

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه تهران

شماره _____
تاریخ _____
پیوست _____

اداره کل تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب **غیبی بی نیاز** متعهد می شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه / رساله حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است ، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه / رساله قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است . در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد .
کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پردیس / دانشکده / مرکز دانشگاه تهران می باشد .

نام و نام خانوادگی دانشجو **غیبی بی نیاز**

امضاء

آدرس : خیابان انقلاب اول خیابان فجر رازی - پلاک ۵ کد پستی : ۱۳۰۴۵/۵۶۸
لاکس : ۶۴۹۷۳۱۴

دانشگاه تهران

پردیس علوم

دانشکده شیمی

عنوان:

سنتز مشتقات جدید ایمینولاکتون ها

و

تهیه مشتقات بنزوپیرانوپیرومیدین ها تحت امواج مایکرو و بدون استفاده از حلال

نگارش:

مجتبی بی نیاز

استاد راهنما:

خانم دکتر افسانه زنوزی

استاد مشاور:

آقای دکتر ناصر قائمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در شیمی آلی

اسفند ۱۳۸۷



بنام خدا

دانشگاه تهران

پردیس : علوم

دانشکده : شیمی

گواهی دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

هیات داوران پایان نامه کارشناسی ارشد آقای مجتبی بی نیاز در رشته شیمی گرایش آلی
با عنوان : " سنتز مشتقات جدید ایمینولاکتون "

را در تاریخ ۸۷/۱۱/۳۰

به عدد به حروف

با نمره نهایی : ۱۹/۵ نوزده و نیم تمام

و درجه : عالی ارزیابی نمود.

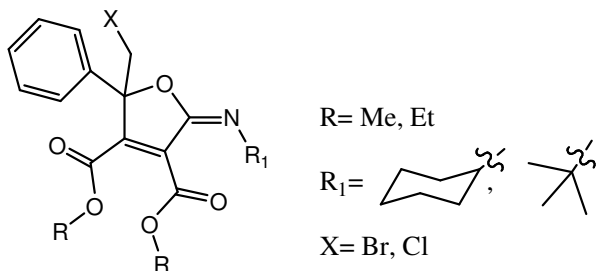
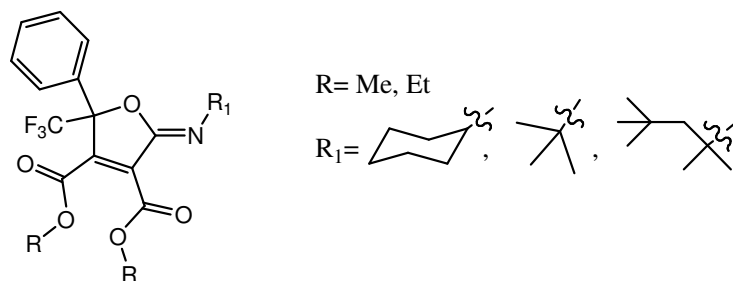
ردیف	مشخصات هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضاء
۱	استاد راهنما	دکتر افسانه زنوزی	استادیار	تهران	
۲	استاد راهنمای دوم (حسب مورد):				
۳	استاد مشاور :	دکتر ناصر قائمی	استادیار	تهران	
۴	استاد مدعو : (داور داخلی)	دکتر مهدی قندی	استاد	تهران	
۵	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی پردیس یا دانشکده شیمی :	دکتر حسین مهدوی	دانشیار	تهران	

تذکر: این برگه پس از تکمیل توسط هیات داوران در نخستین صفحه پایان نامه درج می گردد.

چکیده

بخش اول

ایمینولاکتون ها به دلیل داشتن خواص دارویی مختلف مانند ضد باکتری، بازدارنده آلدسترون^۱ و همچنین به عنوان یک پیش ماده مناسب در سنتز طیف وسیعی از ترکیبات طبیعی، نظر بسیاری از محققان را به خود جلب کرده اند. در پژوهش به عمل آمده سعی شد تا مشتقات جدیدی از خانواده ایمینولاکتونها یعنی ایمینولاکتونهای حاوی عناصر هالوژن مانند فلوئور، کلر و برم که قطعا از خواص بیولوژیکی جالبی برخوردار خواهند بود را از طریق روشی مناسب و با حداقل مصرف انرژی و کاملا منطبق بر اصول شیمی سبز از طریق یک واکنش سه جزئی تک ظرفی تحت امواج مایکرو و بدون استفاده از حلال به انجام برسانیم. واکنش با افزایش قطره ای آلکیل ایزوسیانید به مخلوط یکنواخت و ۱:۱ استرهای استیلنی و استوفنون های حاوی عناصر هالوژن در موقعیت α در دمای حدود 0°C آغاز می شود.

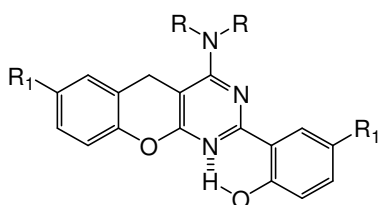


¹ - Aldosterone inhibitor

بخش دوم

مشتقات پیریمیدینی جوش خورده با ترکیبات آروماتیک یا ترکیبات هتروسیکل، نظر بسیاری از محققان را به دلیل فعالیت های زیستی حائز اهمیت به خود جلب کرده اند که از آن میان می توان به فعالیت هایی مانند: ضدقارچ^۱، ضدسرطان^۲، ضدتجمع پلاکت ها^۳، antimicrobial, antitumor و neuroprotective اشاره نمود.

در این روش با استفاده از تراکم مالونونیتریل و سالیسیل آلدهید به نسبت ۲:۱ در مجاورت آمینهای نوع دوم به عنوان باز، ترکیب حدواسط ارزشمند ایمینوکومارین بدست می آید که محصول افزایشی ۱:۱ می باشد، بعد از افزایش آمین نوع دوم به مقدار ۲-۳ برابر نسبت مولی و به کاربردن امواج مایکرو، ایمینوکومارین با سالیسیل آلدهید باقیمانده از مرحله قبل وارد واکنش شده و محصول نهایی که همان بنزوپیرانوپیریمیدین است را با راندمان بسیار بالا حاصل می کند. تمام مراحل سنتزی فوق در غیاب حلال انجام می شود و عمل خالص سازی محصول نهایی توسط تبلور مجدد در اتانول قابل انجام است.



$R_1 = \text{H, MeO, Cl, Br}$

Diamine = piperidine, morpholine, dimethylamine

ساختار ترکیبات فوق از طریق طیف سنجی و X-ray تائید شده است.

^۱ - antifungal
^۲ - anticancer
^۳ -antiplatelet

بسم الله الرحمن الرحيم

الیس الله بكاف عبده؟

خدایا تو را مدح می کنم که به کمک تو موفق به ثنایت شدم، پروردگارا همواره شکر و سپاس بی پایان بجای می آورم که مرا به مسیر علم و دانش هدایت کردی و در مسیر ناهموار زندگی امید به الطاف الهیت را چراغی روشن در قلبم نهادی و چه زیبا به من آموختی هر کار نیکویی را با نام تو آغاز کنم و در هنگام سختی ها با ذکر نام تو حضورت را دلسوزانه تر از پدر و مادر احساس کنم، چه زیبا بود آن لحظه که به من آموختی آنچه در آزمایشگاه مورد آزمایش قرار می گیرد ایمان من است و آنکه دعای یک گل می تواند مسیر واکنشی را تغییر دهد و آنکه نماز پس از دیدن یک بلور شفاف تر است .

تشکر فراوان از زحمات و حمایت های بی دریغ استاد فرزانه خانم دکتر افسانه زنوزی که در این مدت افتخار شاگردی ایشان را داشتم.

همچنین از جناب آقای دکتر قائمی که قبول زحمت فرمودند و مشاوره این پایان نامه را پذیرفتند کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرامی دکتر فندی، دکتر ادیب و دکتر کیانمهر که در طول دوره کارشناسی ارشد افتخار شاگردی ایشان را داشتم کمال تشکر را دارم.

بر خود واجب می دانم از زحمات بی دریغ و دلسوزانه خانم طالبی در امور آزمایشگاه ، آماده سازی پایان نامه و مقالات سپاسگزاری ویژه داشته باشم.

همچنین لازم می دانم از دوستان عزیزم آقایان کمالی، ریاضتی ، یاری، خاکساریان، طباطبایی، رئوفی مقدم، طاهری و خانم ها میرزازاده، ایزکیان، سرانجام پور، جهانگیری، میرعلی نقی، مقیمی و پیوندی که در این مدت افتخار آشنایی ایشان را داشته و از رهنمون های ایشان استفاده کرده ام تشکر کنم.

در پایان از پدر و مادر عزیزم که همواره شرایط رشد و پیشرفت را در تمام مراحل زندگی برای من فراهم کردند و بعد از خداوند مهربان یارو یاور من بودند صمیمانه تشکر می کنم.

فهرست

فصل اول: کلیات

۲	۱-۱- شیمی سبز.....
۴	۲-۱- شیمی امواج مایکرو.....
۸	۱-۲- واکنش های چندجزئی بر پایه ایزوسیانیدها.....
۸	۱-۱-۲- واکنش چندجزئی پسرینی.....
۱۰	۲-۱-۲- واکنش چندجزئی یوگی.....
۱۰	۳- انواع افزایش به باندهای سه گانه کربن کربن فعال شده.....
۱۱	۱-۳- افزایش ترکیبات حاوی هیدروژن اسیدی به باندهای سه گانه کربن کربن.....
۱۱	۱-۱-۳- افزایش الکل ها.....
۱۲	۲-۱-۳- افزایش آمینها.....
۱۶	۳-۱-۳- افزایش تیولها.....
۱۸	۱-۲-۳- افزایش H-X به باندهای سه گانه کربن کربن.....
۱۹	۳-۳- کاربردهای سنتزی.....
۲۱	۴-۳- افزایش ترکیباتی که هیدروژن فعال ندارند.....
۲۱	۱-۴-۳- افزایش آمینهای آروماتیک نوع سوم.....
۲۵	۲-۴-۳- افزایش آمینهای نوع سوم.....

۲۸۵-۳- افزایش تریبات حاوی گوگرد.....
۳۲۶-۳- افزایش ترکیبات حاوی فسفر.....
۳۶۴- ایمینولاکتونها.....
۳۶۴-۱- مقدمه.....
۳۷۴-۲- روشهای سنتز.....
۳۷۴-۲-۱- روشهای سنتزی بدون استفاده از ایزوسیانیدها.....
۳۷۴-۲-۱-۱- با استفاده از جانشینی درون مولکولی.....
۳۸۴-۲-۱-۲- با استفاده از α -هیدروکسی کتونها.....
۳۹۴-۲-۱-۳- با استفاده از روش halocyclization ترکیبات غیر اشباع.....
۴۰۴-۲-۱-۴- حلقوی شدن ۲،۳-آلن آمیدها توسط CuBr_2
۴۱۴-۲-۱-۵- حلقوی شدن ۲،۳-آلن آمیدها در حضور پالادیوم و آلکیل یدیدها.....
۴۱۴-۲-۲- سنتز ایمینولاکتونها بر پایه ایزوسیانیدها.....
۴-۲-۲-۱- سنتز ایمینولاکتونها بر اساس واکنش سه جزئی ایزوسیانید، P -بنزوکوئینون و
۴۲سترهای استیلنی.....
۴-۲-۲-۲- سنتز ایمینولاکتونها بر اساس واکنش سه جزئی ایزوسیانید، آسنتیلن-۲،۱-دی
۴۲اون و استرهای استیلنی.....
۴-۲-۲-۳- سنتز ایمینولاکتونها بر اساس واکنش سه جزئی ایزوسیانید، سیکلوبوتن دی اون و

۴۳استرهای استیلنی
	۴-۲-۲-۴- سنتز ایمینولاکتونها بر اساس واکنش سه جزئی ایزوسیانید، آلدهیدها و استرهای
۴۴استیلنی
۴۶۳-۲-۴- بررسی واکنشهای N-ایزوسیانیدها
۴۶۱-۳-۲-۴- در حضور سوبستراهای آلدهیدی
۴۷۲-۳-۲-۴- در حضور سوبستراهای دی کربنیلی
۴۸بخش تجربی ۱
۴۹مقدمه
۴۹۱-۵- روش کلی سنتز ایمینولاکتونها
	۱-۱-۵- سنتز دی متیل ۵-(سیکلوهگزیل ایمینو)-۲-(تری فلوئورومتیل)-۲-۵-دی هیدرو-
۵۰۲-فنیل فوران-۳-۴-دی کربوکسیلات (۱)
	۲-۱-۵- سنتز دی اتیل ۵-(سیکلوهگزیل ایمینو)-۲-(تری فلوئورومتیل)-۲-۵-دی هیدرو-
۵۲۲-فنیل فوران-۳-۴-دی کربوکسیلات (۲)
	۳-۱-۵- سنتز دی متیل ۵-(ترشری-بوتیل ایمینو)-۲-(تری فلوئورومتیل)-۲-۵-دی هیدرو-
۵۴۲-فنیل فوران-۳-۴-دی کربوکسیلات (۳)
	۴-۱-۵- سنتز دی اتیل ۵-(ترشری-بوتیل ایمینو)-۲-(تری فلوئورومتیل)-۲-۵-دی هیدرو-
۵۵۲-فنیل فوران-۳-۴-دی کربوکسیلات (۴)
	۵-۱-۵- سنتز دی متیل ۵-(۲-۴-تری متیل پنتان-۲-ایلیمیونو)-۲-(تری فلوئورومتیل)-

۵۷دی هیدرو-۲-فنیل فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات(۵).....
	۵-۱-۶- سنتز دی اتیل ۵-(۲و۴و۴-تری متیل پنتان-۲-ایلمینو)-۲-تری فلودورو متیل)-
۵۸دی هیدرو-۲-فنیل فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات(۶).....
۶۰۲-۵- سنتز ایمینولاکتونهای حاوی کلر و برم.....
	۵-۲-۱- سنتز دی اتیل ۲-(کلرومتیل)-۵-(سیکلوهگزیل ایمینو)-۲و۵-دی هیدرو-۲-فنیل
۶۱فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات (۷).....
	۵-۲-۲- سنتز دی اتیل ۵-(ترشیو بوتیل ایمینو)-۲-(کلرومتیل)-۲و۵-دی هیدرو-۲-فنیل
۶۳فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات(۸).....
	۵-۲-۳- سنتز دی اتیل ۲-(بروممتیل)-۵-(سیکلوهگزیل ایمینو)-۲و۵-دی هیدرو-۲-فنیل
۶۵فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات (۹).....
	۵-۲-۴- سنتز دی متیل ۲-(کلورومتیل)-۵-(سیکلوهگزیل آمینو)-۲و۵-دی هیدرو-۲-فنیل
۶۶فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات (۱۰).....
	۵-۲-۵- سنتز دی متیل ۲-(برومو متیل)-۵-(سیکلوهگزیل ایمینو)-۲و۵-دی هیدرو-۲-فنیل
۶۸فوران-۳و۴-دی کربوکسیلات (۱۱).....
۷۰ ضمائم
۱۲۸ بخش دوم
۱۳۰۱-۶- پیریمیدین ها.....
۱۳۰۱-۱-۶- بنزوپیرانو پیریمیدین ها.....
	۱-۱-۱-۶- سنتز بنزوپیرانو پیریمیدین ها از مترکم کردن سیانواستات و سایسل آلدئید در

۱۳۰مجاورت آمونیوم استات
۱۳۱۶-۱-۱-۲- سنتز بنزوپیرانوپیروپیرومیدین ها از طریق حدواسط ۳- کربامویل-۲- ایمینو کرومن
۶-۱-۱-۳- سنتز بنزوپیرانوپیروپیرومیدین ها از طریق متراکم کردن ۳-آمینو کروتونیتریل و
۱۳۲سالیسیل آلدهید
۱۳۶بخش تجربی ۲
۱۳۷مقدمه
۱۳۷روش کلی سنتز
۱۳۹۲-۴-(پیپیریدین-۱-ایل)-۵H-کرومنو[۲,۳-d] پیرومیدین-۲-ایل(فنول)(۷a)
۴-متوکسی-۲-(۷-متوکسی-۴-(پیپیریدین-۱-ایل)-۵H-کرومنو[۲,۳-d] پیرومیدین-۲-ایل)
۱۴۱ایل(فنول)(۷b)
۴-کلرو-۲-(۷-کلرو-۴-(پیپیریدین-۱-ایل)-۵H-کرومنو[۲,۳-d] پیرومیدین-۲-ایل(فنول)
۱۴۳(۷c)
۱۴۵۴-کلرو-۲-(۷-کلرو-۴-موفولینو-۵H-کرومنو[۲,۳-d] پیرومیدین-۲-ایل(فنول)(۷d)
۱۴۷۲-۴-(دی متیل آمینو)-۵H-کرومنو[۲,۳-d] پیرومیدین-۲-ایل(فنول)(۷e)
۴-برومو-۲-(۷-برومو-۴-(دیمتیل آمینو)-۵H-کرومنو[۲,۳-d] پیرومیدین-۲-ایل(فنول)
۱۴۹(۷f)
۱۵۱ضمائم
۱۸۱مراجع

فصل اول

کلیات

به نام خدا

۱- شیمی سبز^۱:

تولید و سنتز هزاران هزار دارو که اکثرا به دلیل پیچیدگی ساختاری، بسیار زمان بر و با مصرف مقادیر زیاد انرژی و حلال و مواد اولیه زیان آور همراه است، جامعه شیمی دارویی را بر آن داشت که اقدام به توسعه و طراحی پروتکلی نماید تا سنتزهای دارویی تا حد امکان طی مراحل با اثرات زیان بار زیست محیطی کمتر انجام شوند. این امر محقق خواهد شد اگر: مواد اولیه با دقت و بر اساس اثرات زیست محیطی انتخاب شوند، مراحل سنتز تا جایی که امکان دارد کاهش یابد، از حلالهای مناسب و واکنشگرهای با اثرات مخرب کمتر استفاده شود و در نهایت، انتخاب یک روش مناسب و کم هزینه در مرحله جداسازی می تواند در دسترسی به شرایط ایده آل بسیار مفید باشد.

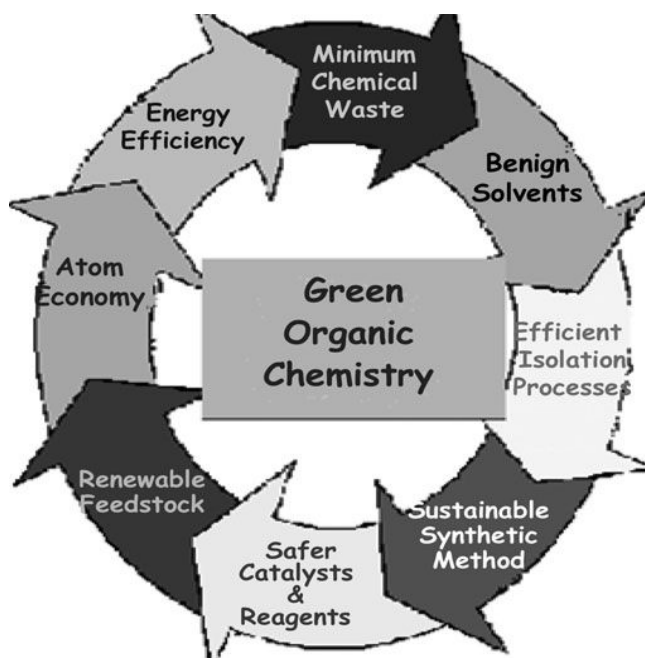
با در نظر گرفتن تمام مراحل فوق شیمی سبز در تمام مراحل سنتز پدیدار خواهد شد، البته در تمام مراحل باید افزایش راندمان محصولات مطلوب و همچنین کاهش مصرف انرژی و مواد اولیه نیز در نظر گرفته شود.

۱-۱ آیا روش سنتز مورد نظر شما بر اصول شیمی سبز استوار است؟

این یک سوال بسیار مهم و مطرح است که فکر بسیاری از شیمیدانان بخصوص شیمیدانان آلی را به خود جلب کرده است. به همین منظور ۱۲ اصل برای مقایسه و ارزیابی یک واکنش یا یک فرایند سنتزی وجود دارد که بر اساس آن می توان سبز بودن یک واکنش را مورد ارزیابی قرار داد. این اصول یک فرایند سنتزی را از دیدگاه های مختلف مورد ارزیابی قرار می دهد که شامل: حلال یا حلالهای به کار رفته، محاسبه مقدار

^۱-Green chemistry

محصولات نامطلوب تولید شده در هر مرحله، نوع کاتالیزورها و واکنشگرهای مورد استفاده قرار گرفته (از نظر قابلیت استفاده مجدد)، تعداد مراحل سنتزی (راندمان و کارایی هر مرحله)، اقتصاد اتمی^۱ و در نهایت استفاده از واکنش دهنده ها و مواد اولیه با اثرات مخرب زیست محیطی کمتر است. (شکل ۱-۱)



شکل ۱-۱: اصول شیمی سبز

فراهم آوردن تمام اصول فوق و در نظر گرفتن تمام آنها در یک فرایند سنتزی جدید بسیار مشکل است، ولی با رعایت تعداد بیشتری از اصول فوق می توان تا حد مقدور به شرایط آرمانی نزدیک شد.

حلالها نقش بسیار مهمی را در رابطه با اثرات مخرب زیست محیطی به عهده دارند که می تواند اثرات نامطلوبی بر هزینه ها و حتی سلامتی محقق و محیط آزمایشگاه داشته باشد. فراربت و اشتعال پذیری بالا آنها را به اصلی ترین عامل آلاینده محیط زیست تبدیل کرده است بدینرو انتخاب حلال مناسب یکی از موثرترین اصول فوق به حساب می آید. استفاده از حلال در واکنشهای آلی به دلیل ضرورت در فرایندهایی مانند اختلاط مناسب

^۱ -atom economy

واکنش دهنده ها، کمک به حرارت دهی یکنواخت و حتی گاهی اوقات نقش تعیین کننده در جهت‌گزینی^۱ و شیمی‌گزینی^۲ الزامیست.

با بکار بستن اصول زیر میتوان نقش آلاینده‌گی حلالها را به حداقل مقدار ممکن کاهش داد:

۱- جایگزینی حلالهای سمی و زیان آور با حلالهای دوستدار محیط زیست.

۲- استفاده از حلالهای زیستی^۳، حلالهایی که مانند اتانول قابلیت تجدیدپذیری دارند.

۳- جایگزینی حلالهای آلی با سیالهای فوق بحرانی^۴ مانند کربن دی‌اکسید که با محیط زیست سازگارند و یا سیالات یونی که به خاطر داشتن فشار بخار پایین کمتر در محیط منتشر می‌شوند.

۴- استفاده از تکنولوژی دوفازی: استفاده از حلالهای فلوئوره و محلولهای یونی تجدیدپذیر به همراه محیطهای

آبی و کربن دی‌اکسید فوق بحرانی. [۱]

۲-۱ شیمی امواج مایکرو^۵:

شیمی امواج مایکرو علم کاربرد امواج مایکرو در واکنش‌های شیمیایی جهت بهبود شرایط انجام واکنش است. امواج مایکرو میدان‌های الکتریکی با فرکانس‌های بالا ایجاد می‌کنند که می‌تواند هر نوع ماده که از ترکیبات قطبی تشکیل شده باشند را تحت تاثیر قرار دهد و ایجاد حرارت کند. استفاده از امواج مایکرو در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی را می‌توان برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ مشاهده نمود ولی استفاده از این ابزار نیرومند در بهینه‌سازی شرایط واکنش‌های شیمیایی را می‌توان به سالهای دورتر یعنی حدود ۱۹۵۰ مرتبط ساخت. در

^۱ - regioselectivity

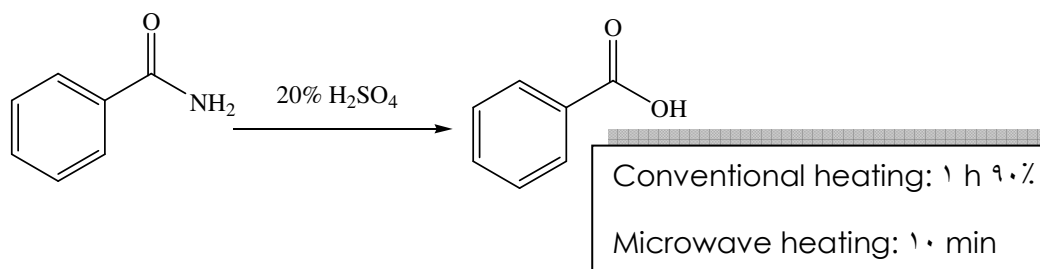
^۲ - chemoselectivity

^۳ - biosolvents

^۴ - super critical solvents

^۵ -microwave chemistry

سال ۱۹۸۶ ریچارد گدی^۱ و همکارانش مقاله ای را تحت عنوان استفاده از امواج مایکرو در سنتز سریع ترکیبات آلی گزارش کردند [۲،۳] که اولین گزارش علمی مبنی بر استفاده و مزایای حاصل از کاربرد علمی و آزمایشگاهی امواج مایکرو در سنتز آلی به حساب می آید. در این مقاله چهار نوع واکنش مختلف که شامل هیدرولیز بنزآمید به بنزوئیک اسید در شرایط اسیدی است مورد مطالعه و بحث قرار گرفته است. (شکل ۱-۲)



شکل ۱-۲

افزایش باور نکردنی سرعت واکنش که حدود ۱۰۰۰-۵ برابر روش های حرارت دهی کلاسیک و متعارف تعیین شده بود موجبات جلب نظر بسیاری از محققان را فراهم آورد. در همان سال مطالعات مستقلی توسط تیم تحقیقاتی گیگوئر^۲ و ماجتیچ^۳ ثابت کرد که کاربرد امواج مایکرو تاثیر بسیار مطلوبی بر سرعت واکنشهای دیلز-آلدر، کلایزن و واکنش ان^۴ دارد که این مشاهدات نیز در همان مجله به چاپ رسید. [۴] بعد از گزارش این دو مقاله موج وسیعی از فعالیت های علمی و آزمایشگاهی در زمینه کاربرد امواج مایکرو در جهان شکل گرفت که حاصل آن ۲۰۰ مقاله علمی در سال ۱۹۹۴ بود که این تعداد در سال ۲۰۰۱ به ۱۰۰۰ مقاله افزایش یافت.

امروزه راکتورهای خاصی به منظور انجام واکنشهای شیمیایی تحت تابش امواج مایکرو طراحی و ساخته شده است که از کارایی بالایی برخوردار هستند و مجهز به اجزای مفیدی مانند: همزن مغناطیسی^۵ هستند و

^۱ - Richard Gedye

^۲ - Giguere

^۳ - Majetich

^۴ - ene

^۵ - built-inmagnetic stirring

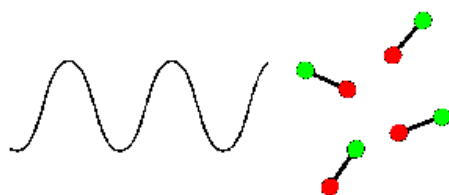
همچنین توانایی کنترل دقیق دمای واکنش را به کمک پرابهای فلوئوروپتیک^۱، ترموکوپل^۲ و یاحسگرهای مادون قرمز^۳ دارند و با برخورداری از نرم افزاری پیشرفته امکان کنترل فشار/دما را توسط تنظیم توان خروجی فراهم آورده است.

دو مکانیسم عمده در تبدیل امواج مایکرو به انرژی حرارتی شامل: ۱-پلاریزاسیون دوقطبی^۴ و ۲-مکانیسم رسانائی^۵ است که به اختصار مورد بحث قرار می گیرند.

۱- پلاریزاسیون دو قطبی

وقتی مولکولی در حلال قطبی مانند آب، متانول، اتانول، تتراهیدروفوران و غیره قرار گرفته باشد نیروهای بین مولکولی موجب پدید آمدن نوعی اینرسی می شود که در مقابل حرکت مولکولها ایستادگی می کند. وقتی یک میدان الکتریکی با فرکانس بالا به کار رود مولکول قطبی سعی می کند که از میدان ایجاد شده تبعیت کند اما اینرسی بین مولکولی از هر گونه حرکت آن جلوگیری به عمل می آورد، در نتیجه هیچ حرکتی دیده نمی شود. اگر فرکانس نوسان میدان خیلی کم باشد مولکولها به صورت یکنواخت پلاریزه می شوند و مجدداً هیچ نوع حرکت تصادفی^۶ دیده نمی شود ولی وقتی که از یک میدان الکتریکی که با فرکانس متوسط نوسان می کند استفاده شود، مولکولها اکثراً ولی نه لزوماً تمام آنها قادر خواهند بود که خود را با فاز نوسانگر هماهنگ کنند در این حالت حرکت های تصادفی مولکولها که برای تبعیت از میدان انجام می شود به صورت انرژی حرارتی نمایان خواهد شد. (شکل ۱-۳)

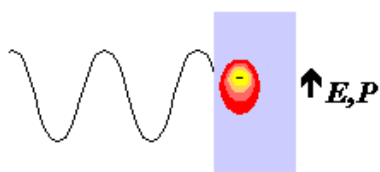
^۱ - fluoro optic probes
^۲ - shielded thermocouples
^۳ - IR sensors
^۴ - dipolar polarisation
^۵ - conduction mechanism
^۶ - random



شکل ۱-۳

۲- مکانیسم رسانایی

وقتی نمونه تحت تابش قرار گرفته هادی جریان الکتریسیته باشد حاملان بار مانند الکترونها، یونها و غیره بر اثر میدان الکتریکی القا شده شروع به حرکت از میان ماده می کنند که این امر در نهایت منجر به پلاریزاسیون می شود. هر نوع مقاومت الکتریکی بر سر راه این جریانات القایی موجب بروز انرژی به شکل حرارتی می شود، در مورد مواد با قابلیت رسانایی مناسب، پلاریزاسیون کامل می تواند در مدت زمان بسیار کوتاهی (10^{-18} ثانیه) به وقوع بپیوندد. (شکل ۱-۴)



شکل ۱-۴

اگر دو حجم یکسان از آب را که یکی از نمونه ها حاوی مقداری نمک و دیگری آب خالص باشد را تحت تابش امواج مایکرو در شرایط یکسان قرار دهیم مشاهده خواهد شد که نمونه حاوی نمک به دلیل امکان تبدیل امواج مایکرو از طریق هر دو مکانیسم فوق به صورت همزمان با سرعت بیشتری شروع به گرم شدن خواهد کرد.

۱-۲ واکنشهای چند جزئی بر پایه ایزوسیانیدها:

در سال ۱۸۵۹ شیمی ایزوسیانیدها با تهیه آلایل ایزوسیانید از آلایل یدید و نقره سیانید، توسط لیک^۱ آغاز شد. هشت سال بعد گاتیر^۲، آلکیل ایزوسیانیدها را تهیه کرد و در همان زمان هوفمان^۳ روش تهیه ایزوسیانیدها را از آمینها، کلروفرم و پتاسیم هیدروکسید ابداع و معرفی کرد. برای یک قرن بعد تنها دوازده ایزوسیانید ساخته شدند. در سال ۱۹۲۱، پسرینی^۴ اولین واکنش چند جزئی ایزوسیانیدها را پایه گذاری کرد که منجر به تهیه α -آسیلوکسی کربوکسامیدها شد. دلیل اینکه شیمی ایزوسیانیدها در سالهای پس از پسرینی توجه محققان را به خود جلب نکرد، نه به دلیل مشکوک بودن محققان به سمیت ایزوسیانیدها بود و نه به دلیل بوی بد ایزوسیانیدها، بلکه به دلیل فقدان روشی مناسب برای تهیه مقادیر کافی و خالص از ایزوسیانیدها بود. مرحله آخر سنتز آنتی بیوتیک زانتوسیلین^۵ توسط هگدورن^۶ در سال ۱۹۵۶، شامل سنتز یک ایزوسیانید با استفاده از روش آبگیری از فرمامیدهای دارای یک استخلاف روی نیتروژن می باشد. از آن پس ایزوسیانیدهای بسیاری با این روش دردسترس قرار گرفتند و شیمی ایزوسیانیدها در طی سالهای بعد بطور ناگهانی رشد زیادی پیدا کرد. ایزوسیانیدها دارای اتم کربن دوظرفیتی هستند که در طی واکنشها به کربن چهارظرفیتی تبدیل می شود. این مسیر اکسایشی برگشتناپذیر بوده و گرمازا می باشد.

۱-۱-۲ واکنش چند جزئی پسرینی

در این واکنش که توسط ماریو پسرینی^۷ در سال ۱۹۲۱ گزارش شده است، ایزوسیانیدها، آلدهیدها و کربوکسیلیک اسیدها در یک واکنش سه جزئی به α -آسیلوکسی کربوکسامیدها تبدیل می شوند. واکنش در یک حلال بی اثر و در دمای متعارفی انجام می شود. حلالهای قطبی که میل زیادی به تشکیل پیوند هیدروژنی دارند، واکنش را مختل می کنند. مکانیسم واکنش شامل حمله ایزوسیانید به کربن آلدهید فعال شده با

^۱ - Lieke

^۲ - Gautier

^۳ - Hofmann

^۴ - Passerini

^۵ - Xanthocilline

^۶ - Hagedorn

^۷ - Mario Passerini