

الله
الكرمين

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه 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. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

..... گروه دانشکده دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی (گرایش شیمی آلی)

عنوان:

N - هالو سولفون آمیدها به عنوان معرف‌های جدید برای سنتز ترکیبات

α - هالو - β - دی کربونیل و کاتالیزورهای جدید برای سنتز

دی هیدروپیپریمیدین‌ها و N - فرمیل دار کردن آمین‌ها

استاد راهنما:

پروفسور رامین قربانی واقعی

استاد مشاور:

پروفسور داوود آذریفر

پژوهشگر:

نرگس سرمست

بهمن ۱۳۸۹

بار خدایا، سگزرار هنوز سگرتو رابه نهایت نرسانده، احسان تو سگرتی دیگر بر او واجب می‌گرداند و هر اندازه در فرمانبرداری تو بکوشد باز به سبب احسان بی‌اندازه‌ی توبه فروتر از سزاواری احسانت دست می‌یابد پس سگزرارترین بنده‌ی تو از سگرتو ناتوان است و پرتنده‌ترین بنده در فرمانبرداری تو تقصیرکار.

سپاس خدایی را که زیبایی‌های آفرینش را برای ما برگزید و روزی‌های پاکیزه را بر ما روان ساخت و ما را به تسلط بر همه‌ی آفریدگان برتری داد، و از این جهت همه‌ی مخلوقاتش ما را به قدرت او فرمانبردارند.

سپاس از تمام کسانی که نوشتن را آموختند و نام معلم را که زمینده‌ترین نام هست برای خود برگزیدند، شاید بتوانم به این وسیله از زحمات بی‌دریغشان قدر دانی کنم و بنویسم که هرگز فراموش نخواهند شد.

و طیفه‌ی خود می‌دانم صمیمانه‌ترین سپاس ها و تشکرهایم را تقدیم کنم به استاد راهنمای ارجمند و گرامی ام جناب آقای پروفور قربانی واقعی، چرا که بدون راهنمایی‌های سودمند ایشان انجام این تحقیق بسیار دشوار بود.

با تشکر از استاد مشاور و رکناندر جناب آقای پروفور آذینفر و کلیه اساتید محترم که افتخار شاگردی ایشان را دارم، دوستان و همکلاسی‌های ارجمندم: باقری، رضاییکی، زارع، محمدی، مهرآرا، غظیمی، مهدویان، اقدمی، سلیمانی، کریمی که دوره‌ی کارشناسی ارشد را در جمع صمیمانه‌ی ایشان سپری کردم و هر یک به نوبه‌ی خود خالق بهترین و به یادماندنی‌ترین خاطراتم هستند و تمام کسانی که نسیم لطفشان شمیم دل انگیز محبت را در دل و جان من زنده نگه داشته است و تنهامی توانم آرزوی روزهای خوبی را برای آنها داشته باشم.

باشد تا روزی پیش آید که پیش از اینها بدانیم، و پیش از اینها بنویسیم، و چیزهایی بنخوانیم و بنویسیم که پس از خواندن آنها، این احساس در ما بیدار شود که انسان تر شده ایم.



با تمام اخلاص و احساسات خالصانه ام تقدیم می‌دارم به:

اولین و عزیزترین استادم، پدرم

و فرشته جاودان زندگیم، مادرم

که اشتیاق نگاهشان و تعالی روح بزرگ و مهربانشان در سراسر زندگانیم،

خاطرم را آرام، غمم را طولانی و بهتم را مضاعف نمود.

برادر عزیز و خواهران عزیزتر از جانم که پشتوانه صمیمی و همیشگی زندگی من می‌باشند

و همه آنانکه دوستان دارم.





دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات پایان نامه تحصیلی

عنوان: N - هالو سولفون آمیدها به عنوان معرف های جدید برای سنتز ترکیبات α - هالو - β - دی کربونیل و کاتالیزورهای جدید برای سنتز دی هیدروپیریمیدین ها و N - فرمیل دار کردن آمین ها

نام نویسنده: نرگس سرمست

نام استاد راهنما: پروفسور رامین قربانی واقعی

نام استاد مشاور: پروفسور داوود آذریفر

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی آلی

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی آلی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۸۹/۰۸/۲۲

تاریخ دفاع: ۸۹/۱۱/۱۷

تعداد صفحات: ۱۱۶

چکیده:

هالوژن دار کردن ترکیبات ۳،۱ - دی کربونیل، محافظت گروه های آمین و سنتز مشتقات دی هیدروپیریمیدین نقش مهمی را در شیمی آلی و دارویی بازی می کنند. تلاش های زیادی برای یافتن گروه های محافظت کننده ی مناسب برای این ترکیبات عاملی صورت گرفته است. به طور کلی روش های محافظت نیازمند استفاده از کاتالیزورهای اسیدی می باشد. برای ۶،۴ - دی هیدروپیریمیدین ها گستره ی وسیعی از فعالیت های بیولوژیکی ذکر شده و روش های فراوانی جهت سنتز این ترکیبات از طریق واکنش های چند جزئی گزارش شده است. N - هالو سولفون آمیدها می توانند به عنوان معرف های ملایم در سنتز مواد آلی به کار گرفته شوند. در این پایان نامه روش هایی ساده و موثر برای انجام چند واکنش نظیر ۱ - هالوژن دار کردن ترکیبات ۳،۱ - دی - کربونیل با معرف های TBBDA و TCBDA و حلال اتانول در دمای اتاق ۲ - فرمیل دار کردن آمین های نوع اول و دوم با کاتالیزور TBBDA در شرایط بدون حلال و دمای اتاق و ۳ - سنتز ۶،۴ - دی هیدروپیریمیدین با کاتالیزور TBBDA در شرایط بدون حلال و دمای ۱۰۰ °C از طریق واکنش چند جزئی بین آلدهید، کتون و اوره گزارش شده است.

واژه های کلیدی: هالوژن دار کردن، فرمیل دار کردن، دی هیدروپیریمیدین، TBBDA و TCBDA

مقدمه

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۱ - ۱ - هالوژن دار کردن موقعیت α در ترکیبات ۳،۱ - دی کربونیل..... ۲
- ۱ - ۲ - بررسی روش‌های مختلف جهت برم دار کردن ترکیبات β - دی کربونیل..... ۲
- ۱ - ۲ - ۱ - کلردار کردن ترکیبات کربونیل با استفاده از معرف پلیمری..... ۲
- ۱ - ۲ - ۲ - هالوژن دار کردن ترکیبات β - دی کربونیل تحت شرایط اسیدی ملایم..... ۳
- ۱ - ۲ - ۳ - هالوژن دار کردن ۳،۱ - کتواسترها و کتون‌های حلقوی با کاتالیزور آمبرلیست - ۱۵..... ۳
- ۱ - ۲ - ۴ - هالوژن دار کردن ۳،۱ - کتواسترها و کتون‌های حلقوی در مایعات یونی..... ۳
- ۱ - ۲ - ۵ - سنتز ترکیبات α - کلروکتون‌ها در حضور تیواوره..... ۴
- ۱ - ۲ - ۶ - هالوژن دار کردن کتون‌ها تحت شرایط بدون حلال..... ۴
- ۱ - ۲ - ۷ - هالوژن دار کردن فضاگزين ترکیبات β - دی کربونیل..... ۵
- ۱ - ۳ - N - فرمیل دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم..... ۵
- ۱ - ۴ - بررسی روش‌های مختلف جهت N - فرمیل دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم..... ۶
- ۱ - ۴ - ۱ - N - فرمیل دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم با استفاده از پلیمر حمایت شده..... ۶
- ۱ - ۴ - ۲ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها با استفاده از معرف هتروژن فسفین دار..... ۷
- ۱ - ۴ - ۳ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها با استفاده از امواج میکروویو..... ۷
- ۱ - ۴ - ۴ - N - فرمیل دار کردن مشتقات آنیلین با استفاده از پلی اتیلن گلیکول..... ۸
- ۱ - ۴ - ۵ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها با استفاده از SBNPSA..... ۸
- ۱ - ۴ - ۶ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها با استفاده از اسیدهای لوئیس..... ۹
- ۱ - ۴ - ۷ - سنتز یک مرحله‌ای مشتقات فرمامید با استفاده از تی آمین هیدروکلراید..... ۱۰
- ۱ - ۴ - ۸ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها بدون استفاده از کاتالیزور و حلال در دمای 80°C ۱۰
- ۱ - ۴ - ۹ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها تحت تابش میکروویو و با استفاده از کاتالیزور قابل بازیافت..... ۱۱
- ۱۱..... امبرلیت IR-120.....
- ۱ - ۴ - ۱۰ - N - فرمیل دار کردن آمین‌ها با پارافرمالدهید با استفاده از کاتالیزور ایریدیوم..... ۱۱
- ۱ - ۴ - ۱۱ - N - فرمیل دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم در دمای اتاق و تحت شرایط بدون حلال..... ۱۲
- ۱ - ۵ - واکنش‌های چند جزئی..... ۱۲
- ۱ - ۵ - ۱ - سنتز مشتقات ۴،۳ - دی هیدروپیریمیدین..... ۱۳

۱ - ۶ - بررسی روش‌های مختلف جهت سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف	۱۴
ناشده از موضع ۵.....	
۱ - ۶ - ۱ - سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف ناشده از موضع ۵ با استفاده از	۱۴
مشتقات استواسات.....	
۱ - ۶ - ۲ - سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف ناشده از موضع ۵ با استفاده از تری	۱۴
متیل سایلیل کلراید.....	
۱ - ۶ - ۳ - سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف ناشده از موضع ۵ با استفاده از	۱۵
کاتالیزور اسیدی یدوتری متیل سیلان (Me ₃ SiI).....	
۱ - ۶ - ۴ - سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف ناشده از موضع ۵ از طریق فعال	۱۵
کردن گروه عاملی کربونیل با استفاده از اسیدهای لوئیس.....	
۱ - ۶ - ۵ - سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف ناشده از موضع ۵ با استفاده از	۱۶
امواج میکروویو.....	
۱ - ۶ - ۶ - سنتز ۴,۳ - دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون استخلاف ناشده از موضع ۵ تحت شرایط	۱۶
بدون حلال.....	

فصل دوم: کارهای تجربی

۱ - ۲ - ۱ - اطلاعات عمومی دستگاه‌ها.....	۱۹
۲ - ۲ - ۲ - ورقه‌های T.L.C.....	۱۹
۲ - ۳ - حلال‌ها، معرف‌ها و واکنش دهنده‌ها.....	۲۰
۲ - ۴ - تهیه بنزن - ۳,۱ - دی سولفون آمید.....	۲۰
۲ - ۵ - تهیه N, N', N', N' - تترا برمو - بنزن - ۳,۱ - دی سولفون آمید.....	۲۰
۲ - ۶ - تهیه N, N', N', N' - تترا کلرو - بنزن - ۳,۱ - دی سولفون آمید.....	۲۰
۲ - ۷ - هالوژن‌دار کردن موقعیت α در ترکیبات β - دی کربونیل در حضور معرف‌های TBBDA و TCBDA.....	۲۱
۲ - ۷ - ۱ - برم‌دار کردن موقعیت α در ۳,۱ - ایندان دیون با استفاده از معرف TBBDA (روش کار نمونه).....	۲۱
۲ - ۷ - ۲ - کلردار کردن موقعیت α در ترکیبات β - دی کربونیل در حضور کاتالیزور TCBDA.....	۲۱
۲ - ۸ - ۱ - فرمیل‌دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم در حضور کاتالیزور TBBDA.....	۲۲
۲ - ۸ - ۱ - فرمیل‌دار کردن آنیلین در حضور کاتالیزور TBBDA.....	۲۲
۲ - ۹ - تهیه پیریمیدین.....	۲۳
۲ - ۹ - ۱ - تهیه ۴,۳ - دی‌هیدرو - ۶,۴ - دی فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون در حضور کاتالیزور	۲۳
TBBDA (روش کار نمونه).....	

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳ - ۱ - واکنش‌های انجام شده:..... ۲۵
- ۳ - ۲ - هالوژن‌دار کردن موقعیت α در ترکیبات β - دی‌کربونیل با استفاده از معرف‌های TBBDA و TCBDA..... ۲۶
- ۳ - ۲ - ۱ - بررسی طیفی محصولات حاصل از هالوژن‌دار کردن موقعیت α در ترکیبات β - دی‌کربونیل..... ۲۷
- ۳ - ۲ - ۱ - ۱ - هالوژن‌دار کردن ۳،۱ - ایندان دی اون ۲۸
- ۳ - ۲ - ۱ - ۲ - هالوژن‌دار کردن ۴،۲ - پنتان دی اون ۲۹
- ۳ - ۲ - ۱ - ۳ - هالوژن‌دار کردن ۱ - فنیل بوتان - ۳،۱ - دی اون ۳۰
- ۳ - ۲ - ۱ - ۴ - هالوژن‌دار کردن ۳،۱ - دی فنیل پروپان - ۳،۱ - دی اون ۳۱
- ۳ - ۲ - ۱ - ۵ - هالوژن‌دار کردن دایمدون ۳۳
- ۳ - ۲ - ۱ - ۶ - برم‌دار کردن ۱ - (ایزوسیانومتیل سولفونیل) - ۴ - متیل بنزن..... ۳۴
- ۳ - ۲ - ۱ - ۷ - برم‌دار کردن اتیل ۳ - اکسوبوتانوئات ۳۵
- ۳ - ۲ - ۱ - ۸ - کلردار کردن اتیل بنزوئات ۳۶
- ۳ - ۳ - N - فرمیل‌دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم با استفاده از کاتالیزو N', N', N, N - تترا برم - بنزن - ۳،۱ -
 دی سولفون آمید..... ۳۸
- ۳ - ۳ - ۱ - بررسی طیفی محصولات حاصل از N - فرمیل‌دار کردن آمین‌های نوع اول و دوم..... ۳۹
- ۳ - ۳ - ۱ - ۱ - N - فرمیل‌دار کردن آنیلین ۳۹
- ۳ - ۳ - ۱ - ۲ - N - فرمیل‌دار کردن ۲ - آمینو - ۵ - کلرو بنزوفنون..... ۴۱
- ۳ - ۳ - ۱ - ۳ - N - فرمیل‌دار کردن پارا متیل آنیلین ۴۲
- ۳ - ۳ - ۱ - ۴ - N - فرمیل‌دار کردن پارا نیترو آنیلین..... ۴۳
- ۳ - ۳ - ۱ - ۵ - N - فرمیل‌دار کردن پارا متوکسی آنیلین ۴۴
- ۳ - ۳ - ۱ - ۶ - N - فرمیل‌دار کردن پارا کلرو آنیلین ۴۵
- ۳ - ۳ - ۱ - ۷ - N - فرمیل‌دار کردن بنزیل آمین ۴۶
- ۳ - ۳ - ۱ - ۸ - N - فرمیل‌دار کردن ۱ - نفتیل آمین ۴۷
- ۳ - ۳ - ۱ - ۹ - N - فرمیل‌دار کردن N - متیل آنیلین ۴۸
- ۳ - ۳ - ۱ - ۱۰ - N - فرمیل‌دار کردن دی بنزیل آمین ۴۹
- ۳ - ۳ - ۱ - ۱۱ - N - فرمیل‌دار کردن دی فنیل آمین ۵۰
- ۳ - ۳ - ۱ - ۱۲ - فرمیل‌دار کردن بنزیل الکل ۵۱

۵۲.....	۳-۳-۱-۱۳- فرمیل دار کردن ۴- کلرو بنزیل الکل.....
۵۳.....	۳-۳-۱-۱۴- فرمیل دار کردن ۴- نیترو بنزیل الکل.....
۵۴.....	۳-۳-۱-۱۵- فرمیل دار کردن ۲- فنیل اتانول.....
	۳-۴- سنتز ۶،۴- دی فنیل پیریمیدین - ۲- (H1) - اون با استفاده از کاتالیزور N',N',N,N - تترا برم - بنزن
۵۷.....	۳،۱- دی سولفون آمید.....
۵۸.....	۳-۴-۱- بررسی طیفی محصولات حاصل از سنتز ۶،۴- دی فنیل پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۵۹.....	۳-۴-۱-۱- سنتز ۶،۴- دی فنیل پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۰.....	۳-۴-۱-۲- سنتز ۶- (۴- کلروفنیل) - ۴- فنیل پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۱.....	۳-۴-۱-۳- سنتز ۶- (۴- برموفنیل) - ۴- فنیل پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۲.....	۳-۴-۱-۴- سنتز ۶،۴- بیس (۴- متوکسی فنیل) پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۳.....	۳-۴-۱-۵- سنتز ۶،۴- بیس (۴- متیل فنیل) پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۴.....	۳-۴-۱-۶- سنتز ۶- (۴- متوکسی فنیل) - ۴- فنیل پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۵.....	۳-۴-۱-۷- سنتز ۴- (۴- متوکسی فنیل) - ۶- (۴- نیترو فنیل) پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۶.....	۳-۴-۱-۸- سنتز ۴- (۴- متوکسی فنیل) - ۶- (۴- متیل فنیل) پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۶۷.....	۳-۴-۱-۹- سنتز ۶،۴- بیس (۴- کلرو فنیل) پیریمیدین - ۲- (H1) - اون.....
۷۰.....	۳-۵- بررسی نتایج به دست آمده:.....
۷۳.....	پیوست.....
۱۱۲.....	منابع.....

- جدول (۱-۳) بهینه سازی زمان و بازده سنتز α ، α - دی هالو β - دی کربونیل در حضور معرف‌های TBBDA و TCBDA ۲۷
- جدول (۲-۳) زمان و بازده هالوژن‌دار کردن ۳،۱ - ایندان دی اون در دمای اتاق ۲۸
- جدول (۳-۳) زمان و بازده هالوژن‌دار کردن ۴،۲ - پنتان دی اون در دمای اتاق ۲۹
- جدول (۴-۳) زمان و بازده هالوژن‌دار کردن ۱ - فنیل بوتان - ۳،۱ - دی اون در دمای اتاق ۳۰
- جدول (۵-۳) زمان و بازده هالوژن‌دار کردن ۳،۱ - دی فنیل پروپان - ۳،۱ - دی اون در دمای اتاق ۳۲
- جدول (۶-۳) زمان و بازده هالوژن‌دار کردن دایمدون در دمای اتاق ۳۳
- جدول (۷-۳) زمان و بازده - برم‌دار کردن ۱ - (ایزوسیانومتیل سولفونیل) - ۴ - متیل بنزن در دمای اتاق ۳۴
- جدول (۸-۳) زمان و بازده برم‌دار کردن اتیل ۳ - اکسوبوتانوات در دمای اتاق ۳۵
- جدول (۹-۳) زمان و بازده کلردار کردن اتیل بنزوات در دمای اتاق ۳۶
- جدول (۱۰-۳) زمان و بازده سنتز α ، α - دی هالو β - دی کربونیل در حضور معرف‌های TBBDA و TCBDA در دمای اتاق ۳۷
- جدول (۱۱-۳) بهینه سازی زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن آمین‌ها در حضور کاتالیزور TBBDA ۳۸
- جدول (۱۲-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن آنیلین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۰
- جدول (۱۳-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن ۲ - آمینو - ۵ - کلرو بنزوفنون در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۱
- جدول (۱۴-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن پارا متیل آنیلین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۲
- جدول (۱۵-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن پارا نیترو آنیلین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۳
- جدول (۱۶-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن پارا متوکسی آنیلین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۴
- جدول (۱۷-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن پارا کلرو آنیلین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۵
- جدول (۱۸-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن بنزیل آمین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۶
- جدول (۱۹-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن ۱ - نفتیل آمین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۷
- جدول (۲۰-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن N - متیل آنیلین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۸
- جدول (۲۱-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن دی بنزیل آمین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۴۹
- جدول (۲۲-۳) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن دی فنیل آمین در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA ۵۰

- جدول (۳-۲۳) زمان و بازده فرمیل‌دار کردن بنزیل الکل در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۵۱
- جدول (۳-۲۴) زمان و بازده فرمیل‌دار کردن ۴ - کلرو بنزیل الکل در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۵۲
- جدول (۳-۲۵) زمان و بازده فرمیل‌دار کردن ۴ - نیترو بنزیل الکل در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۵۳
- جدول (۳-۲۶) زمان و بازده فرمیل‌دار کردن ۲ - فنیل اتانول در دمای اتاق، بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۵۴
- جدول (۳-۲۷) زمان و بازده N - فرمیل‌دار کردن آمین‌ها و الکل‌ها در حضور کاتالیزور TBBDA و در دمای اتاق..... ۵۵
- جدول (۳-۲۸) بهینه سازی نسبت مولی واکنش دهنده‌ها، حلال، زمان و بازده سنتز مشتقات ۶،۴ - دی فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۵۸
- جدول (۳-۲۹) زمان و بازده سنتز ۶،۴ - دی فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۵۹
- جدول (۳-۳۰) زمان و بازده سنتز ۶ - (۴ - کلروفنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۰
- جدول (۳-۳۱) زمان و بازده سنتز ۶ - (۴ - برمو فنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۱
- جدول (۳-۳۲) زمان و بازده سنتز ۶،۴ - بیس (۴ - متوکسی فنیل) - پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون ، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۲
- جدول (۳-۳۳) مقایسه‌ی نتایج حاصل از آنالیز عنصری محصول..... ۶۳
- جدول (۳-۳۴) زمان و بازده سنتز ۶،۴ - بیس (۴ - متیل فنیل) - پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون ، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۳
- جدول (۳-۳۵) زمان و بازده سنتز ۶ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۴
- جدول (۳-۳۶) زمان و بازده سنتز ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - نیترو فنیل) - پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۵
- جدول (۳-۳۷) زمان و بازده سنتز ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - متیل فنیل) - پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۶
- جدول (۳-۳۸) زمان و بازده سنتز ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - متیل فنیل) - پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۷
- جدول (۳-۳۹) زمان و بازده سنتز مشتقات ۶،۴ - دی فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور TBBDA..... ۶۸
- جدول (۳-۴۰) مقایسه‌ی شرایط مختلف به کار رفته جهت سنتز α ، α - دی هالو β - دی کربونیل در حضور کاتالیزورهای متفاوت..... ۷۰

جدول (۳-۴۱) مقایسه‌ی شرایط مختلف به‌کار رفته جهت N - فرمیل‌دار کردن بنزیل آمین در حضور کاتالیزورهای متفاوت.....	۷۱
جدول (۳-۴۲) مقایسه‌ی شرایط مختلف به‌کار رفته جهت سنتز ۶،۴ - دی فنیل ۴،۳ دی هیدروپیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون، در حضور کاتالیزورهای متفاوت.....	۷۲

- طیف (۱) طیف IR ۲،۲ - دی برم ۳،۱ - ایندان دی اون ۷۴
- طیف (۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی برم ۳،۱ - ایندان دی اون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۷۴
- طیف (۳) طیف IR ۲،۲ - دی کلرو ۳،۱ - ایندان دی اون ۷۵
- طیف (۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی کلرو ۳،۱ - ایندان دی اون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۷۵
- طیف (۵) طیف IR ۳،۳ - دی برم ۴،۲ - پنتان دی اون ۷۶
- طیف (۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۳،۳ - دی برم ۴،۲ - پنتان دی اون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۷۶
- طیف (۷) طیف IR ۳،۳ - دی کلرو ۴،۲ - پنتان دی اون ۷۷
- طیف (۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۳،۳ - دی کلرو ۴،۲ - پنتان دی اون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۷۷
- طیف (۹) طیف IR ۲،۲ - دی برم ۱ - فنیل بوتان - ۳،۱ - دی اون ۷۸
- طیف (۱۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی برم ۱ - فنیل بوتان - ۳،۱ - دی اون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۷۸
- طیف (۱۱) طیف IR ۲،۲ - دی کلرو ۱ - فنیل بوتان - ۳،۱ - دی اون ۷۹
- طیف (۱۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی کلرو ۱ - فنیل بوتان - ۳،۱ - دی اون در حلال دی‌متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۷۹
- طیف (۱۳) طیف IR ۲،۲ - دی برم ۳،۱ - دی فنیل پروپان - ۳،۱ - دی اون ۸۰
- طیف (۱۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی برم ۳،۱ - دی فنیل پروپان - ۳،۱ - دی اون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۸۰
- طیف (۱۵) طیف IR ۲،۲ - دی کلرو ۳،۱ - دی فنیل پروپان - ۳،۱ - دی اون ۸۱
- طیف (۱۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی کلرو ۳،۱ - دی فنیل پروپان - ۳،۱ - دی اون در حلال دی‌متیل سولفوکساید
دوتریم‌دار ۸۱
- طیف (۱۷) طیف IR ۲،۲ - دی برم - ۵،۵ - دی‌متیل سیکلوهگزان - ۳،۱ - دی اون (دایمدون برم دار شده) ۸۲
- طیف (۱۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی برم - ۵،۵ - دی‌متیل سیکلوهگزان - ۳،۱ - دی اون (دایمدون برم دار شده) و
دایمدون اولیه در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۸۲
- طیف (۱۹) طیف IR ۲،۲ - دی کلرو - ۵،۵ - دی‌متیل سیکلوهگزان - ۳،۱ - دی اون (دایمدون کلردار شده) ۸۳
- طیف (۲۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۲ - دی کلرو - ۵،۵ - دی‌متیل سیکلوهگزان - ۳،۱ - دی اون (دایمدون کلردار شده)
در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۸۳
- طیف (۲۱) طیف IR ۱ - (ایزوسیانومتیل سولفونیل) - ۴ - متیل بنزن ۸۴
- طیف (۲۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۱ - (ایزوسیانومتیل سولفونیل) - ۴ - متیل بنزن در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۸۴
- طیف (۲۳) طیف IR اتیل ۲،۲ - دی برم - ۳ - اکسوبوتانوات ۸۵
- طیف (۲۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ اتیل ۲،۲ - دی برم - ۳ - اکسوبوتانوات در حلال کلروفرم دوتریم‌دار ۸۵
- طیف (۲۵) طیف IR ۱،۱ - دی کلرو اتیل بنزوات ۸۶
- طیف (۲۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۱،۱ - دی کلرو اتیل بنزوات و اتیل بنزوات اولیه در حلال دی‌متیل سولفوکساید
دوتریم‌دار ۸۶
- طیف (۲۷) طیف IR N - فنیل فرمامید ۸۷
- طیف (۲۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ N - فنیل فرمامید در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و آب دوتریم‌دار ۸۷
- طیف (۲۹) طیف IR N - (۲ - بنزویل - ۴ - کلروفنیل) فرمامید ۸۸

طیف (۳۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ - N (۲ - بنزوییل - ۴ - کلروفنیل) فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار و آب دوتریم‌دار.....	۸۸
طیف (۳۱) طیف IR پارا متیل N - فنیل فرمامید.....	۸۹
طیف (۳۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ پارا متیل N - فنیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۸۹
طیف (۳۳) طیف IR پارا نیترو N -فنیل فرمامید.....	۹۰
طیف (۳۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ پارا نیترو N - فنیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۰
طیف (۳۵) طیف IR پارا متوکسی N - فنیل فرمامید.....	۹۱
طیف (۳۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ پارا متوکسی N - فنیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۱
طیف (۳۷) طیف IR پارا کلرو N - فنیل فرمامید.....	۹۲
طیف (۳۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ پارا کلرو N - فنیل فرمامید و پارا کلرو آنیلین اولیه در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۲
طیف (۳۹) طیف IR N - بنزیل فرمامید.....	۹۳
طیف (۴۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ N - بنزیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۳
طیف (۴۱) طیف IR N - ۱ - نفتالن فرمامید.....	۹۴
طیف (۴۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ N - ۱ - نفتالن فرمامید در حلال کلروفرم دوتریم‌دار.....	۹۴
طیف (۴۳) طیف IR N - متیل N - فنیل فرمامید.....	۹۵
طیف (۴۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ N - متیل N - فنیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۵
طیف (۴۵) طیف IR N, N - دی بنزیل فرمامید.....	۹۶
طیف (۴۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ N, N - دی بنزیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۶
طیف (۴۷) طیف IR N, N - دی فنیل فرمامید.....	۹۷
طیف (۴۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ N, N - دی فنیل فرمامید در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۹۷
طیف (۴۹) طیف IR بنزیل فرمات.....	۹۸
طیف (۵۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ بنزیل فرمات در حلال کلروفرم دوتریم‌دار.....	۹۸
طیف (۵۱) طیف IR ۴ - کلروبنزیل فرمات.....	۹۹
طیف (۵۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۴ - کلروبنزیل فرمات در حلال کلروفرم دوتریم‌دار.....	۹۹
طیف (۵۳) طیف IR ۴ - نیترو بنزیل فرمات.....	۱۰۰
طیف (۵۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۴ - نیترو بنزیل فرمات در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۱۰۰
طیف (۵۵) طیف IR فنیل اتیل فرمات.....	۱۰۱
طیف (۵۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ فنیل اتیل فرمات در حلال کلروفرم دوتریم‌دار.....	۱۰۱
طیف (۵۷) طیف IR ۶،۴ - دی فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون.....	۱۰۲
طیف (۵۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۶،۴ - دی فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار.....	۱۰۲
طیف (۵۹) طیف IR ۶ - (۴ - کلروفنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون.....	۱۰۳
طیف (۶۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ ۶ - (۴ - کلروفنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H۱) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار و آب دوتریم‌دار.....	۱۰۳

- طیف (۶۱) طیف IR ۶ - (۴ - برمو فنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۰۴
- طیف (۶۲) طیف ¹H-NMR ۶ - (۴ - برمو فنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۰۴
- طیف (۶۳) طیف IR ۴,۶ - بیس (۴ - متوکسی فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۰۵
- طیف (۶۴) طیف ¹H-NMR ۴,۶ - بیس (۴ - متوکسی فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۰۵
- طیف (۶۵) طیف IR ۴,۶ - بیس (۴ - متیل فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۰۶
- طیف (۶۶) طیف ¹H-NMR ۴,۶ - بیس (۴ - متیل فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۰۶
- طیف (۶۷) طیف IR ۶ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۰۷
- طیف (۶۸) طیف ¹H-NMR - ۶ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۴ - فنیل پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۰۷
- طیف (۶۹) طیف IR ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - نیترو فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۰۸
- طیف (۷۰) طیف ¹H-NMR ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - نیترو فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۰۸
- طیف (۷۱) طیف IR ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - متیل فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۰۹
- طیف (۷۲) طیف ¹H-NMR ۴ - (۴ - متوکسی فنیل) - ۶ - (۴ - متیل فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۰۹
- طیف (۷۳) طیف IR ۴,۶ - بیس (۴ - کلرو فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون ۱۱۰
- طیف (۷۴) طیف ¹H-NMR ۴,۶ - بیس (۴ - کلرو فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۱۰
- طیف (۷۵) طیف ¹³C-NMR ۴,۶ - بیس (۴ - کلرو فنیل) پیریمیدین - ۲ - (H₁) - اون در حلال دی متیل سولفوکساید دوتریم‌دار ۱۱۱

مقدمه

هر سیستم حلقوی حاوی حداقل یک هترو اتم یعنی یک اتم غیر از کربن نوعاً نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد را می‌توان هتروسیکل قلمداد کرد. این تعریف کلی هم هتروسیکل‌های آروماتیک مثل پیریدین و هم غیر آروماتیک مثل پی‌پیریدین را دربرمی‌گیرد.

ترکیبات هتروسیکل بر حسب اندازه‌ی حلقه، نوع و تعداد اتم‌های هترو بسیار متنوع و متفاوت هستند. شیمی هتروسیکل‌های آروماتیک بخش عمده‌ای از شیمی آلی را شامل می‌شود به طوری که حدود ۵۵ درصد از مطالب منتشر شده در شیمی آلی مربوط به هتروسیکل‌ها است. ترکیبات دارای ساختار هتروسیکلی کاربرد وسیعی در صنایع بیوشیمی و پزشکی دارند. از این ترکیبات در کشاورزی برای ساخت علف‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها استفاده می‌کنند. مشتقات ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار مانند پیریمیدین و پورین در رشته‌های DNA و RNA به‌طور مستقیم در انتقال ژنتیکی از نسلی به نسل دیگر نقش دارند.

این ترکیب‌ها هم‌چنین کاربرد بسزایی در صنایع دارویی به‌عنوان داروی ضدزخم معده و درمان

بیماری‌های عفونی دارند [۱].

هسته‌های هتروسیکلی در ساختار آنزیم‌ها و کوآنزیم‌ها و در ساختار اجزای سلولی موجودات زنده یافت می‌شوند. اجزای موثر در فتوسنتز گیاهان و اجزای سازنده‌ی هموگلوبین در خون از ترکیبات هتروسیکل تشکیل شده‌اند. هم‌چنین هتروسیکل‌ها ترکیباتی ضروری برای توسعه‌ی علوم و تکنولوژی هستند و کاربردهای متنوعی در زمینه‌های الکترونیک به‌عنوان هدایت‌کننده‌های آلی، رنگ‌ها و نیز در ارتباطات و تکنولوژی هوافضا دارند. به‌عنوان مثال مواد آلی الکترواکتیو با ساختار هتروسیکلی در سیستم‌های الکترونیکی به‌عنوان رسانا، ابررسانا، باتری‌ها، ترانزیستورها، سنسورها و دیودهای نشر نور (LED) مورد استفاده قرار می‌گیرند که از مواد مهم هتروسیکل در این زمینه می‌توان به پلی‌پیرول و

پلی تیوفن اشاره نمود [۲].

فصل اول

مقدمه

و مروری بر تحقیقات انجام شده

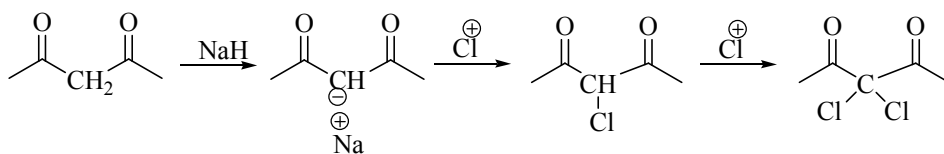
۱-۱ - هالوژن دار کردن موقعیت α در ترکیبات ۳،۱ - دی کربونیل

اخیراً ترکیبات α - هالو و α, α - دی هالو β - دی کربونیل به دلیل فعالیت بیولوژیکی و تبدیل‌های آلی به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳]. هالوژن دار کردن موقعیت α در ترکیبات ۳،۱ - دی کربونیل به‌عنوان یک تبدیل مهم است زیرا حدواسط α - هالوژن، ترکیب مهمی در سنتزهای آلی است، که به علت واکنش‌پذیری بالا، مستعد واکنش با تعداد زیادی از نوکلئوفیل‌ها بوده و محصولات مفید و متنوعی تولید می‌کند [۴]. روش‌های زیادی جهت هالوژن دار کردن ترکیبات ۳،۱ - دی کربونیل ذکر شده است. روش‌های تبدیل برای برم دار کردن شامل استفاده از معرف‌های متنوعی از جمله برم، برمیدمس و N - برموسوکسین امید است. معرف‌هایی نظیر سولفونیل کلراید، کلریدمس/NaH، تری فلیک کلراید/TEA، NaH/NCS و دی کلرویدوتولون جهت کلردار کردن ترکیبات ۳،۱ - دی کربونیل استفاده می‌شوند [۵].

۱-۲ - بررسی روش‌های مختلف جهت برم دار کردن ترکیبات β - دی کربونیل

۱-۲-۱ کلردار کردن ترکیبات کربونیل با استفاده از معرف پلیمری

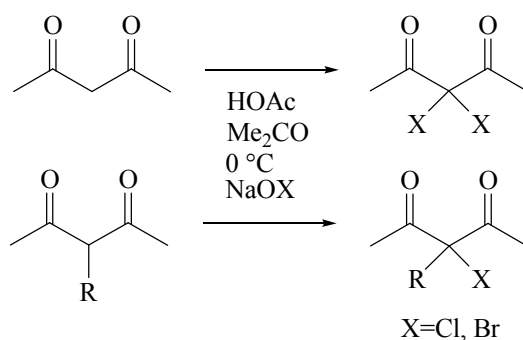
در سال ۲۰۰۳، خزایی و همکاران با استفاده از معرف پلی (۴-وینیل- N,N -دی کلرو بنزن سولفون آمید) و حلال THF، موقعیت α در ترکیبات β -کتواستر و β -کتون، را کلردار کردند. در مرحله‌ی اول این واکنش، در حضور NaH کربانیون تشکیل شده و در مرحله‌ی بعد کلر جانشین می‌شود. (شکل ۱-۱) [۶].



شکل (۱-۱)

۱-۲-۲ - هالوژن دار کردن ترکیبات β - دی کربونیل تحت شرایط اسیدی ملایم

از سدیم هیپوکلریت و سدیم هیپوبرمیت نیز جهت هالوژن دار کردن ترکیبات β - دی کربونیل تحت شرایط اسیدی ملایم در حلال استون: استیک اسید گلاسیال و در دمای صفر درجه استفاده شد. این کار در سال ۲۰۰۵ توسط وینرب^۱ و همکاران انجام شد (شکل ۲-۱) [۵].



شکل (۲-۱)

۱-۲-۳ - هالوژن دار کردن ۳،۱ - کتواسترها و کتون های حلقوی با کاتالیزور آمبرلیست-۱۵^۲

در سال ۲۰۰۵ مشرام^۳ و همکاران از N - برموسوکسین ایمید و کاتالیزور اسیدی جامد هتروژن آمبرلیست - ۱۵ جهت برم دار کردن موقعیت ۲ در ترکیبات ۳،۱ - کتواستر و کتون های حلقوی استفاده کردند (شکل ۳-۱) [۷].

۱-۲-۴ - هالوژن دار کردن ۳،۱ - کتواسترها و کتون های حلقوی در مایعات یونی

در ادامه ی آزمایش ها، این گروه در سال ۲۰۰۶ با استفاده از مایعات یونی و $[Bmin]PF_6$ و بدون استفاده از کاتالیزور همین نتایج را گزارش کردند (شکل ۳-۱) [۴].

۱. Weinreb

۲. Amberlyst-15

۳. Meshram