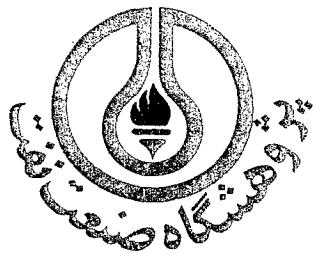


بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

١٧٣٨



مرکز اطلاعات و مارک علمی ایران
تئیه مارک

دانشگاه
پژوهشگاه صنعت نفت

پژوهشگاه صنعت نفت

دانشگاه شهید بهشتی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی

"سنتر هتروسیکل های نیتروژن دار"

با استفاده از اریل ازایدها

استادان راهنمای

دکتر باقر مهاجرانی

دکتر محمدصادق خواجه‌جی

پژوهشگر:

محمد رضا نظری

۱۳۷۱

۱۷۴۸۷

تقدیر و تشکر

بدینویسیله از جناب آقای دکتر محمدصادق خواجهی استاد دانشگاه شهید بهشتی
که استاد راهنمای این پژوهه بوده اند با خاطر راهنماییهای مفیدی که در طول اجراء و
نگارش پایان نامه کارشناسی ارشد اینجانب ابراز نموده اند تشکر و قدردانی میشود
و بهروزی ایشان را در مراحل مختلف زندگی آرزو می نماید.
همچنین از دیگر استاد راهنمای این پژوهه آقای دکتر باقر مهاجرانی تشکر میشود.

نگارنده تشكرو قدردانی صمیمانه خودرا از سرکارخانم فرحناز جعفری بخاطرانجام
تایپ زیباو بی نقص این پایان نامه ابراز نموده و برای ایشان و خانواده محترمشان
سلامتی و موفقیت آرزومند نماید.

او همچنین از اعضای محترم آزمایشگاهها ی طیف سنجی جرمی، مادون قرمز و روزنانس
مغناطیسی هسته و نیز آزمایشگاه تجزیه های فیزیکی و شیمیائی تشكرو و قدردانی
نموده و برایشان موفقیت آرزو مند نماید.

همچنین از اعضای محترم واحد سنتز مواد افزودنی و بازدارنده ها که در طول اجرای
این پژوهه در آن واحد صبر و حوصله بخرج دادند صمیمانه تشكرو میشود.

از آن هنگام که پای بدین بیکرانه علم نهادم
هرگز خواسته ام دوستی جاه و مقام نبوده است
آرزوهای بزرگ در این مقوله نمی گنجد.

بیاد و خاطره یاور زندگیمان
عزیزاز دست رفته ای که نبودش برایمان دردی بزرگ است.

تقدیم به خانواده عزیزم
که قلبم مالامال از محبت ایشان است .

الف

چکیده

مطالعات نسبتاً " وسيعی در رابطه با شیمی فنیل ازایدها صورت گرفته است تخریب حرارتی این ترکیبات در حضور مواد اولیه مناسب ، موجب تهیه ترکیبات متفاوتی با ساختمانهای جالب می گردد. در این مطالعه ، پپرولیز مشتقات مختلف ۲- ازایدو بنزوفنون در حللا دکالین و یاسایر حللاهای بانقطه جوش بالا جهت تهیه ۳- فنیل آنترانیل بکار رفته است . مواد اولیه لازم جهت این روش عمومی تهییه آنترانیل و مشتقات آن ، از واکنش مشتقات ۲ - آمینو بنزوفنون بانیتریت سدیم در محیط اسیدی و سپس واکنش با سدیم ازاید حاصل می گردند. اثر استخلاف در گروه فنیل موجود در موقعیت ۳ هسته آنترانیل بر روی سرعت تخریب حرارتی مشتقات ۲ - ازایدو بنزوفنون نیز مورد مطالعه قرار گرفته است . در این روش ، محصولاتی با درجه خلوص بالا قابل تهیه میباشد. ساختمان شیمیائی ترکیبات حاصل باروش های متداول طیف سنجی تعیین شده است .

ABSTRACT

The Chemistry of phenyl azides due to the different variety of chemical structure of cyclic products that can be obtained when these compounds pyrolysed has been the subject of intensive research. We have studied the possibilities for the synthesis of 3- phenyl anthranil and its different derivatives. Thus pyrolysis of a series of substituted 2- azido benzophenone in decalin or other high boiling solvents afforded the various derivatives of 3-phenyl anthranil. The starting material for this general synthesis of anthranils can be obtained from 2-amino-4'-substituted benzophenone by diazotization and reaction with sodium azide. The effect of the substitution on the rate of decomposition and addition reaction also has been investigated.

The structure of the products were determined by spectroscopic methods.

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
الف	چکیده
پ	فهرست مندرجات
۱	پیشگفتار
۶	فصل اول - اورتوآمینوکتونهای نوع بنتزوفنون و استوفنون
۱۳	مراجع
۱۶	فصل دوم - شیمی ازاید
۱۷	۱ - جنبه های تئوری و عمومی
۱۷	۲ - ۱ - مقدمه
۱۸	۲ - ۱ - خواص سمی و انفجاری ازایدها
۲۰	۲ - ۱ - ۳ - ازایدها بعنوان شبه هالیدها
۲۱	۲ - ۱ - ۴ - ساختمان الکترونی گروه ازاید (مدل ساده)
۲۳	۲ - ۱ - ۴ - ۱ - پیوندهای سیگما
۲۴	۲ - ۱ - ۴ - ۲ - پیوندهای پای
۲۵	۲ - ۱ - ۴ - ۳ - زوج غیرپیوندی
۲۷	۲ - ۱ - ۵ - ساختمان خمیده گروه ازاید
۲۹	۲ - ۱ - ۶ - هندسه گروه ازاید
۳۰	۲ - ۱ - ۷ - بعضی داده های ترمودینامیکی
۳۲	۲ - ۱ - ۸ - گشتاورد و قطبی الکتریکی
۳۴	۲ - ۱ - اثرات فعالسازی و هدایت کنندگی گروه ازاید
۳۴	۲ - ۲ - ۱ - مقدمه
۳۵	۲ - ۲ - ۲ - اثرات فعالسازی و هدایت کنندگی گروه ازاید واکنش های استخلافی

ت

صفحه	عنوان
۳۵	۲ - ۲ - ۱ - اثرات قطبش و قطبش پذیری
۳۸	۲ - ۲ - ۲ - استخلاف الکترون دوست
۴۱	۲ - ۲ - ۳ - استخلاف هسته دوست
۴۳	۲ - ۳ - ۱ - اثرات فعالسازی و هدایت کنندگی گروه ازاید در واکنش های افزایشی و حذفی
۴۳	۲ - ۳ - ۱ - واکنش های افزایشی
۴۴	۲ - ۳ - ۲ - واکنش های حذفی
۴۷	۲ - ۳ - تهیه ازایدها
۴۷	۲ - ۳ - ۱ - ازهالیدها
۴۷	۲ - ۳ - ۱ - بوسیله جایگزینی در مکانهای سیر شده
۴۹	۲ - ۳ - ۱ - بوسیله جایگزینی بر اتمهای غیر از کربن
۵۰	۲ - ۳ - ۲ - از سولفونات ها و استات ها
۵۱	۲ - ۳ - ۳ - از اپوکسیدها
۵۳	۲ - ۳ - ۴ - از کتال ها
۵۴	۲ - ۳ - ۵ - ازالکل ها
۵۵	۲ - ۳ - ۶ - از اسیدهای کربوکسیلیک
۵۵	۲ - ۳ - ۷ - از آلانکن ها
۵۶	۲ - ۳ - ۸ - از ترکیبات نیترو و نیترات ها
۵۶	۲ - ۳ - ۹ - از آمین ها و هیدرازین ها
۵۸	۲ - ۳ - ۱۰ - بوسیله انتقال ازاید
۵۹	۲ - ۳ - ۱۱ - بوسیله جزء به جزء کردن هتروسیکل ها
۵۹	۲ - ۳ - ۱۲ - از ازایدهایی که قبلاً "تشکیل شده اند
۶۰	۲ - ۳ - ۱۲ - ۱ - الکل ها و مشتقات آنها
۶۰	۲ - ۳ - ۱۲ - ۲ - ترکیبات کربونیل
۶۱	۲ - ۳ - ۱۲ - ۳ - اترها، اپوکسیدها و گونه های واپسته

صفحه	عنوان
٦٢	۲ - ۳ - ۱۲ - ۴ - هالیدها
٦٢	۲ - ۳ - ۱۲ - ۵ - آمینها و مشتقات آنها
٦٣	۲ - ۳ - ۱۳ - سایر روشاهای تهییه
٦٤	۲ - ۴ - واکنشهای ازایدها
٦٤	۲ - ۴ - ۱ - احیا به آمین‌ها
٦٦	۲ - ۴ - ۱ - بوسیله هیدروژن کافت
٦٧	۲ - ۴ - ۱ - ۲ - بوسیله لیتیم آلومینیم هیدرید
٦٧	۲ - ۴ - ۱ - ۳ - توسط سدیم بورو هیدرید
٦٨	۲ - ۴ - ۱ - ۴ - از طریق واکنش استادینگر
٦٩	۲ - ۴ - ۱ - ۵ - توسط سایر روشاهای اثبات شده
٦٩	۲ - ۴ - ۱ - ۶ - بوسیله نوکلئوفیل‌ها
٧٠	۲ - ۴ - ۱ - ۷ - توسط روشاهای جدید
٧٢	۲ - ۴ - ۲ - سایر احیاها
٧٣	۲ - ۴ - ۳ - حلقه زایی احیا یی
٧٣	۲ - ۴ - ۴ - واکنش کرتیس
٧٣	۲ - ۴ - ۴ - ۱ - حرارتی
٧٤	۲ - ۴ - ۴ - ۲ - فتوشیمیائی
٧٤	۲ - ۴ - ۵ - واکنش اشمیت
٧٦	۲ - ۴ - ۶ - واکنش استادینگر
٧٦	۲ - ۴ - ۷ - آمین دار کردن
-	۲ - ۴ - ۳ - ۱ - بوسیله واکنش با واکنشگرهای الکل -
٧٧	یا اریل لیتیم یا گرینیارد
٧٨	۲ - ۴ - ۷ - ۲ - بوسیله واکنش با بورانها
٧٨	۲ - ۴ - ۷ - ۳ - از طریق اختلاف الکترون دوست آروماتیکی
٧٨	۲ - ۴ - ۸ - بانوکلئوفیل‌ها

صفحه	عنوان
۷۹	۲ - ۴ - ۸ - ۱ - نوکلئوفیل های کربن یا سیلیکون
۷۹	۲ - ۴ - ۸ - ۲ - نوکلئوفیل های نیتروژن
۷۹	۲ - ۴ - ۸ - ۳ - نوکلئوفیل های گوگرد یا سلنیم
۸۰	۲ - ۴ - ۹ - انتقال دی آزو
۸۰	۲ - ۵ - سنتز هتروسیکل ها
۸۰	۲ - ۵ - ۱ - حلقه زایی
۸۰	۲ - ۵ - ۱ - ۱ - الکیل ازایدها
۸۰	۲ - ۵ - ۱ - ۲ - وینیل ازایدها
۸۳	۲ - ۵ - ۱ - ۳ - اریل و هترزاویریل ازایدها
۸۷	۲ - ۵ - ۱ - ۴ - اسیل ازایدها
۸۸	۲ - ۵ - ۱ - ۵ - سولفونیل ازایدها
۹۱	۲ - ۵ - ۱ - ۶ - سایر ازایدها
۹۱	۲ - ۵ - ۱ - ۷ - واکنش استادینگروفرا آیندهای وابسته
۹۱	۲ - ۵ - ۲ - افزایش حلقوی
۹۱	۲ - ۵ - ۲ - ۱ - تشکیل تری آزول های پایدار
۹۲	۲ - ۵ - ۲ - ۲ - تشکیل تری آزولین های پایدار
۹۲	۲ - ۵ - ۲ - ۳ - تری آزولین ها بعنوان حدواسط ها
۹۵	۲ - ۵ - ۲ - ۴ - تترازول ها
۹۷	۲ - ۵ - ۲ - ۵ - سایر حلقه زایی ها
۹۸	۲ - ۵ - ۳ - اتبساط و انقباض حلقه
۹۸	۲ - ۵ - ۳ - ۱ - واکنش اشمیت و فرا آیندهای وابسته
۹۸	۲ - ۵ - ۳ - ۲ - قراردادن نیترن در آورماتیک ها
۱۰۱	۲ - ۵ - ۳ - ۳ - تخریب ازایدها در حضور نوکلئوفیل ها
۱۰۴	۲ - ۶ - ازایدها در نقش واکنشگر
۱۰۴	۲ - ۶ - ۱ - پاراتولوئن سولفونیل ازایدها

صفحه	عنوان

۱۰۶	۲ - ۶ - دی فنیل فسفر ازایدات
۱۰۶	۲ - ۶ - تری متیل سیلیل ازاید
۱۰۶	۲ - ۷ - دور نما
۱۰۸	۲ - ۸ - مراجع
۱۳۱	فصل سوم - آنترانیل ها
۱۳۲	۳ - ۱ - طرز تهیه
۱۳۲	۳ - ۱ - ۱ - ازترکیبات حاوی گروههای نیتروو نیتروزوف اورتو
۱۳۲	۳ - ۱ - ۱ - ۱ - بوسیله احیای اورتو- نیترووا سیل بنزنها
۱۳۴	۳ - ۱ - ۱ - ۲ - ازترکیبات اورتونیترو بنزیل
۱۳۷	۳ - ۱ - ۱ - ۳ - از ترکیبات اورتونیتروبنزیلیدن
۱۳۸	۳ - ۱ - ۱ - ۴ - از اورتو نیتروزو اسیل بنزنها
۱۴۰	۳ - ۱ - ۱ - ۵ - از اورتو نیترو تولوئن ها
۱۴۰	۳ - ۱ - ۱ - ۶ - ازا اورتونیتروبنزآلدهیدها و ترکیبات آромاتیک
۱۴۰	۳ - ۱ - ۲ - ازترکیبات حاوی گروه اورتو آمینو
۱۴۲	۳ - ۱ - ۳ - بوسیله واکنش بنزیل سیانیدها با نیتروآرن ها
۱۴۴	۳ - ۱ - ۴ - ازترکیبات اورتوا زایدوکربونیل
۱۴۷	۳ - ۱ - ۵ - روشهای دیگر تهیه
۱۴۷	۳ - ۲ - خواص فیزیکی و طیف سنجی
۱۴۸	۳ - ۳ - خواص شیمیائی
۱۴۸	۳ - ۳ - ۱ - استخلاف الکترون دوست
۱۴۹	۳ - ۳ - ۲ - اکسایش
۱۴۹	۳ - ۳ - ۳ - کاهش
۱۵۰	۳ - ۳ - ۴ - واکنش هایی که بر روی استخلافها صورت میگیرد
۱۵۲	۳ - ۳ - ۵ - تغییر شکل حلقة

صفحه	عنوان
١٥٢	٣ - ٣ - ٥ - ١ - به اکریدون ها و هتروسیکل های وابسته
١٥٦	٣ - ٣ - ٥ - ٢ - به ٢ او ١ بنز ایزوتویا زول ها
١٥٦	٣ - ٣ - ٥ - ٣ - نوآرایی نوع بولتون - کاتریتزرکی
١٥٨	٣ - ٣ - ٤ - ٥ - به کینولین ها
١٦٠	٣ - ٣ - ٦ - افزایش های حلقوی
١٦١	٣ - ٣ - ٧ - تجزیه نوری
١٦٣	٣ - ٣ - ٨ - واکنش های دیگر
١٦٥	٣ - ٤ - نمکهای آنترانیلیوم
١٦٧	٣ - ٥ - آنترانیل N-اکسیدها
١٦٩	٣ - ٦ - ٢ او ١ بنزا یزوکسا زولین - ٣ - ١ ون ها
١٧١	٣ - ٧ - مشتقات کا هش یا فته
١٧١	٣ - ٧ - ١ - دی هیدرو آنترانیل ها
١٧٣	٣ - ٧ - ٢ - تترا هیدرو آنترانیل ها
١٧٥	٣ - ٧ - ٣ - هگرا هیدرو آنترانیل ها
١٧٦	٣ - ٧ - ٤ - اوکتا هیدرو آنترانیل ها
١٧٧	٣ - ٨ - کاربردها
١٧٨	٣ - ٩ - مراجع
١٨٧	فصل چهارم - بحث و نتیجه
١٨٨	٤ - ١ - اورتو آمینو کتونها
١٨٩	٤ - ٢ - مکانیزم تبدیل اورتو ازادو کتونها به آنترانیل ها
٢١٤	٤ - ٣ - مراجع
٢١٦	فصل پنجم - بخش تجربی
٢١٧	٥ - ١ - پاراتولوئن سولفونیل آنترانیلیک اسید

خ

عنوان			صفحه
۲ - آمینو بنزوفنون	۲	- ۵	۲۱۹
۳ - آمینو بنزوفنون	۲	- ۵	۲۲۲
۴ - آمینو بنزوفنون	۲	- ۵	۲۲۳
۵ - آمینو بنزوفنون	۲	- ۵	۲۲۵
۶ - آمینو بنزوفنون	۲	- ۵	۲۲۷
۷ - آمینو بنزوفنون	۲	- ۵	۲۲۸
۸ - آنترانیل	۳	- ۵	۲۲۹
۹ - آنترانیل	۳	- ۵	۲۳۰
۱۰ - آنترانیل	۳	- ۵	۲۳۱
۱۱ - مراجع		۵	۲۳۳
۱۲ - توضیحات		۵	۲۳۴

ضمیمه

مجموعه طیفهای مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته و جرمی
نظریه هیات متحنن