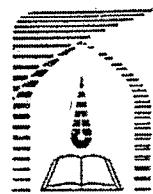


10 P.M.



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

رساله دکتری شیمی (آلی)

عنوان

ستز سیستم‌های هتروسیکلی جدید با استفاده از واکنش‌های چند جزئی اتیل برموپیرووات

نگارش

زینت السادات حسینی

استاد راهنما

دکتر عیسی یاوری

۱۳۸۷ / ۰۱ / ۲۰

اردیبهشت ۱۳۸۷

۱۶۴۸۱✓

بسمه تعالیٰ

۱۴۷



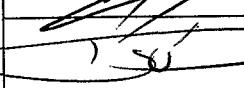
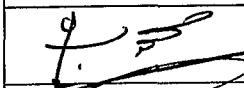
دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم زینت السادات حسینی رساله واحدی خود را با عنوان: «ستز سیستم های هتروسیکلی چدید با استفاده از

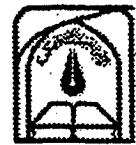
واکنش های چند جزئی اتیل برمپیرووات» در تاریخ ۸۷/۲/۲ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای	آقای دکتر عیسی یاوری	استاد	
۲- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر محمد زمان کسانی	دانشیار	
۳- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر علیرضا محجوب	استاد	
۴- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر سعید بلاابی	استاد	
۵- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر رحیم حکمت شعار	استاد	
۶- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر محمد زمان کسانی	دانشیار	

۱۳۸۷ / ۰۲ / ۰۵ :

۱۰۳۸۱۷



بسمه تعالیٰ

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشگاه تربیت مدرس، میین بخشی از فعالیتهای علمی پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگشتن اسناد)، عبارت ذیل را چاپ کند
«کتاب حاضر حاصل پایان نامه حکایتی اول شد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **درستی سیر** آگاه است که در سال ۱۳۸۷ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکلر خانم اجنب آقای دکتر **عمران لیورس** ، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر **و** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس ، تادیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفاده حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ این جناب **نریمان اسد حسینی** دانشجوی رشته **سیر** آگاه مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **نریمان اسد حسینی**
تاریخ و امضای: ۸۷/۱۲/۲

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوانین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آئین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

تقدیم به

آنانی که تحقیق، تفکر، خداشناسی، اخلاق نیکو و انسانیت را آموزش می دهند

تقدیم به

آنانی که ارزش خود را در آنچه بدست می آورند نمی دانند

بلکه در آنچه مشتاق آنند، می دانند

و

تقدیم به

همراهان همیشگی زندگی من

پدر و مادرم

شکر پروردگار یگانه‌ای که رحمت بی‌دريغش چون ابر بهار، شادی بخش تمامی مراحل زندگیم
بوده است.

اکنون به مدد لطف و نظر عنايت آن قادر متعال توفيق آن را يافتم، تا اين مجموعه را به عنوان رساله دکtri ارائه نمایم، برخود لازم می‌دانم تا به رسم ادب و حق‌شناسی کمال امتنان و نهايit ارادت قلبی ام را نسبت به استاد بزرگوار و ارجمند جناب آقای دکتر عیسیی ياوری که با غنای علمی و انگیزه بالای خود همواره الهام بخش اينجانب در کلیه مراحل تحصیل بوده اند، ابراز نمایم.

از استاد متعهد و محترم جناب آقای دکتر علیرضا محجوب و جناب آقای دکتر محمد زمان کسايی که با آرمانی بالا، تکيه گاه اينجانب بوده‌اند و زحمت داوری اين پایان‌نامه را به عهده داشته‌اند، قدردانی می‌نمایم.

احترام قلبی خود را تقديم استاد بزرگوار جناب آقای دکتر سعید بلايی و جناب آقای دکتر رحيم حكمت شعار می‌نمایم که زحمت داوری رساله و شرکت در جلسه دفاعیه اينجانب را تقبل نموده‌اند.

از جناب آقای دکتر عبدالعلی علیزاده، مدیریت محترم گروه شیمی، به خاطر حمایت و همکاریشان که سهم قابل توجهی در این توفيق داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایم. صمیمانه‌ترین سپاس‌ها را تقديم دوستان مستعد خود خانم‌ها: مریم صباغان، ساناز سوری، نرگس حسینی، سامرہ سیفی، فائزه شیرگاهی، الـهـ کوثری و آقایان: مجید غضنفرپور، لقمان مرادی، مهدی سیروس‌پور، انور میرزايی و آکو مختارپوریانی سنتدج نموده و از یکتای عالم پیروزی و شکوفایی ایشان را خواهانم.

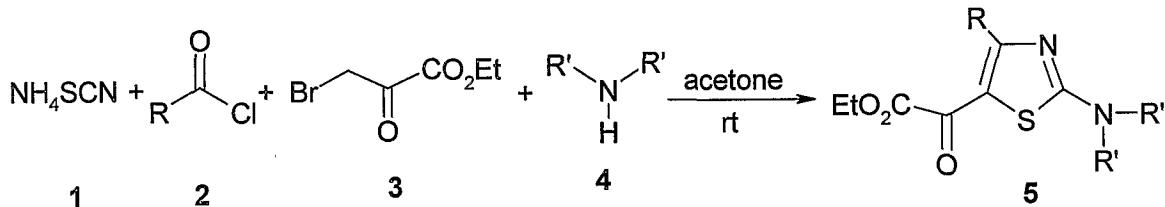
از آقایان حمیدرضا بیژن‌زاده، مجید عباسپور، نجف آهوبای و خانم فراهانی که همواره مساعدت و همکاری داشته‌اند، سپاسگزارم.

جا دارد تا مراتب قدردانی خود را نسبت به گروه شیمی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر حمایت و همکاریشان که سهم قابل توجهی در این توفیق داشته‌اند، اعلام نمایم.

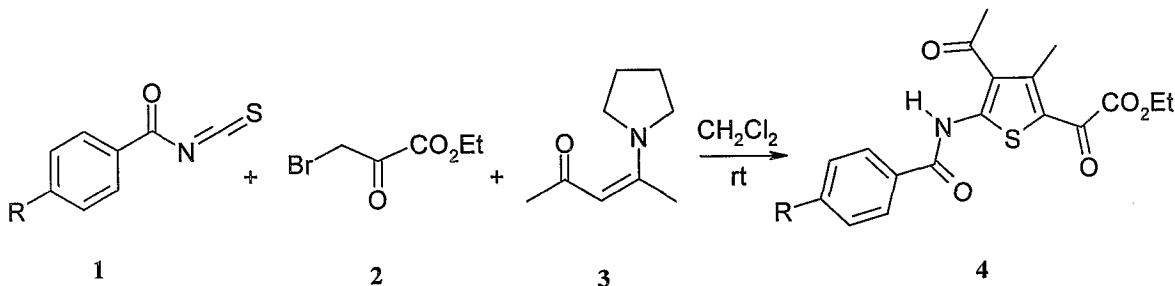
و در خاتمه از تمامی عزیزانی که هر یک به نحو مقتضی در تدوین این مجموعه مرا یاری رسانده و موجب دلگرمی‌ام بوده‌اند، سپاسگزارم.

حکیمہ:

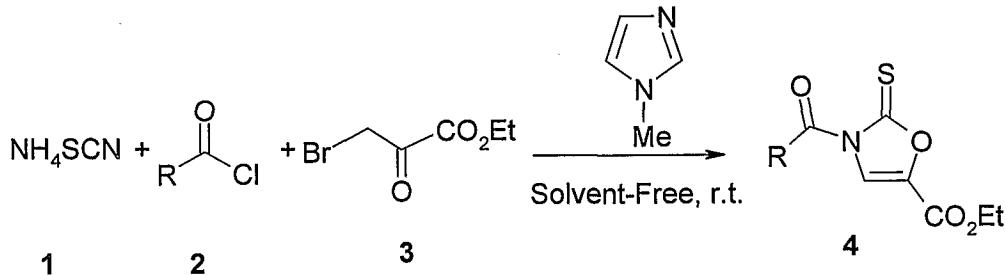
واکنش آمونیوم تیو سیانات ۱، اسید کلرید ۲، و اتیل برموپیروروات ۳ در مجاورت آمینهای نوع دوم ۴، اتیل ۲-(۴-آریل-۲-آلکیل آمینو-۱،۳-تیازول-۵-یل)-۲-اکسواستات ۵ را با بازده ۷۶-۹۰٪ تولید می کند.



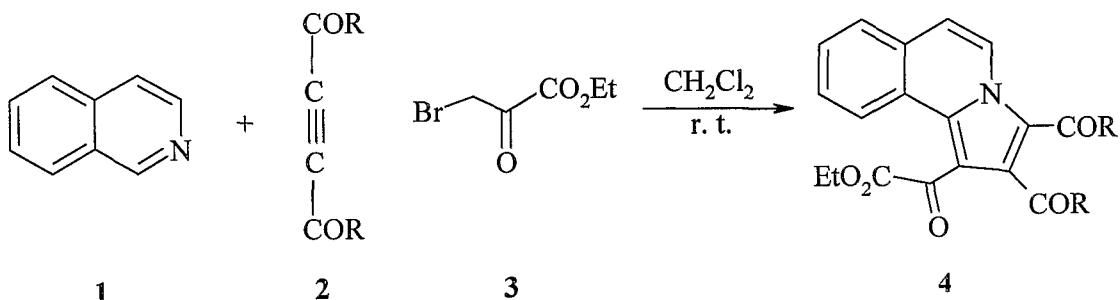
۵-بنزوئیل آمینو-۳-متیل-۱۲-تی انیل)-۲-اکسواستات ۴ را بدست می دهد.



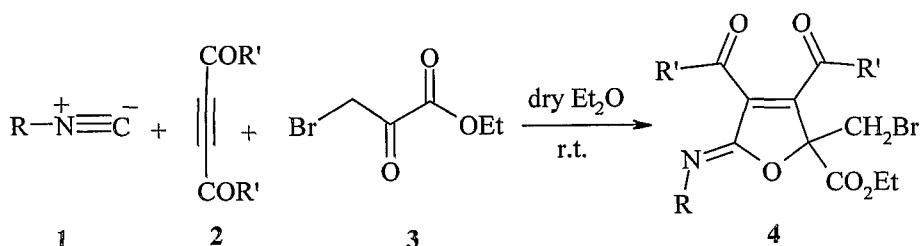
واکنش آمونیوم تیوسیانات ۱، اسید کلرید ۲ و اتیل برموپیرووات ۳ در مجاورت مقدار کاتالیزوری N-متیل ایمیدازول، در شرایط بدون حلال، اتیل-۲-تیوكسو-۲،۳-دی هیدرو-۱،۳-اکسازول-۵-کربوکسیلات ۴ را با بازده بالا تولید می کند.



واکنش بین ایزوکینولین ۱، و ترکیبات استیلنی کم الکترون ۲ در مجاورت اتیل برموپیرووات ۳ در دمای اتاق و در حلال دی کلرومتان، پیرولو-[۲،۱-ا]-ایزوکینولین-۲،۳-دی کربوکسیلات ۴، را با بازده ۹۱-۹۴٪ تولید می کند.



واکنش آریل(آلکیل) ایزوسیانید ۱ و استیلن های فعال شده ۲ در مجاورت اتیل برموپیرووات ۳ در حلال اتر خشک و در دمای اتاق اتیل ۲-بروموتیل-۲،۵-دی هیدرو-فوران-۲-کربوکسیلات ۴ را بدست می دهد.



کلید واژه‌ها: واکنش چند جزئی، اتیل برموپیرووات، انامینون، تیازول، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات، ایروسیانید، دی بنزوئیل استیلن، بنزوئیل ایزووتیوسیانات، *N*-متیل ایمیدازول، ایزوکینولین

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	
ستز تیازول های پراستخلاف با استفاده از واکنشهای چند جزئی اتیل برموپیرووات ۱	۱
۱-۱- مقدمه ۲	۲
۱-۲- ستز حلقه تیازول ۳	۳
۱-۳- ستز مشتقات تیازول با استفاده از واکنش های چهار جزئی اسید کلریدها، آمین های نوع دوم، اتیل برموپیرووات و آمونیوم تیوسیانات ۱۰	۱۰
۱-۴- بحث و نتیجه گیری ۱۱	۱۱
۱-۵- بخش تجربی ۱۲	۱۲
۱-۵-۱- دستگاهها و مواد شیمیایی ۱۲	۱۲
۱-۵-۲- روش عمومی تهیه تیازول های پراستخلاف ۱۳	۱۳
فصل دوم	
ستز تیوفن های پراستخلاف از طریق واکنشهای چند جزئی اتیل برموپیرووات ۲۸	۲۸
۲-۱- مقدمه ۲۹	۲۹
۲-۲- ستز حلقه تیوفن ۳۰	۳۰
۲-۳- ستز مشتقات تیوفن با استفاده از واکنشهای چند جزئی بنزوئیل ایزو تیوسیانات، انامینون ها و اتیل برموپیرووات ۳۴	۳۴

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۵	۴-۲- بحث و نتیجه گیری
۳۷	۲- بخش تجربی
۳۷	۱-۵-۱- دستگاهها و مواد شیمیایی
۳۷	۲-۵-۲- روش عمومی تهیه تیوفن های عامل دار شده ۱۴ و ۲۱
فصل سوم	
۴۷	ستز ۱،۳- اکسازول-۲- تیون ها با استفاده از واکنشهای چند جزئی اتیل برموپیرووات
۴۸	۱-۳- مقدمه
۴۹	۲-۳- ستز حلقه اکسازول
۵۲	۳-۳- ستز ۱،۳- اکسازول-۲- تیون
۵۴	۴-۳- بحث و نتیجه گیری
۵۵	۵-۳- بخش تجربی
۵۵	۱-۵-۳- دستگاهها و مواد شیمیایی
۵۶	۲-۵-۳- روش عمومی تهیه ۱،۳- اکسازول-۲- تیون ۴ و ۱۱
فصل چهارم	
۶۷	ستز پیرولو- [۲،۱]- ایزو کینولین، پیرولو- [۱،۲]- کینولین و ایندولیزین ها

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۴- مقدمه	۶۸
۴-۲- خواص ایندولیزین‌ها	۶۸
۴-۳- ستز ایندولیزین‌ها	۶۹
۴-۳-۱- واکنش‌های تراکمی (روش A)	۶۹
۴-۳-۱-۱- واکشم تراکم ۲-آلکیلپیریدین با استیک انیدرید (واکشم شولتر)	۶۹
۴-۳-۱-۲- واکشم حلقوی شدن پیریدینیوم‌هالیدها (واکشم چی‌چی‌باین)	۷۰
۴-۳-۱-۳- واکشم حلقوی شدن ۳-(۲-پیریدیل)-۱-پروپانول‌ها و مشتقات آن	۷۱
۴-۳-۱-۴- واکنش‌های ترکیبات هتروآروماتیک شامل نیتروژن با استیلینها و اولفینها	۷۲
۴-۲-۳-۴- حلقه زایی ۱،۲-دو قطبی (روش B)	۷۵
۴-۲-۳-۱- واکشم پیریدینیوم و ایلیدهای هتروآروماتیک وابسته	۷۵
۴-۲-۲-۳-۴- واکشم N-ایمینوپیریدینیوم ایلیدها	۷۶
۴-۳-۳-۴- حلقوی شدن ۱،۵-دو قطبی (روش C)	۷۷
۴-۴- ستز پیرولو-[۱،۲-ا]-کینولین، پیرولو-[۱،۲-ا]-کینولین و ایندولیزین‌ها	۷۹
۴-۵- بحث و نتیجه‌گیری	۸۰
۴-۶- بخش تجربی	۸۲
۴-۶-۱- دستگاهها و مواد شیمیایی	۸۲

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۴-۶-۲-روش عمومی تهیه پیرولو-[α -۱،۲-ایزوکینولین ۱]، پیرولو-[α -۱،۲-کینولین ۷ و ایندولیزین ۹	۸۳
فصل پنجم	
ستز ایمینوفوران ها با استفاده از واکنشهای چند جزئی اتیل برموپیروات	۹۶
۹۷	۱-۵ - مقدمه
۹۸	۲- ستز ایمینوفوران
۱۰۰	۳- ستز مشتقات ۵-ایمینو-۲،۵-دیهیدرو فوران
۱۰۱	۴- بحث و نتیجه گیری
۱۰۲	۵- بخش تجربی
۱۰۲	۱-۵-۵ - دستگاهها و مواد شیمیایی
۱۰۳	۲-۵-۵ - روش عمومی تهیه مشتقات ۵-ایمینو-۲،۵-دیهیدرو فوران
فصل ششم	
ایمنی مواد و حاللهای شیمیایی	۱۱۸
۶-۱- ایمنی مواد شیمیایی	۱۱۹
۶-۱-۱- ایزوسیانید	۱۱۹

فهرست مطالب

عنوان	صفحة
۱-۲-۲- دی متیل استیلن دی کربوکسیلات	۱۲۰
۱-۳-۱- پیریدین	۱۲۰
۱-۴-۱- کینولین	۱۲۱
۱-۵-۱- اتیل برمو پیرووات	۱۲۱
۱-۶-۲- ایمنی حلال‌ها	۱۲۱
۱-۶-۱-۲- اتیل استات	۱۲۱
۱-۶-۲-۲- دی کلرومتان	۱۲۲
۱-۳-۱-۶- هگزان-n	۱۲۲
فهرست منابع	۱۲۴

فهرست اشکال

عنوان	صفحة
فصل اول	
شكل ۱-۱- طیف IR ترکیب (۳۱c) ۲۲	
شكل ۱-۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۳۱c) ۲۳	
شكل ۱-۳- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۳۱c) ۲۴	
شكل ۱-۴- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۳۱c) ۲۵	
شكل ۱-۵- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۳۱c) ۲۶	
شكل ۱-۶- طیف Mass ترکیب (۳۱c) ۲۷	
فصل دوم	
شكل ۲-۱- طیف IR ترکیب (۱۴b) ۴۲	
شكل ۲-۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۴b) ۴۳	
شكل ۲-۳- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۴b) ۴۴	
شكل ۲-۴- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱۴b) ۴۵	
شكل ۲-۵- طیف Mass ترکیب (۱۴b) ۴۶	
فصل سوم	

فهرست اشکال

عنوان	
صفحه	
شكل ۳-۱-۳-طیف IR ترکیب (۹a) ۶۲	
شكل ۳-۲-۳-طیف ^1H -NMR ترکیب (۹a) ۶۳	
شكل ۳-۳-۳-طیف باز شده ^1H -NMR ترکیب (۹a) ۶۴	
شكل ۳-۴-۳-طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۹a) ۶۵	
شكل ۳-۵-۳-طیف Mass ترکیب (۹a) ۶۶	
فصل چهارم	
شكل ۴-۱-۴-طیف IR ترکیب (۴۱a) ۹۰	
شكل ۴-۲-۴-طیف ^1H -NMR ترکیب (۴۱a) ۹۱	
شكل ۴-۳-۴-طیف باز شده ^1H -NMR ترکیب (۴۱a) ۹۲	
شكل ۴-۴-۴-طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۴۱a) ۹۳	
شكل ۴-۵-۴-طیف باز شده ^{13}C -NMR ترکیب (۴۱a) ۹۴	
شكل ۴-۶-۴-طیف Mass ترکیب (۴۱a) ۹۵	
فصل پنجم	
شكل ۵-۱-۵-طیف IR ترکیب (۱۷f) ۱۱۰	

فهرست اشکال

عنوان	
صفحه	
۱۱۱	شكل ۲-۵- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۶f)
۱۱۲	شكل ۳-۵- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۶f)
۱۱۳	شكل ۴-۵- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۶f)
۱۱۴	شكل ۵-۵- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱۶f)
۱۱۵	شكل ۶-۵- طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱۶f)
۱۱۶	شكل ۷-۵- طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱۶f)
۱۱۷	شكل ۸-۵- طیف Mass ترکیب (۱۶f)

جدول اختصارات

نام اختصاری	نام ماده
Cy	سیکلو هگزیل
DMAD	دی متیل استیلن دی کربوکسیلات
DEAD	دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات
DBA	دی بنزوئیل استیلن

فصل اول

ستز تیازول های پراستخلاف با استفاده از
واکنشهای چند جزئی اتیل برموپیرووات

