مقاله‌ی مروری که به تازگی به چاپ رسیده است چندین شاخص و معیار برای سنتز ایده آل ترکیبات آلی طی واکنشهای چند جزئی معرفی کرده اند شکل (۱-۱)، که برخی از آنها عبارتند از:

الف- بهره‌ی واکنش صد در صد باشد.

ب- واکنش ساده باشد.

ج- مواد اولیه به آسانی در دسترس قرار بگیرد.

د- واکنش از نظر زیست محیطی مشکل آفرین نباشد.

و- فرآورده طی یک مرحله از دو جز یا بیشتر از مواد اولیه بدست آید.

¹Domling

²Ugi



شکل (۱-۱) - ویژگی های یک سنتز ایده آل

بطوریکه دیده می شود یکی از معیارهای یک سنتز ایده آل که در آن فرآورده از چندین جز تشکیل می شود، انجام واکنش طی یک مرحله است. بدیهی است منظور از یک مرحله ای بودن، این نیست که همه ی اجزا در یک مرحله با هم برخورد کنند و منجر به فرآورده شوند، زیرا از نظر آماری این نوع برخوردها غیر محتمل هستند. به عنوان مثال در یک واکنش سه جزئی منظور این است که واکنش ماده A با B منجر به تولید ماده C شود و C نیز با ماده D در یک ظرف واکنش بدون جداسازی، فرآورده ی نهایی را تولید نماید. اهمیت این نوع سنتزها از آن جهت است که نه تنها هزینه های اضافی برای جداسازی و تخلیص فرآوردهای میانی (فرآورده C) را ندارد، بلکه بهره ی واکنش نیز نسبت به واکنش های دو یا چند مرحله ای بیشتر است. به عنوان مثال در یک واکنش دو مرحله ای اگر بهره ی هر یک از مراحل ۹۰ درصد باشد، بهره ی کل واکنش ۸۱ درصد خواهد بود. در صورتی که اگر این واکنش چند جزئی طی یک مرحله انجام شود، بهره ی آن ۹۰ درصد خواهد شد.



از ویژگی های مهم واکنش های چند جزئی تبدیل مولکولهای کوچکتر به مولکولهای بزرگتر در یک مرحله^۳ است. با افزایش تعداد اتمها و گروههای عاملی ارزش ترکیب شیمیایی از بعد اقتصادی و کاربردی افزایش می یابد. واکنش های تراکمی چند جزئی، ابزاری قدرتمند برای ایجاد کتابخانه های شیمیایی هستند. ایوار یوگی به عنوان پدر واکنشهای چند جزئی و پدر بزرگ واکنشهای تلفیقی، ۴۳ سال قبل پیش بینی کرد اگر در واکنش چهار جزئی که خود معرفی کرده بود هر یک از اجزا شامل چهار ترکیب متفاوت باشد، تعداد فرآورده هایی که به دست می آید ۲۵۶۰۰۰۰ خواهد شد. مضمون کتابخانه ی شیمیایی به توانمندی واکنشهای چند جزئی در ایجاد فرآورده های فراوان اطلاق می شود.

۱-۱-۱ - شیمی سبز و قواعد آن

شیمی جزء لاینفک زندگی ماست پس باید راه مناسبی پیدا کرد که اثرات مخرب شیمیایی روی محیط زیست را به حداقل برسانیم. بحرانی که DDT (آفت کش) که ۲۰ سال پیش ایجاد کرد دانشمندان را به این فکر فرو برد که استفاده زیاد از آن منجر به تخریب محیط زیست می شود و از آن به بعد بحث شیمی سبز مطرح شد. اصطلاح شیمی سبز در رابطه با طراحی محصولات و فرآیندهای شیمیایی است که تولید و استفاده از مواد خطرناک را کاهش داده یا کاملاً از بین می برد. این روش در ایالات متحده با تصویب قانون جلوگیری از آلودگی در سال ۱۹۹۰ آغاز شد. این قانون پایه گذار سیاستهای دولتی ایالات متحده برای کاهش یا جلوگیری از آلودگی در منشا آن بود. این قانون همچنین راهی برای اجرای اقداماتی فراتر از آنچه توسط برنامه های سازمان محافظت از محیط زیست ایالات متحده انجام می شود و برنامه ریزی راه کارهای خلاقانه برای محافظت از سلامتی انسان ها و محیط زیست فراهم کرد. طبق این قانون، کاهش آلودگی در منشا اساساً متفاوت و مطلوب تر از مدیریت زباله و کنترل آلودگی است.

³Superior atom economy



پس از تصویب این قانون، اداره جلوگیری از آلودگی و ایجاد مواد سمی، آژانس محافظت از محیط زیست ایده ایجاد یا بهبود محصولات و فرآیندهای شیمیایی جهت کاهش خطرات آن ها را در دست بررسی قرار داد. در سال ۱۹۹۱ آژانس محافظت از محیط زیست یک برنامه آزمایشی را آغاز کرد. طبق این برنامه، برای اولین بار کمک مالی به پروژه های تحقیقاتی مربوط به جلوگیری از آلودگی در تولید مصنوعات شیمیایی عرضه شد. از آن زمان تا کنون برنامه شیمی سبز سازمان محافظت از محیط زیست با دانشگاه ها، صنایع و دیگر آژانس های دولتی و سازمان های غیر دولتی همکاری نزدیکی برای جلوگیری از آلودگی از طریق اجرای شیمی سبز ایجاد کرده است. کارخانجات شیمیایی محل تولید مواد ارزشمند بسیار زیادی هستند، این مواد شامل آنتی بیوتیک ها و دارو های دیگر، مواد پلاستیکی، بنزین و مواد سوختنی دیگر، مواد کشاورزی شیمیایی مانند کودها، سموم شیمیایی، پارچه های نایلونی، ابریشم مصنوعی و پلی استرها می باشد. این تولیدات با ارزش هستند ولی برخی از این مواد و فرآیندهای شیمیایی که برای ساخت آنها استفاده می شود به محیط زیست و سلامت انسان ها صدمه می زند. هدف شیمی سبز این است که آلودگی را از طریق جلوگیری از ایجاد آن، در مرحله اول کاهش دهد.

شیمی سبز بنا بر پذیرفته ترین تعریف آن عبارتند از : طراحی، توسعه و بکارگیری فرآیندها و محصولات برای کاهش یا حذف موادی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند.

اصول ۱۲ گانه شیمی سبز عبارتند از :

۱- جلوگیری : فرآیندی طراحی شود که در آن مواد زائد تولید نشود یا به فکر راهی برای از بین بردن آنها باشیم به عبارت دیگر عدم تولید مواد زائد بهتر از بازیافت آن است.

۲- اقتصاد اتمی : روش های ساخت مواد باید به گونه ای طراحی شوند که بیشترین استفاده از مواد واکنش دهنده انجام شود و تمامی آنان با راندمان بالا به محصول تبدیل شوند.

۳- طراحی فرآیندها طوری باشد که در آن مواد مضر برای انسان و محیط زیست حداقل باشد.



۴-طراحی مواد شیمیایی ایمن و مفید : محصولات به گونه ای طراحی شوند که بیشترین کارایی همراه با کمترین میزان سمیت را داشته باشند.

۵-تا آنجا که ممکن است مراحل فیزیکی و شیمیایی واکنش کوتاه شوند.

۶-از واکنشگرهای کاتالیزوری به جای واکنشگرهای استوکیومتری استفاده شود.

۷-محصولات فرآیند های شیمیایی به صورت زیست تخریب پذیر باشند

۸-روش های تجزیه ای برای کنترل لحظه به لحظه واکنش های شیمیایی طراحی و توسعه داده شوند تا بتوان در هر لحظه تولید مواد مضر را تشخیص داد.

۹-کمترین مقدار انرژی مصرف شود.

۱۰-کاهش مشتق سازی.

۱۱-فرآیند تشکیل محصول یا عدم تشکیل سریع و آنی باشد.

۱۲-از مواد یا حالتی از مواد استفاده شود که کمترین قابلیت برای ایجاد حوادثی از قبیل نشت، انفجار و آتش سوزی را داشته باشد.

هم اینک نزدیک به ۱۵ سال از تلاش های جدی شیمیدانان برای استفاده از اصول شیمی سبز می گذرد و در همین مدت کارهای ارزنده ای به انجام رسیده است .



معیارهای شیمی سبز برای یک محصول و فرآیند ایده آل به صورت زیر می باشد :

ویژگی فرآیند ایده آل :

- ۱- فرآیند تک مرحله ای.
- ۲- فرآیند ایمن.
- ۳- از منابع تجدید پذیر استفاده شود.
- ۴- از نظر زیست محیطی قابل قبول باشد.
- ۵- دارای راندمان ۱۰۰٪ باشد.
- ۶- عدم ایجاد ضایعات.
- ۷- از نظر اقتصادی قابل توجیه باشد.
- ۸- عدم نیاز به جداسازی و یا جداسازی آسان محصول.

ویژگی محصول ایده آل:

- ۱- در تشکیل آن کمترین مقدار انرژی مصرف شود .
- ۲- دارای کمترین بسته بندی باشد.
- ۳- ایمن باشد.
- ۴- صد درصد زیست تخریب پذیر باشد.
- ۵- قابل بازیافت بوده و بتوان ضایعات آن را به محصولی با کیفیت پایینتر تبدیل کرد.



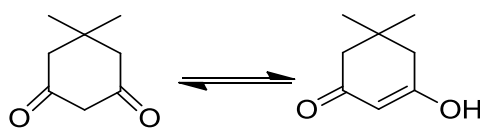
۱-۲-۲-دایمدون

۱-۲-۱-خواص فیزیکی دایمدون

دایمدون یک کتون حلقوی با نام آیوپاک (۵و۵-دی متیل -۳،۱-سیکلو هگزا دی ان) است که معمولاً در فرم بلوری سفید وجود دارد، و به صورت محلول در آب و همچنین در اتانول و متانول پایدار است و دارای نقطه ی ذوب ۱۴۷-۱۵۰ درجه سانتیگراد می باشد.

دایمدون به صورت کتون در حال تعادل با فرم انولی خود می باشد (توتومری با نسبت ۲:۱ است) که نسبت کتون به انول در کلرفرم دو برابر است شکل (۱-۲). بلورهای دایمدون شامل زنجیره ای از ملکولها در شکل انول است که با پیوند هیدروژنی به هم وصل شده است که همین فرم از دایمدون و کلیه CH اسیدها در واکنش های آلکیل دار کردن شرکت میکنند. آنیون انولات حاصل یک هسته دوست دو دندانه است که از دو موقعیت اکسیژن و کربن می تواند الکیل دار شود. در نگاه اول به نظر می رسد O- آلکیل دار شدن غالب تر از C- آلکیل دار شدن باشد چون بیشتر بار منفی انولات بر روی اکسیژن قرار دارد اما می توان با انتخاب شرایط یکی از این فرآیند ها را غالب نمود. نسبت محصولات O- آلکیل دار شدن و C- آلکیل دار شدن با استفاده از نظریه اسید سخت- نرم توجیه می شود. در انولاتها اکسیژن گونه سخت و کربن گونه نرم است عوامل آلکیله کننده سخت نظیر : RO₂SO₂Ar, RO₂SO, RCl, RF از سمت اکسیژن و در عوامل آلکیله کننده نرم نظیر: RI, RBr از سمت کربن آلکیل دار می شوند. همچنین حلال های قطبی بدون پروتون نظیر DMSO شرایط O- آلکیل دار شدن را فراهم می کند زیرا بار منفی در اکسیژن آزاد است و می تواند به عنوان هسته دوست عمل کند و حلال های پروتوندار شرایط را برای C- آلکیل دار شدن مهیا میکند، از این دو مورد تاثیر گذار در آلکیل دار شدن فاکتور عامل آلکیله کننده از حلال مهمتر است . استفاده از اترهای تاجی نیز باعث افزایش محصول O- آلکیل دار شدن می شود زیرا این اترها کاتیون همراه آنیون انولات را به دام می اندازد در نتیجه بار منفی اکسیژن آزادتر است و احتمال O- آلکیل دار شدن را افزایش می دهد.

در مجموع پایداری محصول C- آلکیل دار شدن از محصول O- آلکیل دار شدن بیشتر است چون مجموع انرژی های پیوندی تشکیل شده در آن بیشتر است پس C- آلکیل دار شدن محصول ترمودینامیکی و O- الکیل دار شدن محصول سنیتیکی است.



کتو

انول

شکل (۱-۲) - توتومری کتو-انول در دایمدون

۱-۳- آلکالوئیدها و خواص آنها

آلکالوئیدها ترکیبات آلی با حداقل یک اتم نیتروژن می باشند. این ترکیبات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مشترک می باشند. آلکالوئیدها معمولاً در آب نامحلول یا به صورت پراکنده محلول می باشند و املاح آنها کمی محلول است. بسیاری از آنها جامدات بلوری می باشند و تعداد اندکی از آنها بی شکل هستند. تعداد اندکی از آلکالوئیدها که فاقد اکسیژن در مولکول خود هستند مانند نیکوتین و کونی ئین مایع هستند. بسیاری از آنها ولی نه تمامی آنها به علت وجود یک آمینو نیتروژن، قلیایی بوده و بسیاری از آنها دارای فعالیت های فیزیولوژیکی می باشند.

سابقاً فقط مواد گیاهی حاوی اتم نیتروژن هتروسیکل در طبقه آلکالوئیدها جای داشت و مواد نیتروژن در خارج از سیکل حلقه اصطلاحاً "آلکالوئید کاذب نامیده می شدند. نکته دیگر این بود که اسکلت مولکولی آلکالوئیدها حتماً باید از آمینواسیدها مشتق شده باشد و یا اینکه دارای خاصیت دارویی باشند، بدین معنی که اگر ترکیبی در اسکلت مولکولی خود فاقد آمینو اسید بوده و خاصیت دارویی نیز نداشت، جزء آلکالوئیدها طبقه بندی نمی شد. امروزه این تعریف اصلاح شده است. بدین شکل که آلکالوئیدها تمام محصولات طبیعی نیتروژن داری که جزء گروه پپتیدها، آنتی بیوتیک ها، آمینو اسیدهای فاقد پروتئین، آمین ها، کوفاکتورها، هورمون های گیاهی یا متابولیت های اولیه (مانند موادی با پایه ی پورین و پیریمیدین) را شامل می شود.