

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم

بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی. گرایش آلی

سنتز تک مرحله ای مشتقات ایزواکسازول-۵-اون و ۴-هیدروکسی-۲-پایرونهای
استخلاف شده با استفاده از واکنش کلروکربونیل فنیل کیتین با ۱،۲ و ۱،۳ دی
نوکلئوفیل ها

استاد راهنما :

دکتر کاظم سعیدی

مؤلف :

وجیهه نژاد شفیعی

شهریور ماه ۱۳۹۰

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
فصل اول - بخش تئوری	
2	۱-۱-مقدمه.....
۳	۲-۱-نامگذاری.....
۳	۱-۲-۱-روش عمومی.....
۴	۲-۲-۱-روش آیوپاک.....
۴	۳-۱-طبقه بندی و انواع کیتین.....
۵	۱-۳-۱-آلکیل کیتین.....
۵	۲-۳-۱-آریل کیتین.....
۶	۳-۳-۱-هالو کیتین.....
۷	۴-۳-۱-آسیل کیتین.....
۷	۵-۳-۱-ارگانومتالیک کیتین.....
۸	۶-۳-۱-بیس کیتین.....
۹	۴-۱-تئوری ساختاری کیتین.....
۱۰	۵-۱-شناسایی کیتین.....
۱۱	۱-۵-۱-طیف سنجی مادون قرمز.....
۱۱	۲-۵-۱-طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته.....
۱۱	۱-۲-۵-۱- ¹ H NMR.....
۱۱	۲-۲-۵-۱- ¹³ C NMR.....
۱۲	۳-۵-۱-طیف سنجی جرمی کیتین.....
۱۳	۶-۱-تهیه کیتین.....
	۱-۶-۱-تهیه کیتین از واکنش دی هالوژن زدایی از α-هالو آسیل
۱۳	هالید.....
	۲-۶-۱-تهیه کیتین با روش هیدرو هالوژن زدایی آسیل
۱۴	هالید.....
۱۵	۳-۶-۱-تهیه کیتین از آزوکتون(نوآرای ولف).....

- ۱-۶-۴-تهیه کیتین از دیمر کیتین.....۱۶
- ۱-۶-۵-تهیه کیتین از انیدریدها و ملدرم اسیدها.....۱۶
- ۱-۶-۶-تهیه کیتین از استر.....۱۷
- ۱-۷-۷-واکنش های کیتین.....۱۷
- ۱-۷-۱-واکنش افزایش نوکلئوفیل به کیتین.....۱۷
- ۱-۷-۲-واکنش افزایش الکتروفیل به کیتین.....۱۸
- ۱-۷-۳-واکنش افزایش رادیکال به کیتین.....۱۸
- ۱-۷-۴-واکنش حلقه زایی.....۱۸
- ۱-۷-۴-۱-افزایش حلقه زایی [۲+۲].....۱۸
- ۱-۷-۴-۱-۱-افزایش حلقه زایی کیتین.....۱۹
- ۱-۷-۴-۱-۲-افزایش حلقه زایی کیتین با گروه کربونیل.....۱۹
- ۱-۷-۴-۱-۳-دیمر شدن کیتین.....۲۰
- ۱-۷-۴-۱-۲-افزایش حلقه زایی کیتین با ایمین ها.....۲۰
- ۱-۷-۵-واکنش های کلروکربونیل فنیل کیتین.....۲۱
- ۱-۷-۵-۱-سنتز ترکیبات ه تروسیکل.....۲۱
- ۱-۷-۵-۱-۱-سنتز مشتقات β -لاکتون.....۲۱
- ۱-۷-۵-۱-۲-سنتز مشتقات دیونی.....۲۲
- ۱-۷-۵-۱-۳-سنتز مشتقات ۲-پایرون.....۲۳
- ۱-۷-۵-۱-۴-سنتز مشتقات بنزوتیازول و بنزواکسازول.....۲۴
- ۱-۷-۵-۱-۵-سنتز مشتقات پیریمیدون.....۲۵
- ۱-۷-۵-۱-۶-سنتز مشتقات پیریمیدون.....۲۵

فصل دوم-بخش تجربی

- ۲-۱- مواد و دستگاههای استفاده شده..... ۲۶
- ۲-۲- تهیه مشتقات بنزو هیدروکسامیک اسید..... ۲۷
- ۲-۳- تهیه β -کتو آمیدها..... ۲۸
- ۲-۴- تهیه تیوکومارین..... ۲۸
- ۲-۵- تهیه کلرو کربونیل فنیل کیتین..... ۲۹
- ۲-۶- تهیه ۳-هیدروکسی-۲-(۴-متیل بنزئیل)-۴-فنیل-۲-هیدروژن-ایزوکسازول-۵-اون..... ۳۰
- ۲-۷- تهیه ۳-هیدروکسی-۲-(۴-کلرو بنزئیل)-۴-فنیل-۲-هیدروژن-ایزوکسازول-۵-اون..... ۳۶
- ۲-۸- تهیه ۳-هیدروکسی-۲-(۳-نیترو بنزئیل)-۴-فنیل-۲-هیدروژن-ایزوکسازول-۵-اون..... ۴۰
- ۲-۹- تهیه ۱-(۳-هیدروکسی-۵-اکسو-۴-فنیل-۵-هیدروژن-ایزوکسازول-۲-یل) فنیل پروپان-۱-۳-دی اون..... ۴۴
- ۲-۱۰- تهیه ۴-هیدروکسی-۴-فنیل-۲-فنیل استیل-۲-هیدروژن-ایزوکسازول-۵-اون..... ۴۹
- ۲-۱۱- تهیه ۴-هیدروکسی-۳،۶-دی فنیل-۵-(پی پیریدین-۱-کربونیل)-۵،۶-دی هیدروژن-پیران-۲-اون..... ۵۲
- ۲-۱۲- تهیه ۴-هیدروکسی-۳،۶-دی فنیل-۵-(پیرولیدین-۱-کربونیل)-۵،۶-دی هیدروژن-پیران-۲-اون..... ۵۷
- ۲-۱۳- تهیه ۴-هیدروکسی-۶-متیل-۳-فنیل-۵-(پی پیریدین-۱-کربونیل)-۵،۶-دی هیدروژن-پیران-۲-اون..... ۶۱
- ۲-۱۴- تهیه ۴-هیدروکسی-۶-مورفولین-۴-یل-۳،۵-دی فنیل-پیران-۲-اون..... ۶۴
- ۲-۱۵- تهیه ۴-هیدروکسی-۳-فنیل تیوکرومینو[۳،۴] پیران-۲،۵-دی اون..... ۶۹
- ۲-۱۶- تهیه ۴-هیدروکسی-۹-متیل-۳-فنیل تیوکرومینو[۳،۴] پیران-۲،۵-دی اون..... ۷۴
- ۲-۱۷- تهیه ۴-هیدروکسی-۷-متیل-۳-فنیل پیرانو[۳،۴] کرومین-۲،۵-دی اون..... ۷۸

فصل سوم-بحث و نتیجه گیری

- ۸۲-۲-۳ آسیل کیتین.....
- ۳-۳-۳ واکنش ۴-متیل بنزوهیدروکسامیک اسید بکلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- ۸۲-۲-۳-۳-۴ واکنش ۴-متیل بنزوهیدروکسامیک اسید با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- طیفی.....
- ۸۳-۳-۵ واکنش ۳-نیترو بنزوهیدروکسامیک اسید با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- طیفی.....
- ۸۵-۳-۶ واکنش N-هیدروکسی ۳-اکسو-۳-فیلپروپیونامید با کلروکربونیل فنیل کیتین
- و داده‌های طیفی.....
- ۸۶-۳-۷ واکنش N-هیدروکسی ۲-فنیل استامید با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- طیفی.....
- ۸۷-۳-۸ واکنش ۱-فنیل ۳-پی پیریدین ۱-ایل-پروپان-۱،۳-دی اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و
- داده‌های طیفی.....
- ۸۸-۳-۹ واکنش ۱-فنیل ۳-پیرولیدین ۱-ایل-پروپان-۱،۳-دی اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- طیفی.....
- ۹۰-۳-۱۰ واکنش ۱-پی پیریدین ۱-ایل-بوتان-۱،۳-دی اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- طیفی.....
- ۹۱-۳-۱۱ واکنش ۱-مورفولین ۲-۴-فنیل-اتانول با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های طیفی.....
- ۹۲-۳-۱۲ واکنش ۴-هیدروکسی ۲-هیدرو-تیوکومارین ۲-اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و داده‌های
- طیفی.....
- ۹۴-۳-۱۳ واکنش ۴-هیدروکسی ۶-متیل ۲-هیدرو-تیوکومارین ۲-اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و
- داده‌های طیفی.....
- ۹۵-۳-۱۴ واکنش ۴-هیدروکسی ۸-متیل ۲-هیدرو-کرومین ۲-اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و
- داده‌های طیفی.....
- ۹۶-۳-۱۵ واکنش ۴-هیدروکسی ۸-متیل ۲-هیدرو-کرومین ۲-اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و
- داده‌های طیفی.....
- ۹۸-۳-۱۶ واکنش ۴-هیدروکسی ۸-متیل ۲-هیدرو-کرومین ۲-اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و
- داده‌های طیفی.....
- ۹۸-۳-۱۷ واکنش ۴-هیدروکسی ۸-متیل ۲-هیدرو-کرومین ۲-اون با کلروکربونیل فنیل کیتین و
- داده‌های طیفی.....

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی (کلروکربوتیل) فتیل کیتین با حذف هیدروهالوژن از مالوتیل کلرید مربوطه در ضمن عمل تطهیر بدست می آید. (کلروکربوتیل) فتیل کیتین ترکیبی پایدار بوده و بعد از تهیه شدن برای مدت زمان زیادی در دمای پایین و حتی در دمای محیط قابل نگهداری می باشد.

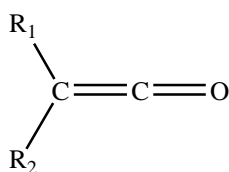
(کلروکربوتیل) فتیل کیتین معرف ۱،۳-دی الکتروفیل فعالی هست که ، می تواند با تعداد زیادی از توکلئوفیلها در شرایط بسیار ملایمی واکنش داده، و جهت سنتز هتروسیکل های ۶و۵ عضوی که دارای گروههای اکسو و هیدروکسیل در موقعیت های ۳و۱ هستند، به کار می رود

در این پروژه، ابتدا واکنش های حلقه زایی (کلروکربوتیل) فتیل کیتین پایدار با بتزو هیدروکسامیک اسیدها مورد بررسی قرار گرفت. از تراکم (کلروکربوتیل) فتیل کیتین با تعدادی از مشتقات بتزو هیدروکسامیک اسیدها بتوان ۲،۱ دی توکلئوفیل ترکیباتی با ساختار ایزواکسازول-۵-اون ترکیبات ۳-هیدروکسی-۲-(۳ یا ۴ استخلافی)-۴-فتیل-۲-هیدروژن-ایزواکسازول-۵-اون، با راندمان خوب بدست آمد.

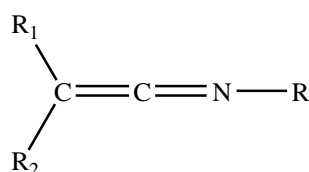
در بخش دیگر، تهیه ۴-هیدروکسی-۲-پایرونها که از تراکم (کلروکربوتیل) فتیل کیتین با مشتقات β -کتوآمیدها و مشتقات تیوکومارین ها به عنوان ۳،۱-دی توکلئوفیل بدست می آیند مورد بررسی قرار گرفت. در این مورد مشتقات ۴-هیدروکسی-۳،۶-دی فتیل(۱-کربوتیل)-۶،۵-دی هیدروژن -پیران-۲-اون ها و ۴-هیدروکسی-۳-فتیل تیوکرومیتو[۳،۴- b] پیران با راندمان خوب و در مدت زمان کوتاه حاصل گردیده است. اطلاعات طیف سنجی متناطیسی پروتون و کربن محصولات حاصل از واکنش (کلروکربوتیل) فتیل کیتین با بعضی از مشتقات بتزو هیدروکسامیک اسید نشان می دهد مخلوطی از دو ناتومر را به عنوان محصول ایجاد شده است. در تمام واکنشها محصول واکنش جامد بوده و از مخلوط واکنش به صورت رسوب جدا شده و خالص سازی آنها ساده و آسان انجام گردیده است.

۱-۱- مقدمه

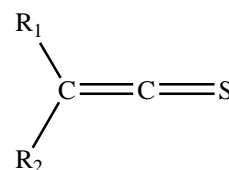
کئتین ها،^۱ یک دسته از ترکیبات هتروآلین^۲ می باشند که دارای دو پیوند دو گانه عمود بر هم و غیر مزدوج هستند و به صورت فرم کلی (I) نشان داده می شوند. البته به جای اتم اکسیژن، هترواتم هایی از قبیل نیتروژن، فسفر و گوگرد نیز می تواند قرار گیرند. کیتین ایمین (II) و تیو کیتین (III) دسته ای دیگر از هتروآلین ها می باشند که تشابه زیادی با ترکیبات کیتینی دارند.



(I)

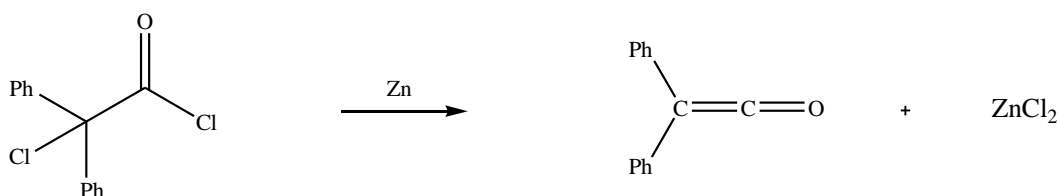


(II)



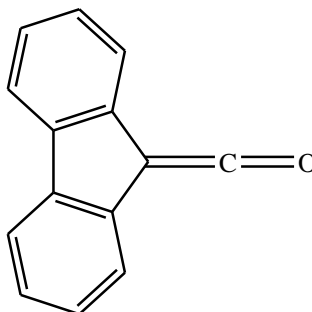
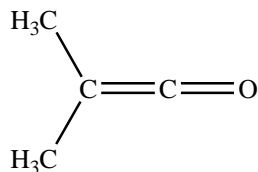
(III)

اولین کیتیری که سنتز شد و خواص آن مورد بررسی قرار گرفت ، دی فنیل کیتین می باشد . بطور تصادفی در سال ۱۹۰۵ توسط هرمان استادینگر^۳ گزارش گردید [۱]. این کیتین از واکنش ۲-کلرودی فنیل استیل کلرید در مجاورت فلز روی تهیه می شود [۲].



استادینگر، کیتین های دیگری همچون دی متیل کئتین و دی بنزوپنتافولونون را نیز سنتز نموده است [۳ و ۴].

-
1. Ketenes
 2. Heteroallene
 3. H.Staudinger



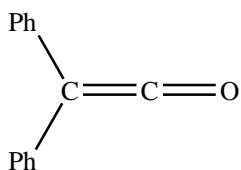
به طور کلی کیتین ها و ترکیبات مشابه دارای فعالیت زیادی هستند، اگرچه تعداد کمی از این ترکیبات تقریباً پایدار می باشند ولی اکثر این ترکیبات گونه هایی ناپایدارند و به همین دلیل واکنش با این نوع ترکیبات به صورت *in-situ* انجام می شود. همچنین این ترکیبات از لحاظ ساختاری یکی از جالب ترین گروههای عاملی در شیمی آلی می باشند.

۱-۲- نامگذاری کیتین ها

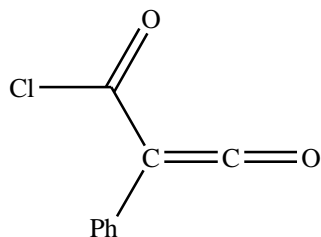
این ترکیبات مانند اکثر ترکیبات آلی به دو روش نامگذاری می شوند.

۱-۲-۱- روش عمومی

در این روش، نام اتم ها یا بنیان های متصل به گروه عاملی کیتین قبل از لفظ کیتین آورده می شود. به عنوان مثال:



دی فنیل کیتین



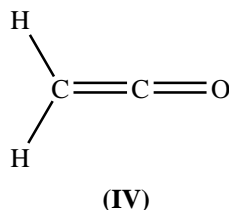
(کلروکربونیل) فنیل کیتین

۱-۲-۲- روش آیوپاک (IUPAC)

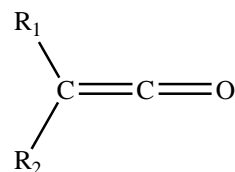
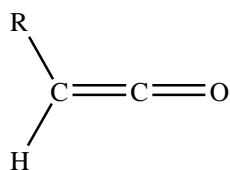
در روش آیوپاک لفظ اتن اون^۴ به دنبال نام اتم یا بنیان های متصل به گروه عاملی آورده می شود. مثلاً نام آیوپاک کتین های فوق به ترتیب دی فیل اتن اون و (کلروکربونیل) فیل اتن اون می باشند.

۱-۳- طبقه بندی و انواع کتین ها

کتین ها با توجه به نوع استخلافهایی که بر روی کربن β ^۵ آنها قرار می گیرد به گروههای زیادی تقسیم بندی می شوند. ساده ترین کتین، ترکیبی به نام اتن اون (IV) می باشد که در فشار و دمای استاندارد به شکل گاز می باشد. گرچه این ترکیب در فرم گازی نگهداری می شود اما کاملاً مستعد دimer شدن می باشد [۳].



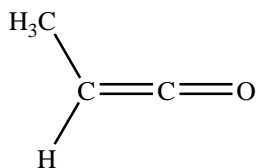
آلکیل کتین ها، شامل آلدوکتین ها^۶ و کتوکتین ها^۷ می باشند، که در آلدوکتین ها فقط یک گروه آلکیل بر روی کربن β قرار گرفته و گروه دیگر هیدروژن می باشد، در صورتی که در کتوکتین ها دو گروه آلکیل بر روی کربن β قرار گرفته است. آلدوکتین ها عموماً ناپایدارند و فقط برای مدت زمان کوتاهی در ظرف واکنش تشکیل شده و به سرعت دimer می شوند. در صورتی که کتوکتین ها دارای پایداری بیشتر می باشند و عموماً در دمای پایین قابل جداسازی و نگهداری هستند.



۱-۳-۱- آلکیل کتین ها:

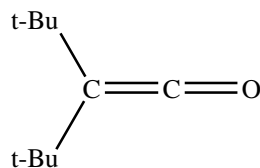
1. Ethenone
2. $\text{C}_\beta = \text{C}_\alpha = \text{O}$
3. Aldo ketenes
4. Keto ketenes

ساده ترین عضو این گروه اتن اون (IV) می باشد. همچنین این گروه شامل آلدوکتین ها و کیتوکتین ها می باشد.



۱: متیل کیتین

۲: متیل اتن اون

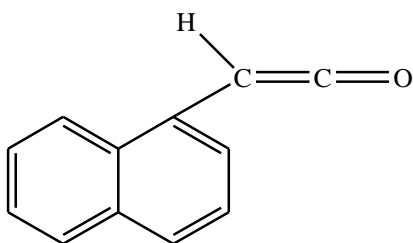


۱: دی (ترشری-بوتیل) کیتین

۲: دی (ترشری-بوتیل) اتن اون

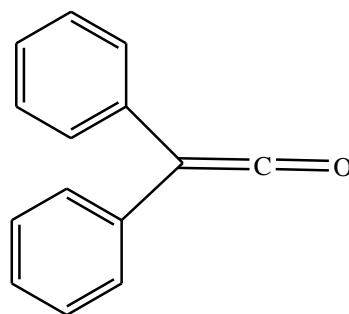
۱-۳-۲-آریل کیتین:

در کیتین هایی که حداقل یکی از استخلافهای متصل به کربن β ، گروه آریل باشد جزء دسته آریل کیتین ها قرار می گیرند. در آریل کیتین ها به دلیل کانجوگه شدن گروه آریل با عامل کیتین ی و همچنین ممانعت فضایی گروههای آریل با یکدیگر باعث پایداری این گونه کیتین ها شده و از دیمر شدن این کیتین ها جلوگیری می کند. به عنوان مثال دی فنیل کیتین از پایداری بالایی برخوردار بوده و کمتر در واکنش دیمر شدن شرکت می کند. آریل آلدوکتین ها واکنش دهنده های ویژه ای هستند، که پایداری کمی دارند و به عنوان حدواسط در واکنشها تولید و مصرف می شوند. این ترکیبات را می توان از طریق واکنش با آلکن ها بیدام انداخت [۴].



۱: ۱-نفتیل کیتین

۲: ۱-نفتیل اتن اون

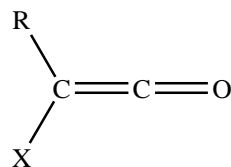


۱: دی فنیل کیتین

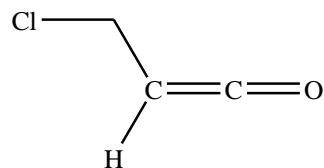
۲: دی فنیل اتن اون

۱-۳-۳-هالو کیتین ها:

هالوکیتین ها، به عنوان ترکیباتی که حداقل یک اتم هالوژن به طور مستقیم به کربن β متصل است، شناخته شده اند. ترکیباتی شبیه ترکیب (V) به علت اینکه اتم هالوژن به طور مستقیم به کربن β متصل نمی باشد، جزء این دسته به شمار نمی آیند. هالوکیتین ها بسیار واکنش پذیرند و تمایل زیادی به پلیمر یزه شدن دارند، بنابراین این ترکیبات در واکنشهای *in-situ* به کار می روند.



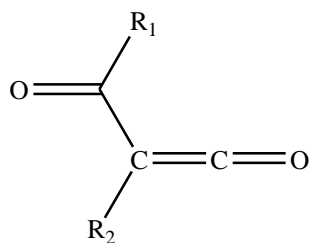
$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$



(V)

۱-۳-۴-اسیل کیتین ها:

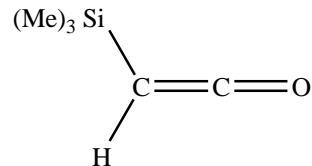
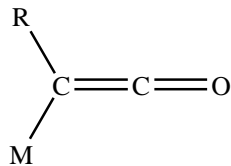
اسیل کیتین ها یا α -اکسوکیتین ها برای اولین بار در سال ۱۹۰۸ به صورت دایمر سنتز و گزارش شده اند [۶]. در سال ۱۹۰۹ کربواتوکسی (اتیل) کیتین به عنوان اولین اسیل کیتین تهیه و گزارش شد [۷]. اسیل کیتین ها در فرمهای ساختاری مختلف، شامل گروههای فرمیل، کتو، اسیل کلرید و آمیدها می باشند. آلدوکیتین های این سری از ترکیبات ناپایدارند و خیلی سریع دایمر می شوند. در صورتی که کیتوکیتین ها خیلی پایدارند [۸].



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{alkyl}, \text{Cl}, \text{NR}_2$

۱-۳-۵-ارگانومتالیک کیتین ها:

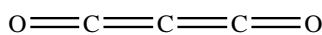
در ارگانومتالیک کیتین ها، حداقل یک فلز مستقیماً به کربن β عامل کیتینی متصل شده است. این ترکیبات بسیار پایدارند. برای مثال، تری متیل سربیل کیتین، که یک آلدو کیتین می باشد، پایدار بوده و می توان این ترکیب را در دمای پایین برای چند هفته نگهداری نمود [۹]



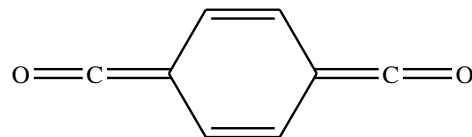
M= Si, Sn, Ge

۱-۳-۶-بیس کیتین ها:

بیس کیتین ها و پلی کیتین ها، ترکیباتی حاوی دو یا چند عامل کیتین هستند که این عامل ها ممکن است به طور مستقیم یا توسط اتمهای دیگر بهم متصل شده باشند.



۱: کربن سراپو کسید



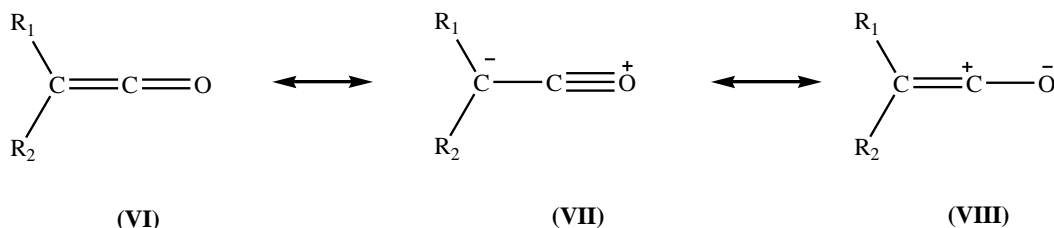
۱: [۴-(اکسومتیلین)-۲و۵-سیکلو

هگزادی انیلیدین]متانول

۱-۴-تئوری ساختاری کیتین:

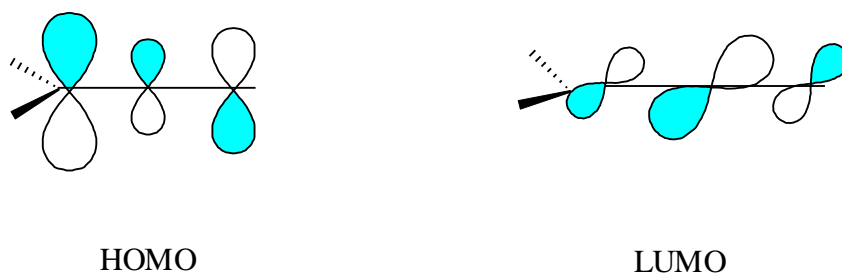
کیتین ها، از لحاظ ساختاری یکی از جالب ترین گروههای عاملی در شیمی آلی هستند و از این جهت نظر بسیاری از متخصصین طیف سنجی را به خود جلب کرده اند. امروزه مطالعات زیادی روی ساختار کیتین انجام گرفته است [۸ و ۱۰-۱۳].

این دسته از ترکیبات دارای فرمهای رزونانسی زیر می باشند.



این فرمهای رزونانسی توسط طیف سنجی ^{13}C NMR و IR بررسی گردیده و مشخص شده است که فرم رزونانسی (VIII) از اهمیت کمتری نسبت به فرم رزونانسی (VII) برخوردار است [۱۰].

جهت اطلاع بیشتر در مورد فعالیت و چگونگی انجام واکنش های کیتین ها به بحث در مورد اوربیتال مولکولی آنها می پردازیم. محاسبات انجام شده روی اوربیتال مولکولی دانسیته بار مثبت روی کربن α و دانسیته بار منفی روی اکسیژن گروه کربونیل و کربن β را نشان می دهد [۸]. بر این اساس اکسیژن گروه کربونیل و کربن β جهت حمله الکتروفیلی مناسب ترمی باشد در حالی که نوکلئوفیل ها به کربن α حمله می کنند. ساختار الکترونی کیتین ها با استفاده از نظریه اوربیتال های مولکولی مرزی نشان می دهد که بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده α ، عمود بر صفحه کیتین و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده β ، در صفحه کیتین می باشد. در شکل (۱) اوربیتال های مولکولی مرزی کیتین نشان داده شده است. بر این اساس حمله الکتروفیلی از بالای صفحه کیتین و حمله نوکلئوفیلی در صفحه خود کیتین انجام می گیرد [۱۴].

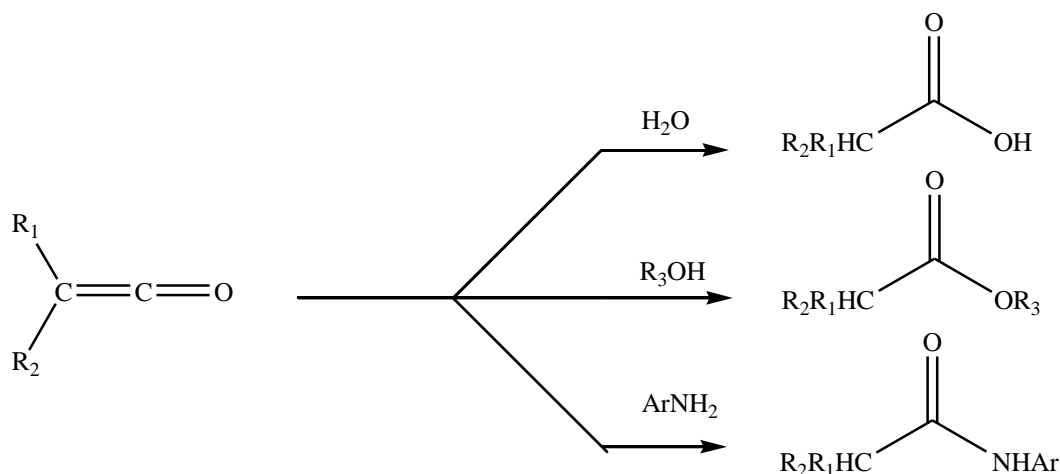


شکل (۱): نمایش اوربیتال های مولکولی مرزی کیتین ها

-
1. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)
 2. Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)

۱-۵- شناسایی کیتین ها:

ساختار مولکولی کیتین ها را می توان با روش های شیمیایی و فیزیکی متداول شناسایی کرد . روش های شیمیایی بیشتر جهت شناسایی کیتین های ناپایدار به کار می روند باین صورت که کیتین ناپایدار با نوکلئوفیل هایی مانند آب، الکل و آنیلین واکنش داده و به ترتیب اسید، استر و آنیلید مربوطه ایجاد می گردد . سپس به وسیله شناسایی محصول سنتز شده، کیتین مورد نظر شناسایی می شود[۱۵].



اما در روش های فیزیکی برای شناسایی کیتین ها از روش های اسپکتروسکوپی استفاده می شود که شامل موارد زیر می باشد.

۱-۵-۱- طیف سنجی مادون قرمز (IR):

گروه کربونیل کیتین، باند جذبی قوی در ناحیه بین $2200-2100 \text{ cm}^{-1}$ دارد که مشخص ترین باند جذبی در اسپکتروسکوپی مادون قرمز کیتین می باشد . در جدول (۱) فرکانس های جذبی اتن اون در ناحیه فرکانسی مادون قرمز (IR) نشان داده شده است[۱۶]

فرکانس جذبی (cm ⁻¹)	شیوه های ارتعاشی
۳۰۶۹	کششی متقارن C-H
۲۱۵۲	کششی C=O
۱۳۸۸	تغییر شکل یافته CH ₂ ^{۱۱}
۱۱۱۸	کششی C=C
۳۱۶۶	کششی نامتقارن C-H
۹۷۸	ارتعاشات خمشی رفت و برگشتی ^{۱۲} CH ₂

جدول (۱): فرکانس های جذبی (IR) مربوط به اتن اون H₂C=C=O بر حسب cm⁻¹

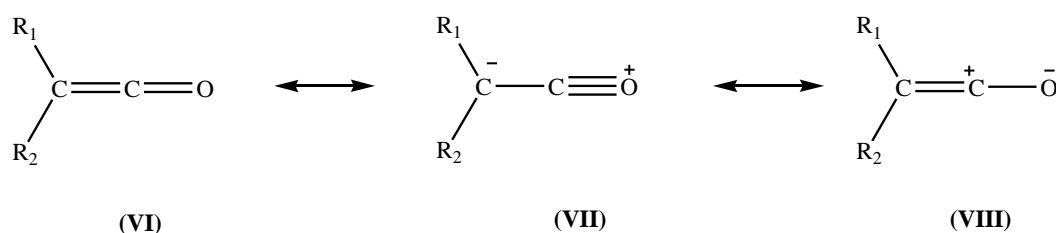
باند جذبی گروه کربونیل بستگی به استخلافات متصل به کربن β دارد. اگر استخلافات متصل از طریق القایی یا رزونانس کشنده الکترون باشند، باند جذبی گروه کربونیل افزایش می یابد [۱۷].
به عنوان مثال، باند جذبی گروه کربونیل در دی آریل کیتین ها ((4-XC₆H₄)₂C=C=O) برای استخلافات (X= MeO, H, NO₂) بترتیب در فرکانس های جذبی cm⁻¹ ۲۰۹۶، ۲۱۰۰، ۲۱۰۹ مشاهده می شود [۱۸].
۱-۵-۲- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته^{۱۳}(NMR):

¹H NMR-۱-۲-۵-۱

به وسیله طیف سنجی ¹H NMR اطلاعات زیادی در مورد کیتین ها بدست نمی آید. ترکیب اتن اون تنها دو پروتون دارد که طیف پروتون بدست آمده از این ترکیب جابجایی شیمیایی^{۱۴} برابر ۲/۴۷ ppm را نشان می دهد [۱۹]. به طور کلی تکنیک طیف سنجی ¹H NMR برای شناسایی گروه های متصل به کربن β مفید می باشند.

1. Deformation
2. Rocking
3. Nuclear Magnetic Resonance

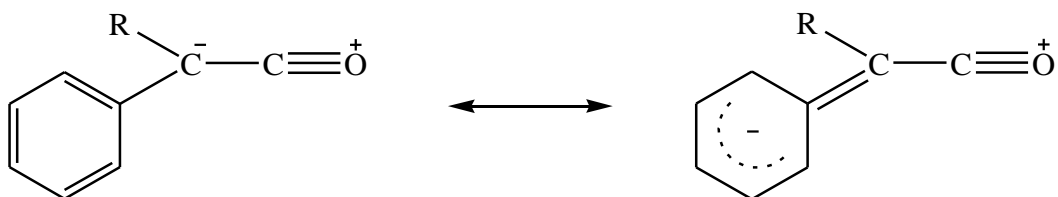
طیف سنجی $^{13}\text{C NMR}$ اطلاعات مفیدی را درباره ی ساختار کیتین ها آشکار می نماید. کربن α کیتین در ناحیه ۱۷۸-۲۰۳ ppm ظاهر می گردد که چنین عدم پوشیدگی توسط فرم رزونانسی (VII) قابل توجیه است. به علت افزایش دانسیته الکترون بر روی کربن β ، پیک $^{13}\text{C NMR}$ این کربن در ترکیب اتن اون در میدان های بالاتر از ۲/۵ ppm ظاهر می شود که با مقادیر مربوط به الکن ها که در ناحیه ی ۱۵۰-۱۰۰ ppm ظاهر می شود سازگاری ندارد و این به دلیل اهمیت فرم رزونانسی (VII) می باشد [۲۰].



در جدول (۲) اثراتی که استخلاف های مختلف روی جابجایی شیمیایی کربن های α و β در کیتین های گوناگون می گذارند آورده شده است.

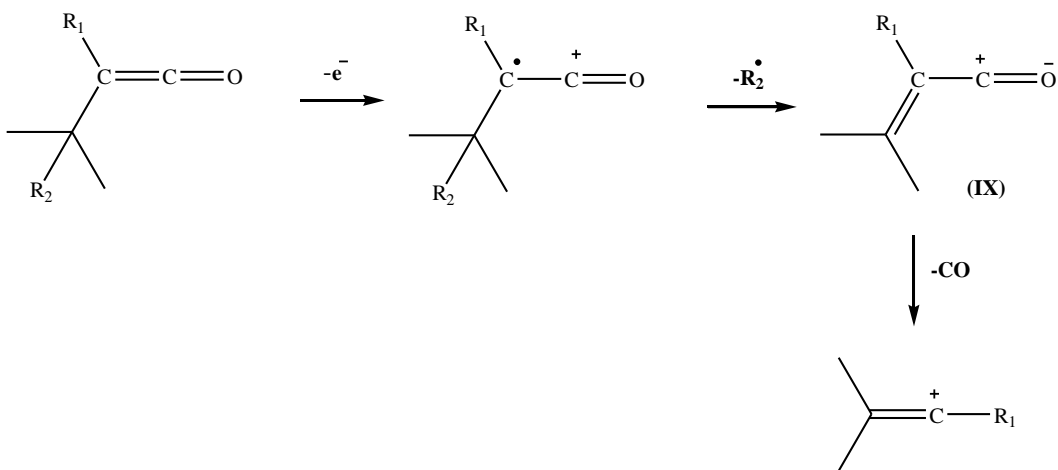
R	R ₁	C _{α}	C _{β}	R	R ₁	C _{α}	C _{β}
H	H	194.0	2.5	Me	H	200.0	10.9
Ph	Ph	201.2	47.6	Cl	H	166.2	70.1
t-Bu	CO ₂ Me	191.8	50.0	Br	Br	178.6	98.5
Me ₃ Si	H	179.2	-0.1	Me ₃ Si	Me ₃ Si	166.8	1.7

کیتین هایی که دارای استخلاف آریلی روی کربن β می باشند، به دلیل کاهش دانسیته بار منفی روی کربن β به علت رزونانس با حلقه آریل، نپوشیده تر شده و در میدان پایین تری ظاهر می گردند [۲۱].



۱-۵-۳-طیف سنجی جرمی کیتین ها (Ms):

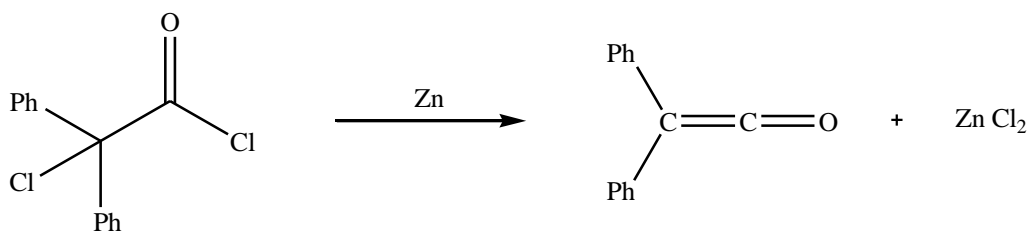
به دلیل تمایل زیاد بعضی از کیتین ها به دایمر یزاسیون و پلیمر یزاسیون بنابراین مطالعات کمی روی طیف سنجی جرمی کیتین ها انجام شده است. در فرآیند قطعه قطعه شدن در اکثر آلکیل کیتین ها عموماً شکست اصلی، ابتدا تولید رادیکال کاتیون آلکیل کیتین نموده و سپس با خروج گروه آلکیل تولید کاتیون ونیل اسیلوم^{۱۵} (IX) را می نماید، که این کاتیون ایجاد شده می تواند کربن مونوکسید از دست دهد. هر چه گروه آلکیل حجیم تر باشد این شکافتگی بهتر صورت می گیرد [۲۲].



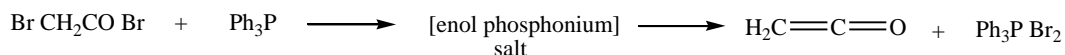
۱-۶-تهیه کیتین ها

۱-۶-۱-تهیه کیتین ها از واکنش دی هالوژن زدایی از α -هالو اسیل هالیدها^{۱۶}:

دی هالوژن زدایی α -هالواسیل هالیدها، قدیمی ترین روش برای تهیه کیتین ها در حضور فلز روی فعال شده می باشد. در سال ۱۹۰۵ توسط استادینگر سنتز دی فنیل کیتین با این روش صورت گرفت. این واکنش معمولاً در حلال اتر یا اتیل استات انجام می شود.



راندمان تهیه متیل و اتیل کیتین با این روش از طریق تقطیر در فشار کم به منظور جداسازی حلال از کیتین بهینه سازی شده است [۲۳]. همچنین حذف هالوژن از α -برمودی فنیل استیل برمید در حضور تری فنیل فسفین گزارش شده است. این واکنش در مورد برمواستیل برمید انجام گرفته، که در صفر درجه نمک انول فسفونیم حاصل شده و با افزایش دما تا 110°C کیتین تولید می گردد [۲۴].

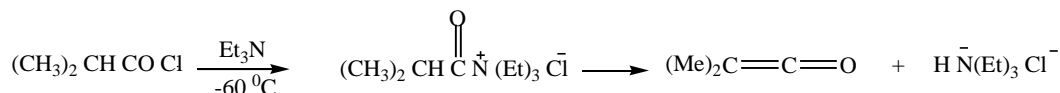


۱-۶-۲-تهیه کیتین ها با روش هیدرو هالوژن زدایی اسیل هالیدها^{۱۷}:

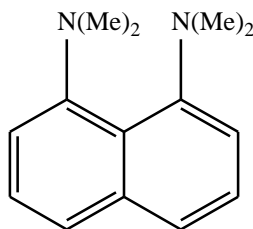
روش هیدرو هالوژن زدایی اسیل هالیدها بیشترین کاربرد را در تهیه کیتین ها شامل می شود. تهیه و جداسازی کیتین ها با این روش توسط استادینگر در سال ۱۹۱۱ گزارش شد [۲۵]. همچنین این روش برای تهیه کیتین های مفید است که کیتین بدست آمده با گروه حجیم آریل پایدار شده و یا کیتین به صورت *in-situ* وارد واکنش با آلکنها می گردد [۲۶ و ۲۸]. به طور معمول از تری اتیل آمین برای انجام پیشرفت واکنش استفاده می شود. مرحله ی اول

1. Dehalogenation of α -Haloacyl Halides
2. Dehydrohalogenation of Acyl Halides

واکنش، شامل تشکیل نمک اسیل آمونیوم می باشد که در دمای پایین ت وسط طیف سنجی مادون قرمز (IR) و روزناس مغناطیسی هسته (NMR) جداسازی و شناسایی شده است [۲۹].



نمک تری اتیل آمونیوم کلرید ایجاد شده در این روش در واکنش دimer شدن کیتین ها نقش کاتالیزور را دارا می باشد. بنابراین این روش، روش مناسبی جهت تهیه منو آلکیل کیتین های که به راحتی دimer می شوند، نمی باشد [۳۰]. برای جلوگیری از واکنش دimer یزاسیون کیتین ها، Leckta و همکارانش روشی برای حذف نمک هیدروکلرید ارائه دادند. آنها از باز بیس (N,N دی متیل آمین) -۱، ۸- نفتالین (X) به عنوان پذیرنده پروتون استفاده کردند که نمک هیدرو کلرید این باز، به صورت رسوب از محلول واکنش جدا شده و از پلیمر یزاسیون کیتین جلوگیری می شود. مشکل این روش، راندمان کم واکنش به دلیل ازدحام فضایی زیاد این باز در مقایسه با بازهای دیگر می باشد [۳۱].



(X)

۱-۶-۳-تهیه کیتین ها از دی آزوکتون ها (نوآرایی ولف)^{۱۸}:

تجزیه دی آزوکتون ها، به طریقه ی گرمایی یا فتوشیمیایی منجر به تشکیل کتوکاربین^{۱۹} مربوطه می گردد که معمولاً در اثر نوآرایی به کیتین تبدیل می شوند. این واکنش توسط ولف در سال ۱۹۰۲ ارائه شد و به نوآرایی ولف معروف است [۳۲]. این واکنش در دو مرحله همراه با جابجایی بر روی مرکزی که کمبود الکترون دارد انجام می

1. Wolff rearrangement
2. Keto carbene