



دانشگاه بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

سنتز چند جزئی مشتقات بنزو [g] کرومن ها

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر حمید رضا شاطریان

استاد مشاور:

دکتر حسن منصورى ترشیزی

تحقیق و نگارش:

جواد فریده

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

مهر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز چند جزئی مشتقات بنزو [g] [کرومن ها قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو جواد فریده با راهنمایی استاد پایان نامه حمیدرضا شاطریان تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

نام و امضاء دانشجو

جواد فریده

این پایان نامه واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

تاریخ

امضاء

نام و نام خانوادگی

استاد راهنما:

استاد راهنما:

استاد مشاور:

داور ۱:

داور ۲:

نماینده تحصیلات تکمیلی:



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب، جواد فریده تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: جواد فریده

امضاء

سپاسگزاری

اَشْثَانٌ يَعْطَمُ السَّهْفُ فِي الدُّنْيَا الْبَغْيُ وَعِصْقُ الْوَالِدَيْنِ؛

. دو چیز را خداوند دنیا کیفر میدهد: تعدی و ناسپاسی پدر و مادر .

تقدیم به پدر و مادرم که با صبر و پشیمانی، همیشگی خود در تمامی دورانهای زندگی ام امید موفقیت را در

من زنده نگاه داشتند و تقدیم به برادران گرامیم و خواهر عزیزم که بدون یاری آنها اتمام این پایان

نامه امکان پذیر نبود و طی این دوران پشیمان من بودند.

نگارنده بر خود می داند که از زحمات بی دریغ، تلاش های بی وقفه و راهنمایی های ارزشمند استاد گرامی

جناب آقای دکتر حمیدرضا شاطریان که در راستای انجام این پروژه در طول یک سال گذشته همسر

و قدر دانی نماید.

بہنچین از جناب آقای دکتر ابرہیم ملاشاہی بسیار سپاسگذارم چرا کہ بدون راہنمائی ہای ایشان

تا مین این پایان نامہ بسیار مشکل می نمود.

و در پایان از دوستان عزیزم سید سمیع غاوی نژاد، مرتضی محمدی، اصغر حسینیان، حسین یار

احمدی، محمد انصاری مقدم، محمد نیک بین، وحید سرایی، حسین باوفا چرمی و دیگر عزیزانی کہ

نشان از قلم افتاد۔ اما یادشان بیچ گاہ از خاطر نخواہد رفت۔ بہ پاس راہنمائی ہاویاری ہایشان کہ

باعث شد بہترین و شیرین ترین بچہات زندگی ام در این دو سال رقم بخورد شکر می کنم

.. لذت بردن از زندگی آسان است

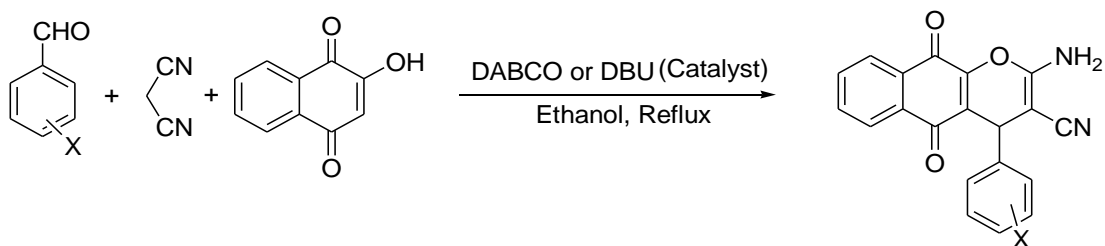
ولی ارزش واقعی دادن بہ آن مشکل است

Easy is to enjoy life every day.

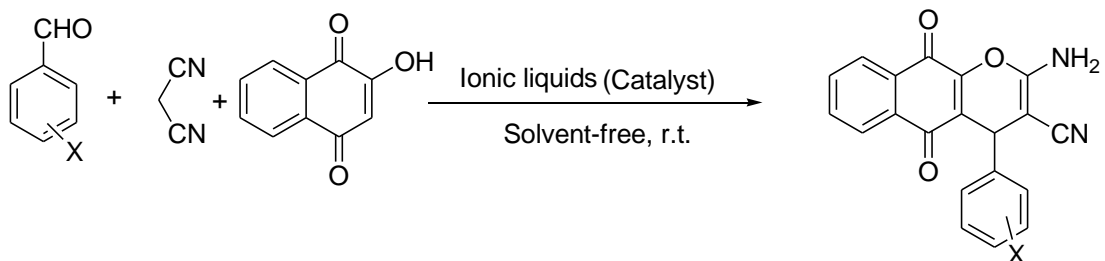
Difficult to give its real value...

چکیده:

یک روش سنتزی جدید برای تهیه مشتقات بنزو [g] کرومن ها با استفاده از واکنش سه جزیی مالونونیتریل، ۲-هیدروکسی نفتالن-۱و۴-دی اون و آلدهیدهای آروماتیک با استفاده از دو کاتالیست بازی DBU و DABCO تحت شرایط رفلاکس در حلال اتانول شرح داده می شود (شکل ۱). همچنین دو مایع یونی ضعیف بازی، ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات و ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات، تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط به عنوان دو کاتالیست در واکنش ارایه شده، استفاده گردید (شکل ۲).



شکل ۱



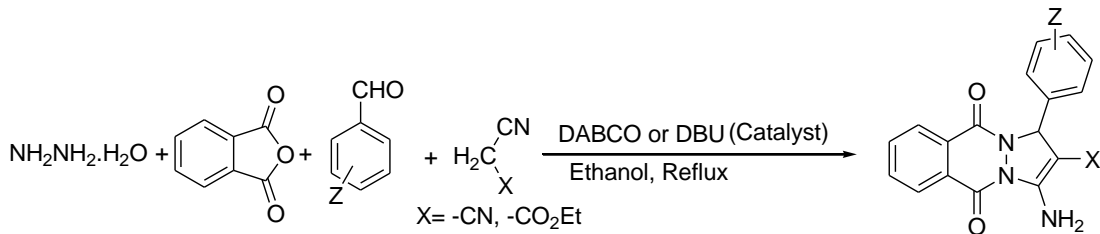
Ionic liquids: 2-hydroxyethylammonium acetate and 3-hydroxypropylammonium acetate

شکل ۲

کلمات کلیدی: بنزو [g] کرومن ها، DABCO، DBU، مایع یونی، مالونونیتریل، ۲-هیدروکسی

نفتالن-۱و۴-دی اون، آلدهیدهای آروماتیک، بدون حلال

۲) یک روش جدید، ساده، و موثر را برای سنتز یک مرحله ای مشتقات $H1$ -پیرازولو[1,2-b]فتالازین-۱۰-دی اون از طریق واکنش چهار جزیی تراکمی بین هیدرازین یک آبه، فتالیک انیدرید، مالونونیتریل یا اتیل سیانو استات و آلدهیدهای آروماتیک تحت شرایط رفلکس در اتانول در حضور DABCO و DBU بعنوان دو کاتالیست بازی برای اولین بار گزارش گردیده شد.



شکل ۳

کلمات کلیدی: $H1$ -پیرازولو[1,2-b]فتالازین-۱۰-دی اون، DABCO، DBU، فتالیک انیدرید،

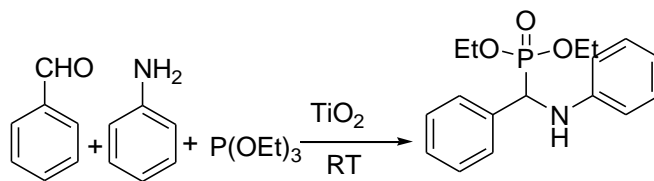
هیدرازین یک آبه، مالونونیتریل، اتیل سیانو استات، آلدهیدهای آروماتیک

۳) یک روش سه جزیی، یک مرحله ای آلفا-آمینوفسفونات ها از واکنش آلدهید، آنیلین و تری اتیل فسفیت

که از تیتانیوم دی اکسید بعنوان کاتالیست استفاده شده است. تیتانیوم دی اکسید کاتالیست عالی

برای سنتز آلفا آمینوفسفونات ها تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط نشان داده است. این

کاتالیست قابلیت بازافت خوبی را نشان داد



شکل ۴

کلمات کلیدی: آلفا آمینو فسفونات ها، تیتانیوم دی اکسید نانو، تری اتیل فسفیت، آلدهید، آنیلین، بدون حلال،

دمای محیط.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- واکنش‌های چند جزئی.....
۳	۲-۱- انواع واکنش‌های چند جزئی.....
۴	۳-۱- مکانیسم واکنش سنتز آمینه استریکر.....
۶	۴-۱- چند نمونه از کاربردهای واکنش‌های چند جزئی.....
۷	۵-۱- کروم‌ها.....
۸	۶-۱- مروری بر تاریخچه کروم‌ها.....
۸	استفاده صنعتی کروم‌ها.....
۹	۸-۱- تاریخچه واکنش سه جزئی دی هیدرو پیرانو کروم‌ها
۹	۹-۱- روشهای تهیه کروم‌ها.....
۱۰	۱-۹-۱- تهیه کروم‌ها با استفاده از کومارین و یک عامل آلی فلزی.....
۱۱	۲-۹-۱- تهیه کروم‌ها با استفاده از کرومانون‌ها.....
۱۱	۳-۹-۱- تهیه کروم‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای فلزی.....
۱۱	۱-۳-۹-۱- تهیه کروم‌ها با استفاده از ایندیم کلرید.....
۱۲	۲-۳-۹-۱- تهیه کروم‌ها با استفاده از کاتالیزگر آلومینا.....
۱۳	۱۰-۱- معرفی کاتالیست.....
۱۴	۱۱-۱- معرفی انواع کاربردهای کاتالیست DABCO در شیمی.....
۱۴	۱-۱-۱-۱- محافظت گرو‌های هیدروکسی.....
۱۴	۲-۱-۱-۱-۱- سایلبل کردن گرو‌های هیدروکسی.....
۱۵	۲-۱-۱-۱-۱- مهاجرت استال.....

۱۶	۱۱-۱-۱-۳- محافظت کربوهیدرات ها.....
۱۶	۱۱-۱-۲-۱- واکنش حلقه گشایی آذیردین ها با آمین ها یا تیول ها.....
۱۷	۱۱-۱-۳- سنتز ایزوسیاناتها.....
		۱۱-۲- در واکنش های که جهت محافظت زدایی از گرو ههای عاملی انجام می
۱۷	شوند.....
۱۷	۱۱-۲-۱- محافظت زدایی از بنزیلیک تری متیل سایلیل اثر ها.....
۱۷	۱۱-۲-۲- محافظت زدایی اکسایشی تترا هیدرو پیرانیل و سایلیل اثر ها.....
۱۸	۱۱-۲-۳- محافظت زدایی N-آلوک آمین ها.....
۱۸	۱۱-۳- در وکنش استری شدن.....
۱۸	۱۱-۳-۱- تهیه استر ها و انیدرید ها.....
۱۸	۱۱-۳-۲- تبدیل تترا هیدرو پیرانیل اثر ها به استات ها.....
۱۹	۱۱-۳-۳- تهیه کربوکسیلیک اسید انیدرید های متقارن.....
۱۹	۱۱-۴- DABCO در تشکیل پیوند های کربن- کربن.....
۱۹	۱۱-۴-۱- سنتز ایزوکسا زولین ها.....
۲۰	۱۱-۴-۲- واکنش نیترو آلدول آلفا کتو فسفوناتها.....
۲۰	۱۱-۴-۳- واکنش هک.....
۲۰	۱۱-۴-۴- افزایش آلدئید های آلفا وبتا غیر اشباع به نیترو استایرنها.....
۲۱	۱۱-۴-۵- تهیه سولفون آمیدها.....
۲۱	۱۱-۴-۶- کربونیل آلیله کردن متیل تری فلوئرو پیرووات.....
۲۱	۱۱-۴-۶- دی مر کردن کتون های آلفا و بتا غیر اشباعی ونیتریل ها.....
۲۱	۱-۱۲- معرفی کاتالیست DBU.....
۲۲	۱-۱۳- تاریخچه و تعریف مایعات یونی.....
۲۴	۱-۱۴- مایعات یونی به عنوان حلال.....
۲۵	۱-۱۵- مایعات یونی به عنوان کاتالیزور.....
۲۵	۱-۱۶- انواع واکنش هایی که مایعات یونی می توانند مشارکت داشته باشند.....

۲۵	واکنش‌های که با تشکیل پیوند کربن-کربن همراه اند.....
۲۵	۱-۱۶-۱- واکنش دیلز- آلدردر.....
۲۶	۱-۱۶-۲- واکنش بایلیز- هیلمن.....
۲۷	۱-۱۶-۳- واکنش‌های آلکیلاسیون.....
۲۷	۱-۱۶-۵- واکنش‌های تشکیل پیوندهای کربن-اکسیژن و کربن- نیتروژن.....
۲۹	۱-۱۶-۶- O - آسیلاسیون الکل‌ها و کربوهیدراتها.....
۲۹	۱-۱۷- مایعات یونی به عنوان واکنشگر.....
۳۰	۱-۱۷-۱- واکنشگرهای هالوژندار کردن.....
۳۲	فصل دوم: بخش تجربی
۳۳	۲-۱- مشخصات مواد و دستگاهها.....
	۲-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیست DABCO و DBU در واکنش تهیه مشتقات دی
۳۳	هیدروپیرانو[۳-۲-۱] کرومن ها.....
	۲-۳- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو[۳-۲-۱] کرومن ها تحت
۳۴	شرایط گرمایی و حلال در حضور کاتالیستهای DBU و DABCO.....
	۲-۴- روش تهیه مایعات یونی ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات و ۳-هیدروکسی پروپیل
۳۶	آمونیم استات.....
	۲-۵- بهینه سازی مقدار کاتالیست مایع یونی در واکنش تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو[۳-۲-۱]
۳۶	و [۲-۱-۲] کرومن ها.....
	۲-۶- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو[۳-۲-۱] کرومن ها در حضور
	کاتالیستهای مایعات یونی هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات و ۳-هیدروکسی پروپان آمونیوم
۳۷	استات.....
۳۹	۲-۷- اطلاعات طیفی مشتق‌های جدید.....
	۲-۷- بهینه سازی مقدار کاتالیست , DABCO و DBU در واکنش تهیه مشتقات ۱-H-
۴۱	پیرازولو[۱-b,۲] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون.....

- ۸-۲- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات ۱-H- پیرازولو [b-1, ۲] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی
 ۴۲ اون تحت شرایط گرمایی و حلال در حضور کاتالیستهای DBU و DABCO
- ۹-۲- اطلاعات طیفی مشتق های جدید.....
 ۴۷
- ۱۰-۲- بهینه سازی دمایی واکنش و مقدار مایع یونی در تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها
 ۵۵
- ۱۰-۲- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها^۱ در حضور مایع یونی ۲-
 ۵۶ هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق.....
- ۱۱-۲- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایعات یونی ۳-
 ۵۸ هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق.....
- ۱۲-۲- اطلاعات طیفی مشتق های جدید.....
 ۶۰
- ۱۳-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیست تیتانیوم دی اکسید در واکنش تهیه آلفا آمینوفوسفوناتها..
 ۶۲
- ۱۴-۲- روش کار عمومی برای تهیه آلفا آمینوفوسفوناتها با استفاده از نانو کاتالیست تیتانیوم
 ۶۲ دی اکسید تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط
- ۶۵ **فصل سوم: بخش نتیجه گیری**
- ۱-۳- بررسی واکنش تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [g-۲ و ۳] کرومن ها.....
 ۶۶
- ۲-۳- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [g-۳ و ۲] کرومن ها با
 استفاده از کاتالیست DBU و DABCO
 ۶۶
- ۳-۳- مقایسه نتایج بدست آمده در تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [g-۳ و ۲] کرومن ها در
 حضور کاتالیستهای DBU ، DABCO و مایعات یونی با دیگر کاتالیست های ذکر شده در
 مقالات علمی.....
 ۶۷
- ۴-۳- نتایج سنتز مایع یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات.....
 ۶۸
- ۵-۳- بررسی نتایج بدست آمده تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [g-۳ و ۲] کرومن ها در حضور
 مایعات یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات و ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت
 شرایط بدون حلال در دمای اتاق
 ۶۸
- ۶-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [g-۳ و ۲]

- ۶۹ کرومن ها با استفاده از کاتالیستهای مایع یونی.....
- ۷۰ ۶-۳- نتایج طیف های $^{13}\text{C NMR}$, $^1\text{H NMR}$, FT- IR ترکیبات جدید.....
- ۷-۳- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات مشتقات 1H-پیرازولو [b, 1- α] فتالازین-۵
- ۱۰- دیون با استفاده از کاتالیست DBU و DABCO ۷۳
- ۸-۳- مقایسه نتایج بدست آمده در تهیه مشتقات H1-پیرازولو [1,2-b] فتالازین-۵, ۱۰-دیون
- در حضور کاتالیست DBU و DABCO با دیگر کاتالیست های ذکر شده در مقالات علمی.. ۸۴
- ۹-۳- مکانیسم پیشنهادی تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۲-
- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط دمای اتاق و بدون حلال..... ۹۰
- ۱۰-۳- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات پیرازولوتتری آزولن ها در حضور مایع یونی ۳-
- هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات تحت شرایط دمای اتاق و بدون حلال..... ۹۱
- ۱۱-۳- بررسی نتایج بدست آمده تهیه مشتقات پیرازولوتتری آزولن ها در حضور مایعات
- یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات و ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط
- بدون حلال در دمای اتاق ۹۱
- ۱۲-۳- مزایای استفاده از مایعات یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات و ۲- هیدروکسی
- اتیل آمونیوم فرمات..... ۹۲
- ۱۳-۳- نتایج طیف های $^{13}\text{C NMR}$, $^1\text{H NMR}$, FT- IR ترکیبات جدید..... ۹۲
- ۱۳-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات آلفا آمینوفوسفوناتها با استفاده از نانو
- کاتالیست تیتانیوم دی اکسید تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط..... ۹۵
- ۱۴-۲- مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات آلفا آمینوفوسفوناتها ۹۶
- ۱۵-۳- بررسی نتایج بدست آمده از تهیه مشتقات α -آمینوفوسفونات تحت کاتالیست
- نانوتیتانیوم دی اکسید و بدون حلال و در دمای اتاق ۹۶
- ۱۶-۳- مقایسه دو کاتالیست DBU, DABCO که در این سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو[α -g]
- ۲ و ۳] کرومن ها استفاده شدند..... ۹۶
- ۱۷-۳- نتیجه گیری تحقیقات آینده..... ۹۶

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۱۴	جدول ۱-۱. مشخصات کاتالیست DABCO
۲۲	جدول ۱-۲. مشخصات کاتالیست DBU
	جدول ۱-۲. بهینه سازی مقدار کاتالیست DABCO و DBU در واکنش تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها از از بنزآلدئید ، هیدروکسی نفتالن-۱ و ۴-دی اون و مالونیتریل.....
۳۴
۳۵	جدول ۲-۲. مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها.....
	جدول ۲-۳. بهینه سازی مقدار کاتالیست مایع یونی در واکنش تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲ و ۳] کرومن ها.....
۳۷
۳۸	جدول ۲-۴. مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲ و ۳] کرومن ها.....
	جدول ۲-۵. بهینه سازی مقدار کاتالیست DABCO و DBU در واکنش تهیه مشتقات ۱- هیدروژن- پیرازولو [b, ۱- ۲] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون.....
۴۲
۴۳	جدول ۲-۶. مشتقات ۱-هیدروژن- پیرازولو [b, ۱- ۲] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون.
	جدول ۲-۷. بهینه سازی مقدار کاتالیست مصرفی و دما در تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها
۵۵	جدول ۲-۸. سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل
۵۶	آمونیم فرمات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق.....
	جدول ۲- ۹ : سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۳- هیدروکسی پروپیل
۵۹	آمونیم استات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق.....
	جدول (۲-۱۰): بهینه سازی مقدار کاتالیست تیتانیوم دی اکسید در واکنش تهیه آلفا
۶۲	آمینوفوسفوناتها
۶۳	جدول ۲-۱۱. مشتقات آلفا آمینوفوسفوناتها

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۲ شکل ۱-۱. واکنش استریکر.....
۴	شکل ۱-۲. مکانیسم واکنش سنتز اسید آمینه استریکر مرحله اول.....
۵	شکل ۱-۳. مکانیسم واکنش سنتز اسید آمینه استریکر مرحله دوم.....
۵	شکل ۱-۴. سنتز هانش.....
۶	شکل ۱-۵. واکنش بیگینلی.....
۶	شکل ۱-۶. واکنش جوالد.....
۶	شکل ۱-۷. سنتز ۱ و ۲ و ۴-تری آزول-۳-ان ها.....
۷	شکل ۱-۸. سنتز H1- پیرازولو [۱,۵-a] ایزوکوئینولین ها.....
۷	شکل ۱-۹. سنتز کرومن ها.....
۸	شکل ۱-۱۰. نمونه هایی از کرومن ها.....
۹	شکل ۱-۱۱. مشتق های کرومن.....
۱۰	شکل ۱-۱۲. سنتز وینر.....
۱۱	شکل ۱-۱۳. تهیه کرومن ها با استفاده از کومارین و یک عامل آلی فلزی.....
۱۱	شکل ۱-۱۴. تهیه کرومن ها با استفاده از کرومانون ها.....
۱۱	شکل ۱-۱۵. تهیه کرومن ها با استفاده از ایندیم کلرید.....
۱۲	شکل (۱-۱۶). تهیه دی هیدروپیرانو کرومن ها.....
۱۲	شکل ۱-۱۷. تهیه کرومن ها با استفاده از کاتالیز گر آلومینا.....
۱۳	شکل ۱-۱۸. ساختار DABCO.....
۱۳	شکل ۱-۱۹. کاربرد DABCO.....
۱۵	شکل ۱-۲۰. سایلیله کردن گرو ههای هیدروکسیل.....

- شکل ۱-۲۱. واکنش امیل فیشر اولین..... ۱۵
- شکل ۱-۲۲. محافظت گروه هیدروکسیل آلدو هگزوپیرانوزیدها..... ۱۶
- شکل ۱-۲۳. واکنش حلقه گشایی آذیریدین ها با آمینها یا تاییول ها..... ۱۶
- شکل ۱-۲۴. سنتز ایزو سیاناتها..... ۱۷
- شکل ۱-۲۵. محافظت زدایی از بنزیلیک تری متیل سایللیل اترها..... ۱۷
- شکل ۱-۲۶. محافظت زدایی اکسایشی تترا هیدرو پیرانیل و سایللیل اترها..... ۱۸
- شکل ۱-۲۷. محافظت زدایی ان -آلوک آمین ها..... ۱۸
- شکل ۱-۲۸. تهیه استرها و انیدریدها..... ۱۸
- شکل ۱-۲۹. تبدیل تترا هیدرو پیرانیل اترها به استات ها..... ۱۹
- شکل ۱-۳۰. تهیه کربوکسیلیک اسید انیدرید های متقارن..... ۱۹
- شکل (۱-۳۱). سنتز ایزوکسا زولین ها..... ۱۹
- شکل ۱-۳۲. واکنش نیترو آلدول آلفا کتو فسفوناتها..... ۲۰
- شکل ۱-۳۳. واکنش هک ۲۰
- شکل ۱-۳۴. افزایش آدهید های آلفاوبتا غیر اشباع به نیترو استایرن ها..... ۲۱
- شکل ۱-۳۵. تهیه سولفون آمیدها..... ۲۱
- شکل ۱-۳۶. کربونیل آلیله کردن متیل تری فلوئرو پیرووات..... ۲۱
- شکل ۱-۳۷. دی مر کردن کتون های آلفا و بتا غیر اشباعی و نیتریل ها..... ۲۱
- شکل ۱-۳۸. ساختار DBU ۲۲
- شکل ۱-۳۹. کاتیون ها و آنیون های موجود در مایعات یونی..... ۲۳
- شکل ۱-۴۰. واکنش دیلز - آلدردر..... ۲۴
- شکل ۱-۴۱. واکنش بایلیز - هیلمن..... ۲۷
- شکل ۱-۴۲. واکنش های آلکیلاسیون..... ۲۸
- شکل ۱-۴۳. واکنش سنتز آریل اترها از آریل هالیدها و فنول ها..... ۲۸
- شکل ۱-۴۴. واکنش تتراهیدرو پیرانیل دار کردن و فوران دار کردن الکل ها..... ۲۹
- شکل ۱-۴۵. افزایش مزدوج آمین های آلیفاتیک، به ترکیبات α - و β غیر اشباع..... ۲۹

- شکل ۱-۴۶. واکنش هیدروآمیناسیون..... ۳۰
- شکل ۱-۴۷. واکنش هالوزنه کردن..... ۳۱
- شکل ۴۸. واکنش دجیراسی و اسپولز..... ۳۲
- شکل ۱-۲. واکنش تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها..... ۳۴
- شکل (۲-۲): تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها در حضور کاتالیستهای مایعات یونی..... ۳۹
- شکل ۲-۳، ۲-۴، ۲-۵، ۲-۶، ۲-۷. مشتق های جدید دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها..... ۴۰
- شکل ۲-۸. واکنش تهیه مشتقات H-۱-پیرازولو [b-۲] و فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون..... ۴۲
- شکل ۲-۹ تا ۲-۲۲. مشتقات H-۱-پیرازولو [b-۲] و فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون..... ۴۹
- شکل (۲-۲۳): تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها حضور مایعات یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات..... ۵۷
- شکل ۲-۲۴. تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها حضور مایع یونی ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات..... ۵۹
- شکل ۲-۲۷، ۲-۲۸، ۲-۲۹. مشتقات پیرازولو تری آزولن ها..... ۶۱
- شکل ۲-۲۵. واکنش تهیه آلفا آمینوفوسفوناتها..... ۶۳
- شکل ۳-۱. مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها با استفاده از کاتالیست DBU و DABCO..... ۶۷
- شکل ۳-۲. سنتز مایع یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات..... ۶۹
- شکل ۳-۳. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [3-g و ۲] کرومن ها با استفاده از کاتالیستهای مایع یونی..... ۷۰
- شکل ۳-۴. مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات مشتقات H-۱-پیرازولو [b 1,2] - فتالازین - ۵، ۱۰- دیون با استفاده از کاتالیست DBU و DABCO..... ۷۵
- شکل ۳-۵. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات..... ۹۲

فصل اول

مقدمه

۱-۱- واکنش‌های چند جزئی^۱:

یک واکنش چند جزئی فرآیندی است که سه یا بیش از سه جزء واکنشگر اولیه با همدیگر در یک ظرف واکنش داده و محصول نهائی را که نماینگر حضور اکثر اتمهای مواد اولیه در ساختار محصول می‌باشد، را تولید می‌کند. با این روش میتوان ترکیبات زیادی را سنتز کرد که دارای خواص بیولوژیکی بوده و بصورت طبیعی وجود ندارند و یا در طبیعت به مقدار کمی یافت میشوند یک واکنش چند جزئی، فرآیندی است که در طی آن، به طور همزمان سه یا تعداد بیشتری از مواد واکنشگر اولیه، در یک ظرف واکنش با یکدیگر مخلوط شده و تولید محصول نهایی را می نمایند که ساختار مولکولی هر کدام از مواد اولیه واکنشگر در ساختار مولکولی محصول قابل مشاهده است. واکنشهای چند جزئی فرآیندهایی همگرا می باشند. همگرایی در این نوع از واکنشها بدین معنی است که با شروع از چندین ماده اولیه و انجام مراحل مختلف از واکنشهای متوالی، منجر به یک یا چند محصول خاص میشود. واکنش های چند جزئی در سال ۱۸۵۰ بوسیله استرکر^۲ کشف شد. مسلماً مهمترین معیار برای کارایی و قابلیت اجرای یک فرآیند این است که تا حد امکان تعداد مراحل سنتز و مراحل خالص سازی واکنش ها به حداقل برسد. در این نوع واکنشها ، مولکول ها و ساختارهای پیچیده مفید و با ارزش به صورت بسیار سریع، کارآمد، مؤثر و با صرف زمان کم بدون اینکه جداسازی هر گونه حدواسطی انجام گیرد، سنتز می شوند. بنابراین با کاهش دادن تعداد مراحل سنتزی نسبت به روش های سنتی، دارای سرعت و بازده بیشتری خواهند بود. این دستیابی این امکان را نیز به ما می دهد که از جداسازی حدواسط ها تغییر شرایط یا افزودن هر واکنشگری به طور اضافی و زاید پرهیز نماییم، میزان ضایعات و هدررفت فرآورده ها و تولیدات را به حداقل رسانیم و در مصرف انرژی، زمان و ماده اولیه (هزینه) برای دستیابی به حداکثر بازده فرآورده های سنتزی (فرآورده ای که شامل خصوصیات همه واکنشگرهای به کار رفته می باشد) صرفه جویی نمائیم. در نتیجه با کاهش دادن بار آلودگی، در راستای فرآیند های دوستدار محیط زیست عمل کرده ایم که نقطه عطفی در تحقیقات دهه های اخیر در مراکز علمی و صنعت به طور فزاینده ای از شیمی سبز به حساب می آید [۱].

۱-۲- انواع واکنش‌های چند جزئی:

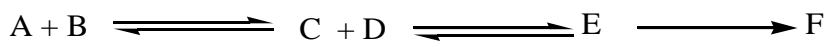
1-Multi-component Reactions

² Strecker

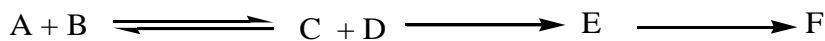
(۱) واکنشهایی که در آنها مواد اولیه، مواد واسطه و محصولات در تعادل می‌باشند، بعنوان واکنش‌های چند جزئی نوع اول طبقه بندی می‌شوند. در این نوع واکنشها، در بیشتر حالات محصولات در مخلوطی از مواد واسطه و اولیه به وجود می‌آیند، که جداسازی آنها مشکل است.



(۲) واکنشهایی که در آنها مواد اولیه با مواد واسطه در تعادل بوده ولی واکنش نهایی آنها برگشت‌ناپذیر است، بعنوان واکنش‌های چند جزئی نوع دوم طبقه بندی می‌شوند.

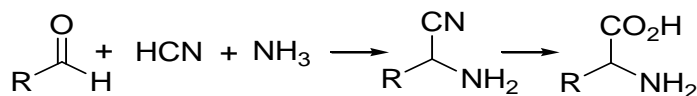


(۳) . واکنشهایی که تمام مراحل آنها برگشت‌ناپذیر است، واکنش‌های چند جزئی نوع سوم هستند. اکثر واکنشهای بیوشیمیایی از این طبقه‌اند.



چند نمونه از واکنش‌های چند جزئی که تاکنون کشف شده اند :

اولین گزارش در زمینه توسعه واکنش‌های چند جزئی در سال ۱۸۵۰ توسط استریکر ارائه شده است. که در آن از واکنش آلدهید، HCN و NH_3 بصورت تک ظرفی^۱ منجر به تشکیل آلفا-آمینونیتрил^۲ می‌شود، که پس از هیدرولیز اسید آمینه را ایجاد می‌کند (شکل ۱-۱) [۲].



شکل (۱-۱): واکنش استریکر

۳-۱- مکانیسم واکنش سنتز اسید آمینه استریکر:

ابتدا آلدهید ۱ مورد حمله نوکلئوفیلی آمونیاک قرار گرفته و همی آمینال^۳ (۳) را ایجاد می‌کند. این حدواسط یک پروتون گرفته و با از دست دادن مولکول آب، محصول را تولید می‌نماید (شکل ۱-۲).

¹ One-pot

² α -aminonitrile

³ hemiaminal