



دانشگاه مازندران - دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

## موضوع:

واکنش جفت شدن وینیل هالید با هاسته دوست های نیتروژنی در مجاورت کاتالیز کرمس و باز



استاد راهنما:

دکتر رحمان حسین زاده

دکتر محمود تاجبخش

استاد مشاور:

دکتر مریم مهاجرانی

نام دانشجو:

حسن هدایت زاده میرکلانی

پاس بی حد و حصر، یکتا پروردگار را سزا است که بادهایت و عنایت ربوبی، دعای این بنده را شنید و به استجابش غریق منت ساخت و به این توفیق موفق داشت.

اکنون در آستانه راهی نوبه پاس نعمت بی حد پروردگار بر خود لازم می دانم پاسکزار تمام عزیزانی باشم که در برابر سختی ها و ناملایمات روزگار یاریم نمودند.

مراتب پاس قلبی و صمیمانه خود را از استاد بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر رحمان حسین زاده دارم که همواره مشوق و پشتیبانی مطمئن برایم بوده و سخت کوشی، دقت، استقامت و پایداری و وجدان کاری را به من آموختند و آموخته های خود را در این پروژه مدیون ایشان، هستم.

با پاس از جناب آقای دکتر محمود تاجبخش که با نکته سنجی فراوان مراد انجام این پروژه یاری رساند.

از اساتد مشاورم سرکار خانم دکتر مریم مہاجرانی کہ در طول این دورہ کجک شایانی نمودند تشکر می کنم.

بہ چنین از اساتید محو جناب آقایان دکتر حشمت اللہ علی نژاد و دکتر یعقوب صرانی کہ زحمت مطالعہ و داوری پایان نامہ اینجانب را بہ عمدہ گرفتند و نیز از نمایندہ محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر عباس اسلامی تشکر و قدردانی می نمایم.

بہ چنین لازم می دانم از بہکاری صمیمانہ دوستانم در آزمایشگاہ شیمی آلی، مسئولین و کارکنان محترم دانشگاہ شیمی بہ ویژه مسئولین محترم کتابخانہ، انبار مواد شیمیایی و سایر قسمتہای آموزشی و اداری دانشگاہ مازندران کہ زحمات زیادہی برای اینجانب متحمل شدہ اند کمال تشکر و قدردانی نمایم.

حسن ہدایت زادہ میرکلانی

شہر یور ۸۹

تقدیم به:

پدر و مادر عزیز و مهربانم که دعای خیرشان بدرقه راهم بوده است.

و خواهرم که همواره امیدوار من زنده می نمود.

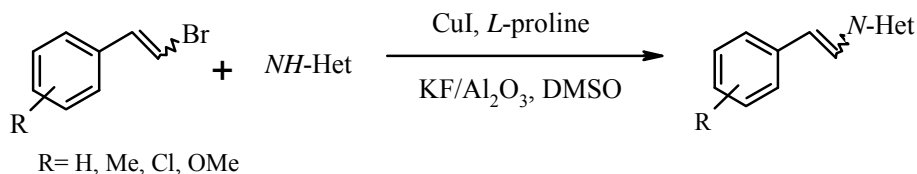
و

همسر عزیزم که همواره دخت ترین لحظات زندگی پشتیبان من بود.

## چکیده

پیوند کربن-نیتروژن در بسیاری از ترکیبات مهم بیولوژیکی، دارویی و صنعتی دیده می شود. با وجود پیشرفت های چشمگیر که در زمینه تشکیل این پیوند حاصل گردیده است، هنوز محدودیت های بسیاری وجود دارد. یکی از روشهای مناسب، استفاده از فلزات واسطه به همراه یک لیگاند به عنوان سیستم کاتالیزگری در مجاورت یک باز برای سرعت بخشیدن به واکنش است. آمینو اسیدها می توانند به عنوان لیگاندها استفاده شوند زیرا آمینو اسیدها ترکیباتی بسیار ارزان و ایمن برای استفاده در این واکنش ها می باشند. همچنین به راحتی می توان آنها را بعد از انجام واکنش جداسازی نمود، پسماندهای آنها برای محیط زیست بی ضرر و همچنین تنوع آمینو اسیدها بسیار زیاد می باشد. ما در این پروژه، بر آن شدیم تا از مس یدید به عنوان یک کاتالیزگر پایدار در مجاورت آمینو اسیدها به عنوان لیگاند و  $KF/Al_2O_3$  به عنوان باز استفاده نماییم. برای بدست آوردن شرایط بهینه، واکنش بتا-برمو استایرن با ایندول در حلال های مختلف و در مجاورت مقادیر مختلفی از  $KF/Al_2O_3$ ، لیگاند، مس یدید و دماهای مختلف انجام شد.

در مرحله بعد واکنش جفت شدن تعدادی از  $NH$ -هتروسیکل ها و بتا-برمو استایرن ها در شرایط بهینه (۲۰ مول درصد) مس یدید به عنوان کاتالیزگر،  $L$ -پرولین (۲۰ مول درصد) به عنوان لیگاند و  $KF/Al_2O_3$  (۵ میلی مول) به عنوان باز در حلال  $DMSO$  انجام شد. راندمان واکنش در اکثر موارد بسیار خوب بوده و همه محصولات مربوطه با طیف های  $NMR$  و نقاط ذوب و مقایسه با نمونه های مرجع شناسایی شده اند.



واژه های کلیدی:  $N$ -وینیل دار کردن، کاتالیزگرهای فلزات واسطه، هتروسیکل های نیتروژن دار، بتا-برمو استایرن، مس یدید،  $KF/Al_2O_3$ ،  $L$ -پرولین.

## فهرست مطالب

### فصل اول

۱	.....مقدمه و تئوری.....	
۲	.....روش های معمول در تهیه $N$ -وینیل هتروسیکل ها.....	۱-۱
۲	.....هیدروهالوژن زدایی ۱،۲-دی برم آلکان ها.....	۱-۱-۱
۳	..... $NH$ -هتروسیکل دار شدن آلیل برمیدها.....	۲-۱-۱
۳	.....افزایش $NH$ -هتروسیکل ها به ترکیبات استیلنی.....	۳-۱-۱
۴	..... $N$ -وینیل دار شدن با استفاده از روش ویتیگ.....	۴-۱-۱
۴	.....تهیه $C$ - و $N$ -وینیل ایندول های استخلاف دار تحت شرایط مایکروبیو.....	۵-۱-۱
	تشکیل پیوند کربن (وینیل) با هتروسیکل های نیتروژن دار با استفاده از واکنش های جفت شدن.....	۲-۱
۵	.....	
۶	.....تشکیل پیوند کربن (وینیل) با هتروسیکل های نیتروژنی با استفاده از کاتالیزگر پالادیوم.....	۱-۲-۱
۷	.....سنتر $N$ -وینیل پیرول ها و ایندول ها در مجاورت کاتالیزگر پالادیوم.....	۱-۱-۲-۱
۸	.....وینیل دار کردن آزولها و فنوتیازین ها در مجاورت کاتالیزگر پالادیوم.....	۲-۱-۲-۱
۹	.....تشکیل پیوند کربن (وینیل) با هتروسیکل های نیتروژنی در مجاورت کاتالیزگر مس.....	۲-۲-۱
۱۰	.....تهیه $N$ -وینیل ایمیدازول ها با استفاده از سیستم کاتالیزگری مس و بتا-کتو استر.....	۱-۲-۲-۱
	واکنش وینیل برمیدها و ایمیدازول ها در مایعات یونی با استفاده از کاتالیزگر مس و در مجاورت لیگاند $L$ -پرولین.....	۲-۲-۲-۱
۱۱	.....	
	واکنش جفت شدن آزولها با وینیل برمیدها در مجاورت کاتالیزگر مس و لیگاند دی آمینی.....	۲-۲-۲-۱
۱۲	.....	
	جفت شدن وینیل هالیدها با $NH$ -هتروسیکل ها در مجاورت کاتالیزگر مس و لیگاند پیریدیل بنزایمیدازول.....	۴-۲-۲-۱
۱۳	.....	
	واکنش جفت شدن وینیل برمیدها و $NH$ -هتروسیکل ها در مجاورت کاتالیزگر مس یدید و بدون لیگاند.....	۵-۲-۲-۱
۱۴	.....	
۱۵	.....واکنش وینیل دار کردن ایمیدزول ها با نانو ذرات اکسید مس و در غیاب لیگاند.....	۶-۲-۲-۱
	واکنش جفت شدن وینیل برمیدها و کلریدها با ایمیدازول ها در غیاب لیگاند و در مجاورت کاتالیزگر آهن.....	۳-۱
۱۶	.....	
۱۶	.....استفاده از واکنشگر $KF/Al_2O_3$ در واکنش های آلی.....	۴-۱
۱۸	.....واکنش افزایش مایکل در مجاورت $KF/Al_2O_3$ .....	۱-۴-۱
۱۹	.....واکنش آریل فلئوئوریدها و فنول ها با استفاده از $KF/Al_2O_3$ و تحت تابش مایکروبیو.....	۲-۴-۱
۲۰	.....واکنش های جفت شدن تشکیل پیوند کربن-کربن در مجاورت باز $KF/Al_2O_3$ .....	۳-۴-۱
۲۱	.....واکنش های جفت شدن تشکیل پیوند کربن-نیتروژن در مجاورت باز $KF/Al_2O_3$ .....	۴-۴-۱

۲۲	واکنش های جفت شدن تشکیل پیوند کربن-اکسیژن در مجاورت باز $KF/Al_2O_3$ .....	۵-۴-۱
۲۳	هدف تحقیق.....	۵-۱
<b>فصل دوم</b>		
۲۵	<b>بخش تجربی</b> .....	
۲۵	اطلاعات عمومی.....	۱-۲
۲۶	تهیه مواد اولیه.....	۲-۲
۲۶	تهیه $KF/Al_2O_3$ ۳۰٪ وزنی- وزنی.....	۱-۲-۲
۲۶	روش کلی تهیه بتا-برمو استایرن و مشتقات آن.....	۲-۲-۲
۲۷	تهیه بتا-برمو استایرن.....	۱-۲-۲-۲
۲۷	تهیه بتا-برمو-۴-متیل استایرن.....	۲-۲-۲-۲
۲۸	تهیه بتا-برمو-۴-متوکسی استایرن.....	۳-۲-۲-۲
۲۸	تهیه بتا-برمو-۴-کلرو استایرن.....	۴-۲-۲-۲
۲۹	واکنش $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل ها.....	۳-۲
۲۹	بهینه سازی واکنش $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل ها.....	۱-۳-۲
۳۰	انتخاب حلال مناسب.....	۱-۱-۳-۲
۳۱	انتخاب لیگاند مناسب.....	۲-۱-۳-۲
۳۲	انتخاب دمای مناسب.....	۳-۱-۳-۲
۳۲	تعیین درصد مولی مناسب لیگاند و کاتالیزگر.....	۴-۱-۳-۲
۳۲	انتخاب نسبت مولی مناسب واکنش دهنده ها.....	۵-۱-۳-۲
۳۳	روش کلی برای $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل ها.....	۶-۱-۳-۲
۳۴	تهیه ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایندول.....	۱-۶-۱-۳-۲
۳۴	تهیه ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول.....	۲-۶-۱-۳-۲
۳۵	تهیه ۱-استایریل-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول.....	۳-۶-۱-۳-۲
۳۶	تهیه ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرول.....	۴-۶-۱-۳-۲
۳۷	تهیه ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرازول.....	۵-۶-۱-۳-۲
۳۷	تهیه ۱-استایریل-۱-هیدروژن-کربازول.....	۶-۶-۱-۳-۲
۳۸	تهیه ۱-۴-متیل استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول.....	۷-۶-۱-۳-۲
۳۹	تهیه ۱-۴-متیل استایریل-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول.....	۸-۶-۱-۳-۲
۴۰	تهیه ۱-۴-متیل استایریل-۱-هیدروژن-ایندول.....	۹-۶-۱-۳-۲
۴۱	تهیه ۱-۴-متوکسی استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول.....	۱۰-۶-۱-۳-۲
۴۱	تهیه ۱-۴-متوکسی استایریل-۱-هیدروژن-پیرول.....	۱۱-۶-۱-۳-۲
۴۲	تهیه ۱-۴-متوکسی استایریل-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول.....	۱۲-۶-۱-۳-۲
۴۳	تهیه ۱-۴-کلرو استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول.....	۱۳-۶-۱-۳-۲
۴۴	تهیه ۱-۴-کلرو استایریل-۱-هیدروژن-کربازول.....	۱۴-۶-۱-۳-۲



تهپه ۱- (۴- کلرو استایریل)- ۱- هیدروژن- بنزایمیدازول ..... ۱۵-۶-۱-۳-۲ ۴۵

## فصل سوم

۴۶ ..... بحث و نتیجه گیری

۴۹ ..... مکانیسم واکنش جفت شدن در مجاورت کاتالیزگر مس ۱-۳

۲-۳ سعي در بدست آوردن شرایط بهینه جهت تشکیل پیوند کربن(وینیل) با هتروسیکل های نیتروژن

۵۱ ..... دار.....

۵۲ ..... انتخاب حلال مناسب..... ۱-۲-۳

۵۳ ..... انتخاب لیگاند مناسب ..... ۲-۲-۳

۵۴ ..... انتخاب دمای مناسب..... ۳-۲-۳

۴-۲-۳ بهینه کردن نسبت مولی و بررسی نقش لیگاند و کاتالیزگر در واکنش جفت

۵۵ ..... شدن.....

۵۷ ..... انتخاب نسبت مولی مناسب واکنش دهنده ها..... ۵-۲-۳

۵۷ ..... تهپه  $N$ -وینیل هتروسیکل ها با استفاده از شرایط بهینه..... ۳-۳

۵۸ ..... تهپه ۱- استایریل- ۱- هیدروژن- ایندول..... ۱-۳-۳

۵۹ ..... تهپه ۱- استایریل- ۱- هیدروژن- ایمیدازول..... ۲-۳-۲

۶۰ ..... تهپه ۱- استایریل- ۱- هیدروژن- بنزایمیدازول..... ۳-۳-۳

۶۱ ..... تهپه ۱- استایریل- ۱- هیدروژن- پیرول..... ۴-۳-۳

۶۲ ..... تهپه ۱- استایریل- ۱- هیدروژن- پیرازول..... ۵-۳-۳

۶۳ ..... تهپه ۱- استایریل- ۱- هیدروژن- کربازول..... ۶-۳-۳

۶۴ ..... تهپه ۱- (۴- متیل استایریل)- ۱- هیدروژن- ایمیدازول..... ۷-۳-۳

۶۵ ..... تهپه ۱- (۴- متیل استایریل)- ۱- هیدروژن- بنزایمیدازول..... ۸-۳-۳

۶۶ ..... تهپه ۱- (۴- متیل استایریل)- ۱- هیدروژن- ایندول..... ۹-۳-۳

۶۷ ..... تهپه ۱- (۴- متوکسی استایریل)- ۱- هیدروژن- ایمیدازول..... ۱۰-۳-۳

۶۸ ..... تهپه ۱- (۴- متوکسی استایریل)- ۱- هیدروژن- پیرول..... ۱۱-۳-۳

۶۹ ..... تهپه ۱- (۴- متوکسی استایریل)- ۱- هیدروژن- بنزایمیدازول..... ۱۲-۳-۳

۷۰ ..... تهپه ۱- (۴- کلرو استایریل)- ۱- هیدروژن- ایمیدازول..... ۱۳-۳-۳

۷۱ ..... تهپه ۱- (۴- کلرو استایریل)- ۱- هیدروژن- کربازول..... ۱۴-۳-۳

۷۲ ..... تهپه ۱- (۴- کلرو استایریل)- ۱- هیدروژن- بنزایمیدازول..... ۱۵-۳-۲

۷۳ ..... نتیجه گیری کلی..... ۴-۳

۷۴ ..... پیشنهادات برای کارهای آینده..... ۵-۳

۷۵ ..... طیف ها.....

۱۳۰ ..... مراجع.....

### فهرست شماها

۳	روش آلکیل دار شدن $NH$ -هتروسیکل ها با استفاده از ۱،۲-دی برم آلکان ها.....	شمای ۱-۱
۳	استفاده از آلیل برمیدها در تهیه آلکنیل آزول ها.....	شمای ۲-۱
۳	افزایش ترکیبات $NH$ -هتروسیکل ها به ترکیبات استیلنی.....	شمای ۳-۱
۴	تهیه $N$ -وینیل هتروسیکل ها با استفاده از روش ویتیگ.....	شمای ۴-۱
۵	تهیه $C$ - و $N$ -وینیل ایندول ها تحت شرایط مایکروبو.....	شمای ۵-۱
۶	تشکیل پیوند کربن (وینیل) با هتروسیکل های نیتروژن دار با استفاده از واکنش جفت شدن در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف.....	شمای ۶-۱
۷	$N$ -وینیل دار کردن پیرو و ایندول و مشتقات آن ها در مجاورت کاتالیزگر پالادیوم.....	شمای ۷-۱
۸	واکنش جفت شدن وینیل برمیدها با آزول ها.....	شمای ۸-۱
۹	تشکیل پیوند کربن (وینیل)-نیتروژن با استفاده از کاتالیزگر مس.....	شمای ۹-۱
۱۰	واکنش بین (E)-بتا-برمو استایرن با ایمیدازول در مجاورت کاتالیزگر مس یدید/اتیل ۲-اکسو سیکلو هگزان کربوکسیلات.....	شمای ۱۰-۱
۱۱	واکنش جفت شدن ایمیدازول ها و بنزایمیدازول ها در مجاورت کاتالیزگر اکسید مس و لیگاند بتا-کتو استر.....	شمای ۱۱-۱
۱۲	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن با ایمیدازول در مجاورت $L/CuI$ -پرولین در ILS.....	شمای ۱۲-۱
۱۳	واکنش جفت شدن ایندول با $\alpha$ -برمو استایرن در مجاورت کاتالیزگر مس یدید.....	شمای ۱۳-۱
۱۴	واکنش جفت شدن وینیل برمیدها با $NH$ -هتروسیکل ها در مجاورت سیستم کاتالیزگری $CuI/Ligand/Cs_2CO_3/DMF$ .....	شمای ۱۴-۱
۱۵	واکنش $N$ -وینیل دار کردن ایمیدازول ها با (E)-بتا-برمو استایرن در مجاورت کاتالیزگر مس یدید و در غیاب لیگاند.....	شمای ۱۵-۱
۱۶	واکنش جفت شدن ترانس-بتا-یدو استایرن با ایمیدازول در مجاورت کاتالیزگر نانو ذرات اکسید مس.....	شمای ۱۶-۱
۱۷	$N$ -وینیل دار کردن ایمیدازول ها با وینیل برمیدها کاتالیز شده با آهن.....	شمای ۱۷-۱
۱۸	تشکیل یون هیدروکسید از واکنش آلومینا با $KF$ .....	شمای ۱۸-۱
۱۹	افزایش مایکل در مجاورت $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۱۹-۱
۱۹	واکنش افزایش مایکل نیترومتان در مجاورت $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲۰-۱
۱۹	$O$ -آریل دار شدن فنول کاتالیز شده با $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲۱-۱
۲۰	واکنش جفت شدن آریل هالید و آلکین های انتهایی با استفاده از کاتالیزگر مس در مجاورت باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲۲-۱

۲۱	واکنش $N$ -آریل دار کردن دی آزولها در مجاورت کاتالیزگر مس و باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۱-۲۳
۲۲	$N$ -آریل دار کردن آمیدها و فنیل اوره را در مجاورت کاتالیزگر مس (I) و باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۱-۲۴
۲۵-۱	آریل دار کردن الکل ها و فنول ها با آریل یدیدها در مجاورت کاتالیزگر مس و باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۱-۲۵
۲۲	تهیه دی آریل اترها در مجاورت کاتالیزگر مس و باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۱-۲۶
۳۰	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و ایندول در مجاورت کاتالیزگر مس و باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲-۱
۴۹	چرخه کاتالیزگری ۱ مس در واکنش های جفت شدن.....	شمای ۳-۱
۵۰	چرخه کاتالیزگری ۲ مس در واکنش های جفت شدن.....	شمای ۳-۲
۵۲	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و ایندول در مجاورت کاتالیزگر مس و باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۳-۳
۵۳	ساختار لیگاندهای استفاده شده برای $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل ها.....	شمای ۳-۴
۵۸	واکنش جفت شدن وینیل هالیدها و $NH$ -هتروسیکل ها با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۵
۵۸	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و ایندول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۶
۵۹	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و ایمیدازول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۷
۶۰	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و بنزایمیدازول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۸
۶۱	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و پیرول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۹
۶۲	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و پیرازول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۰
۶۳	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن و کربازول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۱
۶۴	واکنش جفت شدن ۴-متیل بتا-برمو استایرن و ایمیدازول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۲
۶۵	واکنش جفت شدن ۴-متیل بتا-برمو استایرن و بنزایمیدازول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۳
۶۶	واکنش جفت شدن ۴-متیل بتا-برمو استایرن و ایندول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۴
۶۷	واکنش جفت شدن ۴-متوکسی بتا-برمو استایرن و ایمیدازول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۵
۶۸	واکنش جفت شدن ۴-متوکسی بتا-برمو استایرن و پیرول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۶
۶۹	واکنش جفت شدن ۴-متوکسی بتا-برمو استایرن و بنزایمیدازول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۷
۷۰	واکنش جفت شدن ۴-کلرو بتا-برمو استایرن و ایمیدازول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۸
۷۱	واکنش جفت شدن ۴-کلرو بتا-برمو استایرن و کربازول تحت شرایط بهینه.....	شمای ۳-۱۹
۷۲	واکنش جفت شدن ۴-کلرو بتا-برمو استایرن و بنزایمیدازول با استفاده از شرایط بهینه.....	شمای ۳-۲۰

## فهرست جدول ها

۵۲	انتخاب حلال مناسب برای $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل ها.....	جدول ۱-۳
۵۴	بهینه کردن لیگاند مناسب برای $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل ها.....	جدول ۲-۳
۵۴	بهینه سازی دما برای $N$ -وینیل دار کردن $NH$ -هتروسیکل.....	جدول ۳-۳
۵۴	بهینه کردن نسبت مولی لیگاند و کاتالیزگر.....	جدول ۴-۳
۵۵	بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها در حلال دی متیل سولفو کسید.....	جدول ۵-۳

### فهرست طیف ها

۷۵	طیف ۱ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۷۶	طیف ۲ طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۷۸	طیف ۳ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-متیل استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۷۹	طیف ۳ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-متیل استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۰	طیف ۴ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-متیل استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۱	طیف ۵ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-متوکسی استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۲	طیف ۵ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-متوکسی استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۳	طیف ۶ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-متوکسی استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۴	طیف ۷ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-کلرو استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۵	طیف ۷ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-کلرو استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۶	طیف ۸ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب بتا-برمو-۴-کلرو استایرن ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۷	طیف ۹ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایندول ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۸	طیف ۹ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایندول ( $\text{CDCl}_3$ )
۸۹	طیف ۱۰ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایندول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۰	طیف ۱۱ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۱	طیف ۱۱ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۲	طیف ۱۲ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-ایمیدازول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۳	طیف ۱۳ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۴	طیف ۱۳ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۵	طیف ۱۴ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۶	طیف ۱۵ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۷	طیف ۱۵ الف طیف گسترده ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۸	طیف ۱۶ طیف ۱۰۰ MHz $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرول ( $\text{CDCl}_3$ )
۹۹	طیف ۱۷ طیف ۴۰۰ MHz $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرازول ( $\text{CDCl}_3$ )

طیف ۱۷ الف	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۰
طیف ۱۸	طیف $^{13}\text{C NMR}$ 100 MHz ترکیب ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-پیرازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۱
طیف ۱۹	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-کربازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۲
طیف ۱۹ الف	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-کربازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۳
طیف ۲۰	طیف $^{13}\text{C NMR}$ 100 MHz ترکیب ۱-استایریل-۱-هیدروژن-کربازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۴
طیف ۲۱	طیف $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۵
طیف ۲۱ الف	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۶
طیف ۲۲	طیف $^{13}\text{C NMR}$ 100 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۷
طیف ۲۳	طیف $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۷
طیف ۲۳ الف	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۸
طیف ۲۴	طیف $^{13}\text{C NMR}$ 100 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۰۹
طیف ۲۵	طیف $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-ایندول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۱۰
طیف ۲۵ الف	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-ایندول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۱۱
طیف ۲۶	طیف $^{13}\text{C NMR}$ 100 MHz ترکیب ۱-(۴-متیل استایریل)-۱-هیدروژن-ایندول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۱۲
طیف ۲۷	طیف $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۱۳
طیف ۲۷ الف	طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ 400 MHz ترکیب ۱-(۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۱۴
طیف ۲۸	طیف $^{13}\text{C NMR}$ 100 MHz ترکیب ۱-(۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	۱۱۵

۱۱۶	طیف $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-پیرول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۲۹
۱۱۷	طیف گسترده $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-پیرول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۲۹ الف
۱۱۸	طیف $^{13}\text{C}$ NMR 100 MHz ترکیب ۱- (۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-پیرول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۰
۱۱۹	طیف $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۱
۱۲۰	طیف گسترده $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۱ الف
۱۲۱	طیف $^{13}\text{C}$ NMR 100 MHz ترکیب ۱- (۴-متوکسی استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۲
۱۲۲	طیف $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۳
۱۲۳	طیف گسترده $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۳ الف
۱۲۴	طیف $^{13}\text{C}$ NMR 100 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-ایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۴
۱۲۵	طیف $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-کربازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۵
۱۲۶	طیف گسترده $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-کربازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۵ الف
۱۲۷	طیف $^{13}\text{C}$ NMR 100 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-کربازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۶
۱۲۸	طیف $^1\text{H}$ NMR 400 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۷
۱۲۹	طیف $^{13}\text{C}$ NMR 100 MHz ترکیب ۱- (۴-کلرو استایریل)-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول .....( $\text{CDCl}_3$ )	طیف ۳۸

## لیست علائم و اختصارات

۱،۱-بیس (دی فنیل فسفینو) فروسن	DPPF
دی بنزلیدن استون	dba
۲-دی کلروهگزیل فسفینو-۲'،۴'،۶'-تری ایزوپروپیل بای فنیل	XPhos
<i>N,N</i> -دی متیل فرامید	DMF
<i>N</i> -متیل پیریلیدون	NMP
دی متیل سولفوکسید	DMSO
مایعات یونی	ILs
بوتیل متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات	[bmim][BF <sub>4</sub> ]
تترابوتیل آمونیوم فلورید	TBAF
تتراهیدروفوران	THF
متیل اتیل کتون	MEK
آلومینای بی شکل	ALPO
رزونانس مغناطیسی هسته ای	NMR
کروماتوگرافی لایه نازک	TLC
<i>N,N'</i> -دی متیل اتیلن دی آمین	<i>N,N'</i> -DMEDA
نقطه ذوب	M.P
تریفلات	OTf
توسیلات	OTs
<i>NH</i> -هتروسیکل	<i>NH</i> -Het
تری فلورواستات	TFA



## فهرست شماها

۳	روش آلکیل دار شدن $NH$ -هتروسیکل ها با استفاده از ۲،۱-دی برم آلکان ها.....	شمای ۱-۱
۳	استفاده از آلیل برمیدها در تهیه آلکنیل آزول ها.....	شمای ۲-۱
۳	افزایش ترکیبات $NH$ -هتروسیکل ها به ترکیبات استیلنی.....	شمای ۳-۱
۴	تهیه $N$ -وینیل هتروسیکل ها با استفاده از روش ویتینگ.....	شمای ۴-۱
۵	تهیه $C$ - و $N$ -وینیل ایندول ها تحت شرایط مایکروویو.....	شمای ۵-۱
۶	تشکیل پیوند کربن (وینیل) با هتروسیکل های نیتروژن دار با استفاده از واکنش جفت شدن در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف.....	شمای ۶-۱
۷	$N$ -وینیل دار کردن پیرول و ایندول و مشتقات آن ها در مجاورت کاتالیزگر پالادیوم.....	شمای ۷-۱
۸	واکنش جفت شدن وینیل برمیدها با آزول ها.....	شمای ۸-۱
۹	تشکیل پیوند کربن (وینیل)-نیتروژن با استفاده از کاتالیزگر مس.....	شمای ۹-۱
۱۰	واکنش بین (E)-بتا-برمو استایرن با ایمیدازول در مجاورت کاتالیزگر مس یدید/اتیل ۲-اکسو سیکلو هگزان کربوکسیلات.....	شمای ۱۰-۱
۱۱	واکنش جفت شدن ایمیدازول ها و بنزایمیدازول ها در مجاورت کاتالیزگر اکسید مس و لیگاند بتا-کتو استر.....	شمای ۱۱-۱
۱۲	واکنش جفت شدن بتا-برمو استایرن با ایمیدازول در مجاورت $L/CuI$ -پرولین در ILS.....	شمای ۱۲-۱
۱۳	واکنش جفت شدن ایندول با $\alpha$ -برمو استایرن در مجاورت کاتالیزگر مس یدید.....	شمای ۱۳-۱
۱۴	واکنش جفت شدن وینیل برمیدها با $NH$ -هتروسیکل ها در مجاورت سیستم کاتالیزگری $CuI/Ligand/Cs_2CO_3/DMF$ .....	شمای ۱۴-۱
۱۵	واکنش $N$ -وینیل دار کردن ایمیدازول ها با (E)-بتا-برمو استایرن در مجاورت کاتالیزگر مس یدید و در غیاب لیگاند.....	شمای ۱۵-۱
۱۶	واکنش جفت شدن ترانس-بتا-یدو استایرن با ایمیدازول در مجاورت کاتالیزگر نانو ذرات اکسید مس.....	شمای ۱۶-۱
۱۷	$N$ -وینیل دار کردن ایمیدازول ها با وینیل برمیدها کاتالیز شده با آهن.....	شمای ۱۷-۱
۱۸	تشکیل یون هیدروکسید از واکنش آلومینا با $KF$ .....	شمای ۱۸-۱
۱۹	افزایش مایکل در مجاورت $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۱۹-۱
۱۹	واکنش افزایش مایکل نیترومتان در مجاورت $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲۰-۱
۱۹	$O$ -آریل دار شدن فنول کاتالیز شده با $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲۱-۱
۲۰	واکنش جفت شدن آریل هالید و آلکین های انتهایی با استفاده از کاتالیزگر مس در مجاورت باز $KF/Al_2O_3$ .....	شمای ۲۲-۱

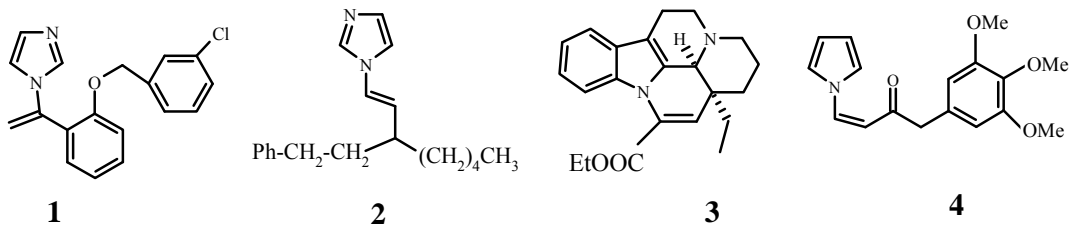
## فصل اول

### مقدمه و تئوری

برای تهیه بسیاری از ترکیباتی که دارای اهمیت زیستی هستند و یا ترکیباتی که مورد استفاده در صنایع رنگسازی و کشاورزی و دارویی و آرایشی و غیره می باشند، نیاز به تشکیل پیوند کربن (وینیل)-کربن یا کربن (وینیل)-هترواتم از جمله کربن (وینیل)-گوگرد، کربن (وینیل)-نیترژن، کربن (وینیل)-اکسیژن، کربن (وینیل)-فسفر می باشد. برای مثال، به ترکیباتی که دارای این پیوندها هستند می توان به کروکونازول<sup>۱</sup> به عنوان ضد قارچ، میدازوگرل<sup>۲</sup> به عنوان ضد انعقاد خون، واینپوستین<sup>۳</sup> به عنوان گشاد کننده عروق مغزی و رولتامید<sup>۴</sup> به عنوان خواب آور اشاره نمود [۱].

---

1-Croconazole  
2-Midazolam  
3-Vinpocetine  
4-Roletamide



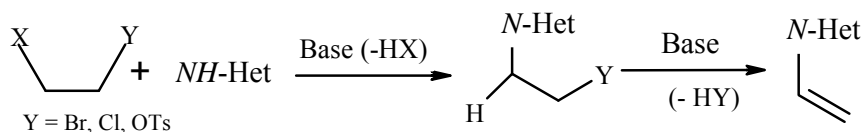
ترکیبات 1-N-آلکنیل آزولها در واقع بلوکهای ساختاری مهمی هستند که برای سنتز ترکیبات آلی، پلیمری مورد استفاده قرار می گیرند و می توان آنها را در سنتز ترکیبات طبیعی، صنعتی و مولکولهای فعال بیولوژیکی بکار برد. همچنین 1-آلکنیل بنزو تری آزولها به طور قابل توجهی در انتقالات فتوشیمیایی و حرارتی مورد استفاده قرار می گیرند. ترکیبات 1-N-آلکنیل هتروسیکل ها به عنوان منومر در تهیه پلیمرها استفاده فراوان دارند. برای مثال می توان از پلی 1-وینیل ایمیدازول و پلی 1-وینیل-1,2,4-تری آزولها که در تهیه رنگهای پلیمری، کاتالیزورها، ضد قارچها، و رزین های تعویض یون استفاده می شوند، نام برد. همچنین ترکیباتی مانند پلی 1-وینیل-ایندول دارای خاصیت انکساری خوبی می باشد که به خاطر اهمیت این ترکیبات، نیاز به توسعه روش های ملایم و کارا برای سنتز این ترکیبات وجود دارد [۲-۴].

### 1-1- روش های معمول در تهیه N-وینیل هتروسیکل ها

روش های معمول و سنتی در تشکیل پیوند کربن(وینیل) با هتروسیکل های نیتروژن دار در بسیاری از موارد نیازمند واکنش های چند مرحله ای و شرایط سخت واکنش می باشند. برای مثال، دمای بالای واکنش، باز قوی و ... می باشد. در ادامه به چند روش معمول می پردازیم.

#### 1-1-1- هیدروهالوژن زدایی ۲۰۱- دی برموا آلکان ها

در این روش آلکیل دار شدن هتروسیکل ها با استفاده از ۲۰۱- دی برمواتان و ترکیبات وابسته به آن با هیدروهالوژن زدایی از ترکیبی نظیر ۲-هالواتیل آزول در مجاورت باز تشکیل می گردد [۵] (شماي ۱-۱).



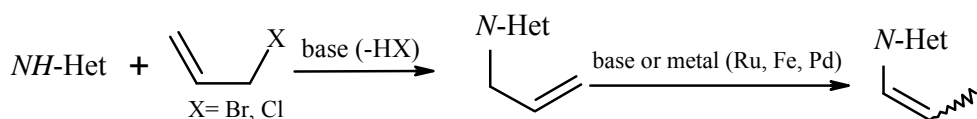
شمای ۱-۱- روش آلکیل دار شدن *NH*-هتروسیکل ها با استفاده از ۲۰۱- دی برم آلکان ها

### ۱-۱-۲- *NH*-هتروسیکل دار شدن آلیل برمیدها

روش معمول دیگر برای تشکیل پیوند کربن (وینیل) با *NH*-هتروسیکل ها، می توان با استفاده از آلیل

برمیدها در مجاورت یک باز و ایزومردار کردن با استفاده از کاتالیزگرهای انتقال فلز، بازده مطلوبی از

مشتقات آن را بدست آورد [۶] (شمای ۱-۲).



شمای ۱-۲: استفاده از آلیل برمیدها در تهیه آلکنیل آزول ها

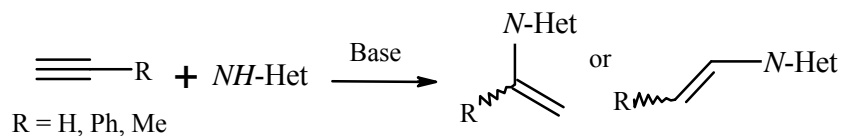
### ۱-۱-۳- افزایش *NH*-هتروسیکل ها به ترکیبات استیلنی

در این روش برای تهیه ترکیبات *N*-وینیل هتروسیکل ها، افزایش ترکیبات هتروسیکلی (آزول ها و دی

آزول ها) به ترکیبات استیلنی در مجاورت یک باز قوی که نیازمند شرایط سخت می باشد استفاده شد.

شرایط سخت واکنش از معایب این روش ها می باشد، شامل دمای بالاتر از ۱۲۵°C و فشار که عموماً منجر

به تهیه محصولات با بازده پائین می شود [۷] (شمای ۱-۳).



شمای ۱-۳: افزایش ترکیبات *NH*-هتروسیکل ها به ترکیبات استیلنی