



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی

**عنوان:**

واکنش ترکیبات فعال استیلنی با آریل گلی اکسال ها در  
مجاورت تری فنیل فسفین

**استاد راهنما:**

جناب آقای دکتر محمد بیات

**استاد مشاور:**

جناب آقای دکتر ابوالفضل علیائی

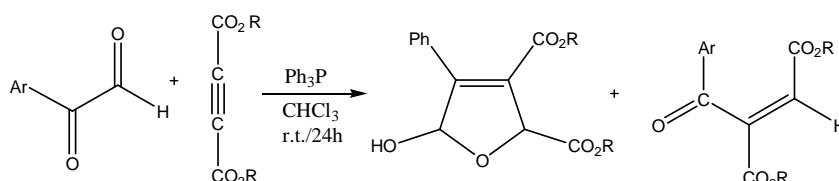
**نگارش:**

فتانه به افتاده

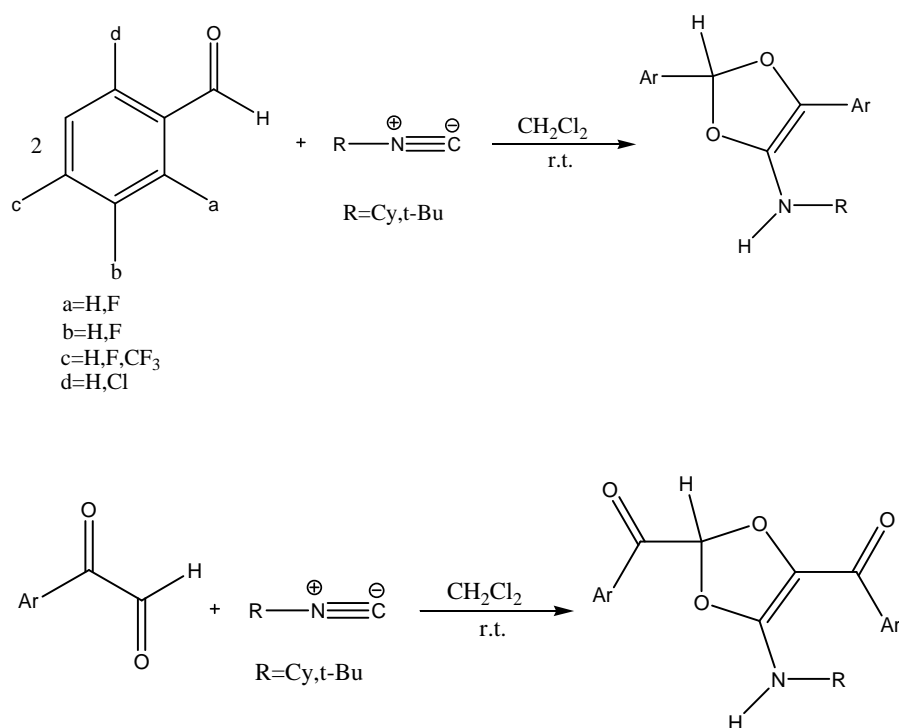
بهمن ۱۳۹۰

## چکیده:

\* واکنش آریل گلی اکسال ها وتری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (DAAD)<sup>1</sup> با نسبت استوکیومتری ۱:۱:۱ در دمای اتاق در کلروفرم بعد از ۲۴ ساعت منجر به سنتز دو ترکیب زیر می شود که به وسیله ستون کروماتوگرافی جداسازی و خالص سازی گردید.

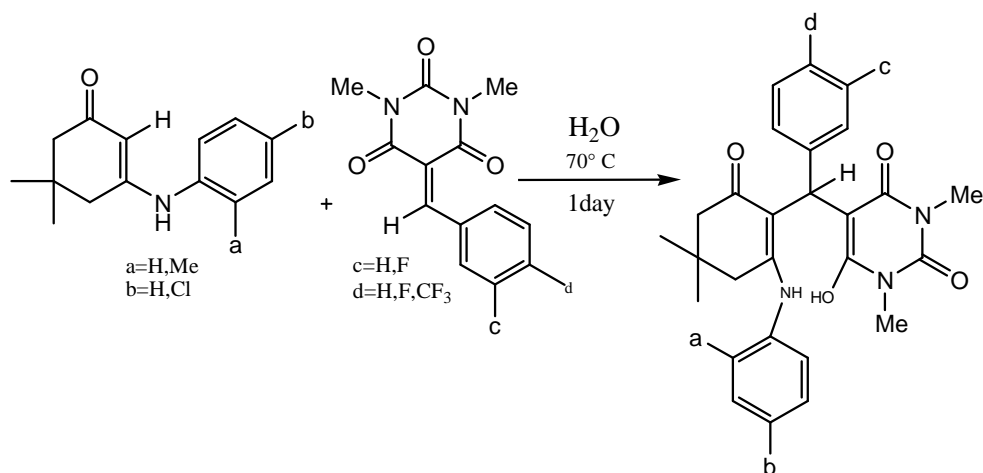


\* در یک واکنش تک ظرفی و با استفاده از واکنش ایزوسیانیدها با آلدهیدهای آروماتیک یا آریل گلی اکسال با نسبت مولی ۲:۱ ساختارهای هتروسیکل ۱,۳-دی اکسول را که تاکنون گزارش نشده است، سنتز شدند. از مزایای آن، انجام واکنش در دمای اتاق، عدم نیاز به کاتالیزور، بازده بالای واکنش و خالص سازی راحت آن بدون نیاز به کروماتوگرافی ستونی است:

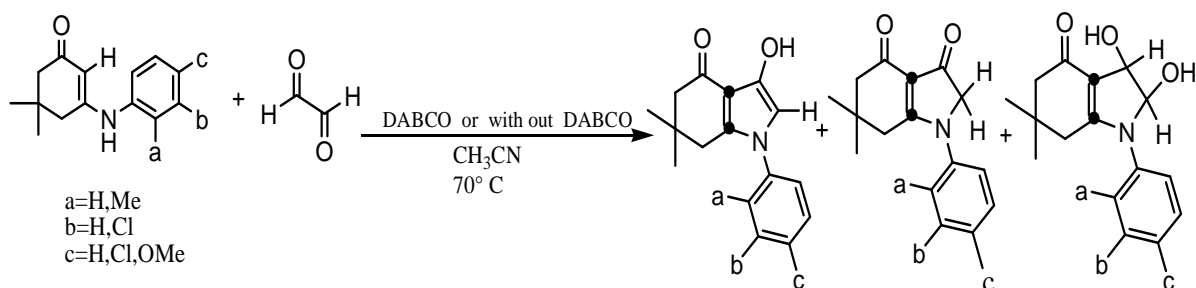


<sup>1</sup> DiAlkylAcethyleneDicarboxylate

\* در ادامه تحقیقات انجام شده بر روی تراکم نوناگل و کاربرد آن در سنتز ترکیبات آلی، یک روش ساده برای متراکم کردن انامین ها با محصول نوناگل در محیط آبی برای بدست آوردن مشتقات پیریمیدین ها با بازده بالا ارائه شد.

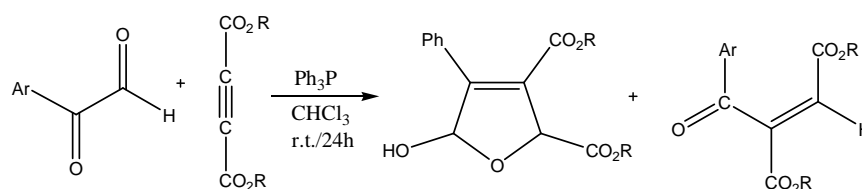


\* به دلیل اهمیت ایندول ها در ساخت ترکیبات دارویی روشی نوین جهت ساخت مشتقات این مواد ارائه شد. از واکنش انامین ها با گلی اکسال در حضور و یا عدم حضور کاتالیزور دابکو مشتقات ایندول بدست می آید.

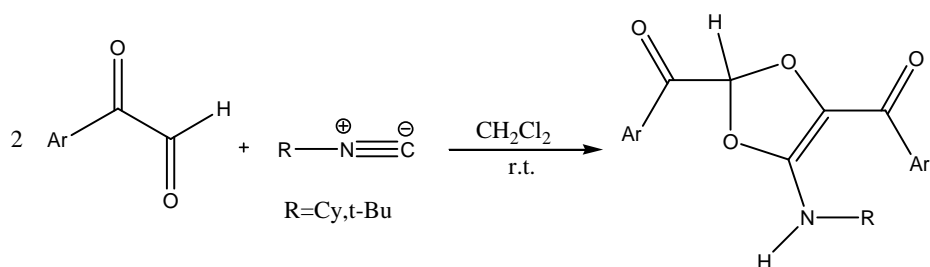
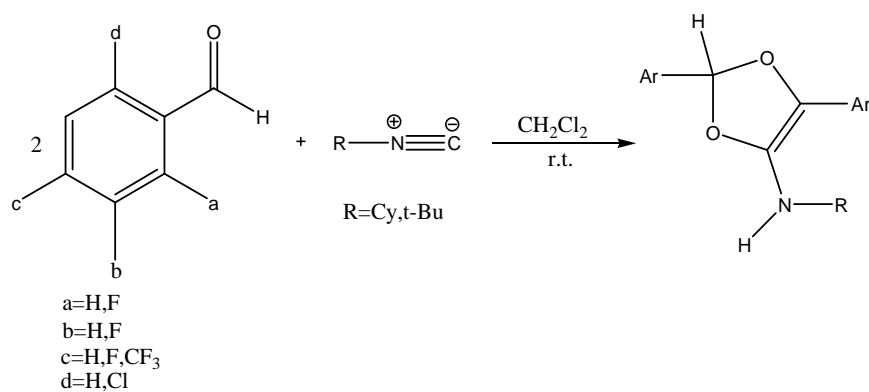


**Abstract:**

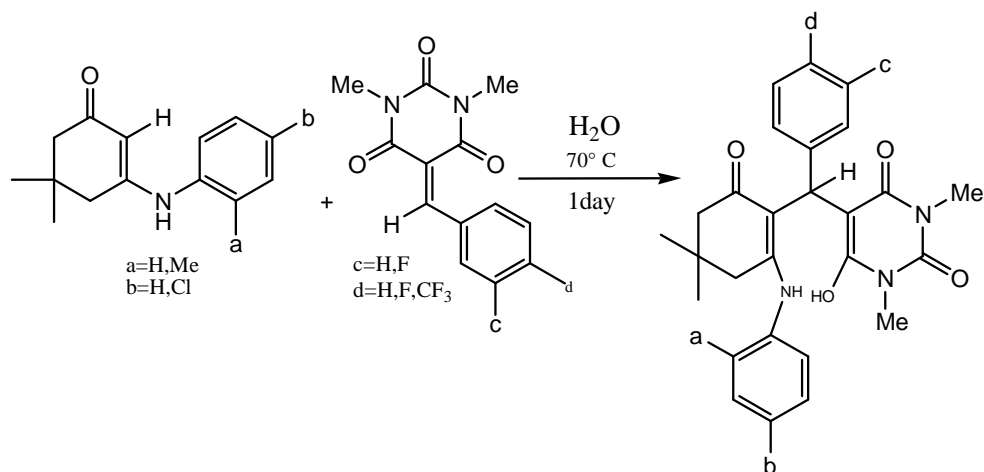
\* The reaction between arylglyoxalmonohydrates, dialkyl acetylenedicarboxylates, and triphenylphosphine is described as a simple and efficient method for the synthesis of 5-hydroxy-4-aryl-2,5-dihydrofuran-2,3-dicarboxylate derivatives.



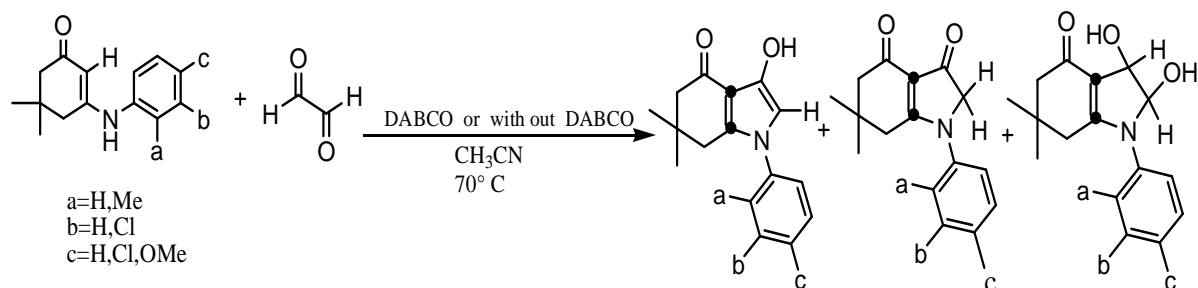
\* Reaction between aromatic aldehydes and glyoxal with isocyanides produces 1,3-dioxole compounds.



\* In continued interest, in Knoevenagel condensation and its application in the synthesis of organic compound, a simple method for the condensation of enamineone with Knoevenagel adduct in aqueous medium to afford pyrimidine derivatives in good yields.



\* Reaction between enamineone derivatives and glyoxal in the presence of DABCO or without DABCO produces indole compounds.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: واکنش ترکیبات فعال استیلنی با آریل گلی اکسال ها در مجاورت تری فنیل فسفین</b>
	<b>بخش اول : مقدمه</b>
۲	۱- خصوصیات فنیل گلی اکسال
۲	۲- روش های تولید فنیل گلی اکسال
۲	۲-۱- تولید فنیل گلی اکسال صنعتی
۳	۲-۲- تولید فنیل گلی اکسال آزمایشگاهی
۳	۳- واکنش های چند جزئی بر پایه گلی اکسال
۳	۳-۱- واکنش های چند جزئی
۵	۴- واکنش های آریل گلی اکسال ها و مشتقاتش
۵	۴-۱- انواع محصولات ناشی از آریل گلی اکسال و مشتقاتش
۵	۴-۱-۱- ترکیبات هتروسیکل پنج عضوی حاصل از واکنش آریل گلی اکسال ها
۱۰	۴-۲-۱- ترکیبات هتروسیکل شش عضوی حاصل از واکنش آریل گلی اکسال ها
۱۴	۴-۳-۱- ترکیبات هتروسیکل جوش خورده حاصل از واکنش آریل گلی اکسال ها
	<b>بخش دوم : بحث و نتیجه گیری</b>
۱۷	۱- واکنش کلی
۱۹	۲- مکانیزم پیشنهادی
۲۱	۳- بررسی های طیفی
۲۲	۴- نتیجه گیری
	<b>بخش سوم: بخش تجربی</b>
۲۳	۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی
۲۳	۲- روش کار عمومی برای تهیه ترکیبات 4a-4h
۲۳	۳- داده های طیفی

## فصل دوم: سنتز دی اکسول ها با استفاده از ایزوسیانیید ها

### بخش اول: مقدمه

- ۳۰ - ۱- کاربرد های دی اکسول ها و بنزودی اکسول ها
- ۳۱ - ۲- واکنش های دی اکسول ها و بنزودی اکسول ها
- ۳۳ - ۳- روش های سنتز ۱, ۳- دی اکسول ها و بنزو دی اکسول ها

### بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۶ - ۱- واکنش کلی
- ۳۶ - ۲- مکانیزم پیشنهادی
- ۴۰ - ۳- بررسی های طیفی
- ۴۱ - ۴- نتیجه گیری

### بخش سوم: بخش تجربی

- ۴۳ - ۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی
- ۴۳ - ۲- روش کار عمومی برای تهیه ترکیبات 7a - 7q
- ۴۳ - ۳- داده های طیفی

## فصل سوم: سنتز سبز مشتقات پیریمیدینی

### بخش اول: مقدمه

- ۵۳ - ۱- استفاده از انامینون ها در سنتز پیرول ها
- ۵۴ - ۲- استفاده از انامینون ها در سنتز پیریمیدین ها
- ۵۵ - ۳- استفاده از دایمدون در سنتز پیریمیدین های اسپیرو
- ۵۶ - ۴- سنتز کرومن پیریمیدینون ها

### بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۷ - ۱- واکنش کلی
- ۵۷ - ۲- واکنش مرحله اول : سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۱ - ۲- انون

۵۹	۳- واکنش مرحله دوم : سنتز مشتقات بنزیلین - ۱ و ۳ - دی متیل - پیریمیدین - تری اون
۶۱	۴- واکنش مرحله سوم : سنتز مشتقات هیدروکسی - ۱, ۳- دی متیل - [۴, ۴- دی متیل - ۶- اکسو - ۲- فنیل آمینو) سیکلو هگز - ۱- انیل] (فنیل) متیل [ پیریمیدین - ۲, ۴- (H, ۳H) - دی اون
۷۶	۵- مکانیسم پیشنهادی
۷۶	۵-۱- مکانیسم مرحله اول
۷۶	۵-۲- مکانیسم مرحله دوم
۷۸	۵-۳- مکانیزم مرحله سوم
۷۸	۶- بررسی های طیفی
۷۹	۷- نتیجه گیری
	<b>بخش سوم: بخش تجربی</b>
۸۰	۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی
۸۰	۲- روش کار عمومی برای تهیه ترکیبات 14a - 14x
۸۰	۳- داده های طیفی
	<b>فصل چهارم: سنتز مشتقات ایندول با استفاده از گلی اکسال</b>
	<b>بخش اول: مقدمه</b>
۹۵	۱- سنتز ایندول ها
۹۷	۲- واکنش های شیمیایی ایندول
۹۸	۳- کمپلکس های آلی - فلزی ایندول
۹۸	۴- میزان اسیدی بودن کربن ها در ایندول
۹۸	۵- اکسیداسیون ایندول ها
۹۹	۶- حلقه زایی ایندول ها
	<b>بخش دوم: بحث و نتیجه گیری</b>
۱۰۰	۱- واکنش کلی



- ۱۰۰ - واکنش کلی در عدم حضور کاتالیزور دابکو
- ۱۰۰ ۱-۲ - واکنش مرحله اول: سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۲ - انون
- ۱۰۲ ۲-۲ - واکنش مرحله دوم: سنتز مشتقات ایندول
- ۱۰۴ ۳- واکنش کلی در حضور کاتالیزور دابکو
- ۱۰۴ ۱-۳ - واکنش مرحله اول: سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۲ - انون
- ۱۰۴ ۲-۳ - واکنش مرحله دوم: سنتز مشتقات ایندول در حضور کاتالیزور دابکو
- ۱۰۶ ۴- مکانیزم پیشنهادی
- ۱۰۶ ۱-۴ - مکانیزم مرحله اول
- ۱۰۷ ۲-۴ - مکانیزم مرحله دوم
- ۱۰۸ ۵- بررسی های طیفی
- ۱۰۹ ۶- نتیجه گیری

#### بخش سوم: بخش تجربی

- ۱۱۰ ۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی
- ۱۱۰ ۲- روش کار عمومی برای تهیه ترکیبات 17a-g و 18a-c و 19a-c
- ۱۱۰ ۳- داده های طیفی

۱۱۵

مراجع

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۸	جدول ۱: مواد اولیه و محصولات واکنش مشتقات آریل گلی اکسال با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات
۳۷	جدول ۲: مواد اولیه و محصولات و بازده مشتقات ۱, ۳- دی اکسول
۳۸	جدول ۳: مواد اولیه مشتقات فلوروبنزالدهید و محصولات و بازده مشتقات ۱, ۳- دی اکسول
۵۸	جدول ۴: مواد اولیه و انامینون های حاصل
۶۰	جدول ۵: مواد اولیه و محصول نوناگل حاصل
۶۳	جدول ۶: مواد اولیه انامینون، نوناگل و محصول مربوطه
۶۹	جدول ۷: مواد اولیه و انامینون های حاصل
۷۰	جدول ۸: مواد اولیه مشتقات فلوروبنزالدهید و محصول نوناگل حاصل
۷۲	جدول ۹: مواد اولیه انامینون، نوناگل های دارای فلوئور و محصول مربوطه
۱۰۱	جدول ۱۰: مواد اولیه و انامینون های حاصل
۱۰۳	جدول ۱۱: مواد اولیه و محصولات ایندول حاصل، بدون حضور دابکو
۱۰۵	جدول ۱۲: مواد اولیه و محصولات ایندول حاصل، در حضور دابکو

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۲	شمای ۱: خصوصیات فنیل گلی اکسال
۲	شمای ۲: ساختار فنیل گلی اکسال
۳	شمای ۳: تولید فنیل گلی اکسال آزمایشگاهی
۶	شمای ۴: سنتز اکسازول ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۷	شمای ۵: سنتز ایمیدازول ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۷	شمای ۶: سنتز ۳,۴,۵-تری هیدروکسی - ۵-آرپل ایمیدازولیدین -۲-اون ها
۸	شمای ۷: سنتز پیرول ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۸	شمای ۸: سنتز بتا - آمینو فسفوران ها
۹	شمای ۹: سنتز پیرول ها از طریق حدواسط ویتینگ
۱۰	شمای ۱۰: سنتز فوران ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۱	شمای ۱۱: سنتز اکسازین ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۱	شمای ۱۲: سنتز اکسازین ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها در غیاب آمین ها
۱۲	شمای ۱۳: سنتز اگزادiazین ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۳	شمای ۱۴: سنتز پیرازین ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۳	شمای ۱۵: سنتز پیریدین ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۴	شمای ۱۶: مکانیزم سنتز پیریدین ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۵	شمای ۱۷: سنتز بنزوفوران ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها در مجاورت $Hf(OTf)_4$
۱۵	شمای ۱۸: سنتز بنزوفوران ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها در مجاورت $TsNH_2$
۱۶	شمای ۱۹: سنتز فنانترن ها با استفاده از آرپل گلی اکسال ها
۱۷	شمای ۲۰: واکنش کلی سنتز $\gamma$ -لاکتون های غیر اشباع از آلدهید ها
۱۷	شمای ۲۱: واکنش کلی سنتز $\gamma$ -لاکتون های غیر اشباع از آرپل گلی اکسال ها
۱۷	شمای ۲۲: واکنش کلی سنتز دی هیدروفوران ها از آرپل گلی اکسال ها
۲۰	شمای ۲۳: مکانیزم پیشنهادی در گیری $PPh_3$ و $DMAD$
۲۰	شمای ۲۴: دیاسترومرهای محصول
۲۱	شمای ۲۵: مکانیزم پیشنهادی سنتز دی هیدروفوران ها
۳۰	شمای ۲۶: کاربرد های دی اکسول ها و بنزودی اکسول ها

- ۳۱ شمای ۲۷: ساختار متیلن دی اکسی پیرووالرون (MDPV)
- ۳۱ شمای ۲۸: سنتز حلقه فوران توسط دی اکسول ها
- ۳۲ شمای ۲۹: واکنش بنزودی اکسول ها با بنزآلدهید ها
- ۳۲ شمای ۳۰: سنتز مشتقات تایوکسی پیریمیدین
- ۳۳ شمای ۳۱: سنتز کاتالیزوری ۳,۱-بنزو دی اکسول ها به وسیله زئولیت HY
- ۳۳ شمای ۳۲: سنتز ۶- (۴- آمینو بنزیل)-۳,۱-بنزو دی اکسول-۵-دی متیل استامید
- ۳۴ شمای ۳۳: سنتز نئولهمانتیسین از طریق دی اکسول ها
- ۳۴ شمای ۳۴: سنتز ۲- (۶- نیترو بنزو [۳,۱] دی اکسول-۵- ایل) -۱- آریل اتانول های استخلاف شده
- ۳۴ شمای ۳۵: واکنش دی اکسول ها با کتون ها در مجاورت تتراکیس (دی متیل آمینو) اتیلن (TDAE)
- ۳۵ شمای ۳۶: سنتز کربوکسیلیک اسید کایرال فلورسانس با اسکلت ۳,۱- بنزو دی اکسول
- ۳۶ شمای ۳۷: واکنش کلی سنتز ۳و۱ - دی اکسول
- ۳۷ شمای ۳۸: مکانیزم پیشنهادی سنتز ۳و۱ - دی اکسول
- ۴۱ شمای ۳۹: دو ایزومر اصلی و فرعی حاصل از واکنش فنیل گلی اکسال با ایزوسیانیدها
- ۵۳ شمای ۴۰: افزایش انامینون - آمیدین
- ۵۴ شمای ۴۱: استفاده از انامینون ها در سنتز پیرول ها
- ۵۴ شمای ۴۲: واکنش انامینون با ۶ - آمینو اوراسیل
- ۵۵ شمای ۴۳: واکنش بین باربیتوریک اسید ها ، آلدئیدهای آروماتیک و ۶- آمینو اوراسیل ها
- ۵۵ شمای ۴۴: مکانیزم واکنش بین باربیتوریک اسید ها ، آلدئیدهای آروماتیک و ۶- آمینو اوراسیل ها
- ۵۵ شمای ۴۵: استفاده از دایمدون در سنتز پیریمیدین های اسپیرو
- ۵۶ شمای ۴۶: مکانیزم سنتز پیریمیدین های اسپیرو
- ۵۶ شمای ۴۷: سنتز کروم پیریمیدینون ها
- ۵۷ شمای ۴۸: واکنش کلی سنتز مشتقات پیریمیدین ها
- ۵۸ شمای ۴۹: واکنش مرحله اول : سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۲- انون
- ۵۹ شمای ۵۰: واکنش مرحله دوم : سنتز مشتقات بنزیلیدن - ۱ و ۳ - دی متیل - پیریمیدین - تری اون
- ۵۱ شمای ۵۱ : واکنش مرحله سوم : سنتز مشتقات هیدروکسی -۳,۱- دی متیل -۵- [۴,۴- دی متیل - ۶- اکسو - ۲- (فنیل آمینو) سیکلو هگزا - ۱- انیل](فنیل) متیل] پیریمیدین -۴,۲- (۳H , ۱H) - دی اون
- ۶۲ شمای ۵۲: دو ایزومر مشتقات پیریمیدینی
- ۶۳ شمای ۵۳ : واکنش مرحله اول : سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۲- انون جهت واکنش با
- ۶۹ مشتقات فلئورودار نوناگل

- شمای ۵۴ : واکنش مرحله دوم : سنتز مشتقات فلئوردار بنزیلین - ۱ و ۳ - دی متیل - پیریمیدین -  
تری اون ۷۰
- شمای ۵۵ : واکنش مرحله سوم : سنتز مشتقات فلئوردار هیدروکسی - ۱, ۳ - دی متیل - ۵ - [۴, ۴] - دی  
متیل - ۶ - اکسو - ۲ - (فنیل آمینو) سیکلو هگز - ۱ - انیل) (فنیل) متیل [ پیریمیدین - ۴, ۲ - (۱H, ۳H) - دی  
اون ۷۲
- شمای ۵۶ : مکانیزم مرحله اول : سنتز انامینون ۷۶
- شمای ۵۷ : مکانیزم مرحله دوم : سنتز نوناگل ۷۷
- شمای ۵۸ : مکانیزم مرحله سوم : سنتز مشتقات پیریمیدینی ۷۸
- شمای ۵۹ : سنتز ایندول ها ۹۵
- شمای ۶۰ : سنتز ایندول Leimgruber-Batcho ۹۵
- شمای ۶۱ : سنتز ایندول فیشر ۹۶
- شمای ۶۲ : سنتز ایندول ها با استفاده از معرف گرینیارد ۹۶
- شمای ۶۳ : مکانیزم سنتز ایندول ها با استفاده از معرف گرینیارد ۹۶
- شمای ۶۴ : سنتز ایندول ها با استفاده از واکنش یوگی - هک ۹۶
- شمای ۶۵ : مکانیزم سنتز ایندول ها با استفاده از واکنش یوگی - هک ۹۷
- شمای ۶۶ : سنتز ایندول - ۳ - کربوکسامید ها ۹۷
- شمای ۶۷ : سنتز گرمین ۹۷
- شمای ۶۸ : کمپلکس های آلی - فلزی ایندول ۹۸
- شمای ۶۹ : میزان اسیدی بودن کرین ها در ایندول ۹۸
- شمای ۷۰ : اکسیداسیون ایندول ها ۹۹
- شمای ۷۱ : حلقه زایی ایندول ها ۹۹
- شمای ۷۲ : واکنش کلی سنتز ایندول ها ۱۰۰
- شمای ۷۳ : واکنش مرحله اول : سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۲ - انون در عدم حضور  
کاتالیزور دابکو ۱۰۱
- شمای ۷۴ : واکنش مرحله دوم : سنتز مشتقات ایندول در عدم حضور کاتالیزور دابکو ۱۰۲
- شمای ۷۵ : واکنش مرحله اول : سنتز مشتقات پاراتولیل آمینو - سیکلو هگزا - ۲ - انون در حضور  
کاتالیزور دابکو ۱۰۴
- شمای ۷۶ : واکنش مرحله دوم : سنتز مشتقات ایندول در حضور کاتالیزور دابکو ۱۰۵
- شمای ۷۷ : مکانیزم مرحله اول : سنتز انامینون ۱۰۷
- شمای ۷۸ : مکانیزم مرحله دوم : سنتز ایندول ها ۱۰۸

## فصل اول:

واکنش ترکیبات فعال استیلنی  
با آریل گلی اکسال ها  
در مجاورت تری فنیل فسفین

## فصل دوم:

سنتر دی اکسول ها با استفادہ از  
ایزوسیانید ها

## فصل سوم:

سنتز سبز مشتقات پیریمیدینی



## فصل چهارم:

سنتز مشتقات ایندول با استفاده  
از گلی اکسال

مراجع:

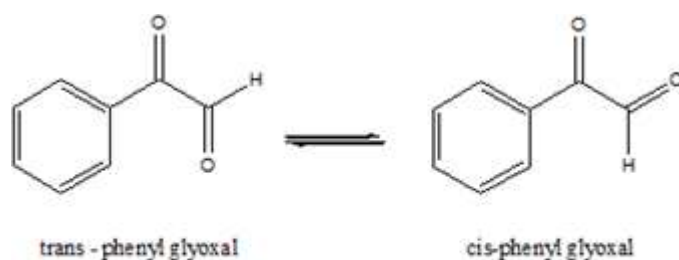
## فصل اول:

واکنش ترکیبات فعال استیلنی  
با آریل گلی اکسال ها  
در مجاورت تری فنیل فسفین

بخش اول : مقدمه

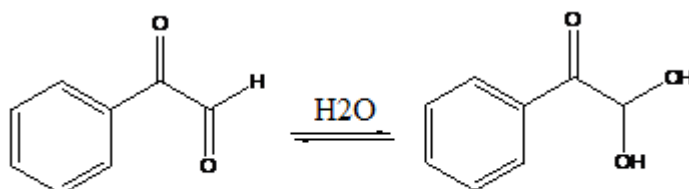
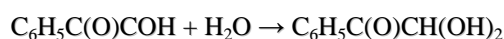
### ۱- خصوصیات فنیل گلی اکسال

فنیل گلی اکسال<sup>۱</sup> با فرمول تجربی  $C_8H_6O_2$  و فرمول ساختاری:  $C_6H_5C(O)C(O)H$  شناخته شده است، که شامل یک گروه کتونی و یک گروه آلدهیدی است و می تواند بین صورتبندی صفحه ای سیس و ترانس ایزومریزاسیون چرخشی داشته باشد که فرم ترانس آن خیلی پایدارتر است.



شماره ۱ : خصوصیات فنیل گلی اکسال

این ترکیب در طبیعت به صورت آبدار<sup>۲</sup> نیز یافت می شود این ماده ، در صورت بدون آب بودن یک مایع زرد رنگ و در صورت آبدار بودن یک بلور بی رنگ می باشد و در اکثر مواقع فرم آبدار آن بسیار فعال تر از فرم بدون آب آن می باشد.



شماره ۲: ساختار فنیل گلی اکسال

### ۲- روش های تولید فنیل گلی اکسال

#### ۱-۲- تولید فنیل گلی اکسال صنعتی

الف) به وسیله ی تخریب گرمایی مشتقات سولفیت اکسیم



<sup>1</sup> phenyl glyoxal

<sup>2</sup> Hydrated