

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین
طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی
آلی

عنوان:

حلقه گشایی ناحیه گزین آزریدین
ها به وسیله پتاسیم تیوسیانات و
افزایش آزا-مایکل آلدئیدها،
کتونها و آمینها در حضور کاتالیست
های مناسب

استاد راهنما:

دکتر برهمن موثق

نگارش:

سکینه خصوصی نیاکی

تیر ۱۳۹۰

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.



This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

تقدیم به:

پدر گرامی و مادر دلسوزم
که موفقیت تحصیلی خود را مدیون زحمات ایشان
هستم؛

تمامی آموزگاران و اساتیدم
که از آغاز تحصیلاتم تا به امروز روشنگر راه
من بودند.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

تقدیر و تشکر

شکر خداوندی را که داشتن او جبران همه نداشته های من است میستایمش ، چون لایق ستایش است.

خدایا، تو را سپاس، که در تمامی مراحل زندگی یاور و پشتیبان من بوده ای. تو را سپاسگزارم که مرا در راه کسب علم و فضیلت قرار داده ای و توفیق کسب دانش را به من عطا نمودی.

از تلاش ها و راهنمایی های همه جانبه استاد فرهیخته و عالیقدر جناب آقای دکتر موثق قدردانی می نمایم.

از اعضای محترم هیات داوران سرکار خانم دکتر درویش و جناب آقای دکتر کسائی که زحمت مطالعه پایان نامه را عهده دار شدند، نهایت تشکر را دارم.

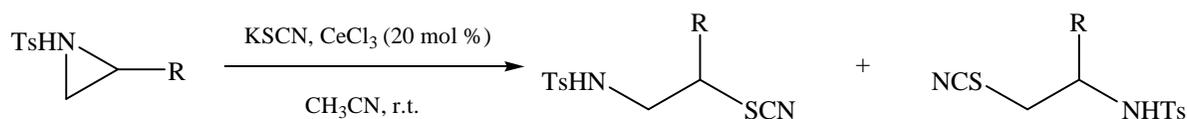
در نهایت از تمام کسانی که به هر نحوی مرا در انجام این پروژه یاری نموده اند کمال تشکر را دارم.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

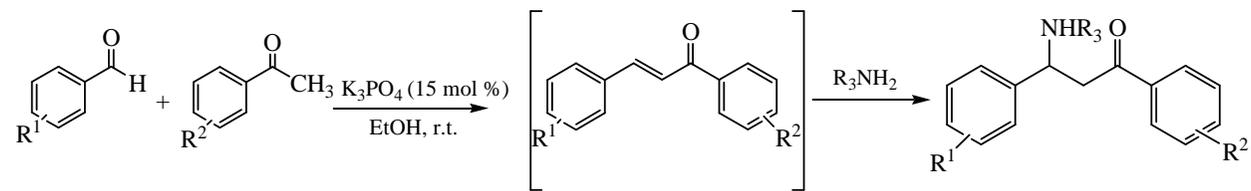
چکیده :

کار تحقیقاتی ارائه شده در این پایان نامه شامل دو بخش می باشد:

در فصل اول β -آمینوتیوسیانات ها از واکنش حلقه گشایی آزیریدین ها به وسیله پتاسیم تیوسیانات در حضور سریم کلراید (۲۰ درصد مولی) و در دمای اتاق در حلال استونیتریل سنتز گردیدند. این واکنش نشان داد که در خصوص آزیریدین های فعال آلیفاتیک خطی نامتقارن ناحیه گزینی مطلق با حمله به ناحیه کم ازدحام از سوی یون تیوسیانات رخ می دهد، در حالی که در آزیریدین های با استخلاف آریل دو محصول به دست آمد که محصول عمده با حمله به ناحیه پر ازدحام تر بود.



در فصل دوم β -آمینو کتون ها به صورت تک ظرفی و سه جزئی از واکنش بین آمین ها با آلدئید های آروماتیک و مشتقات استوفنون طی یک واکنش کلایزن-اشمیت / آزا-مایکل در حضور مقدار کاتالیتیکی (۱۵ درصد مولی) از تری پتاسیم فسفات خشک و اتانول مطلق در دمای اتاق تهیه گردیدند. در ابتدا چالکون ها از تراکم آلدئید ها و کتون ها تهیه شده و سپس بدان آمین اضافه شده تا محصول نهایی طی مدت زمان بسیار کوتاه و راندمان بالا تهیه گردد:



This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فصل اول: سنتز β -آمینو تیو سیانات ها

بخش اول : تئوری

- ۱-۱ مقدمه..... ۳
- ۱-۱-۱ آزریدین ها..... ۳
- ۲-۱-۱ سنتز β -آمینو تیو سیانات ها..... ۴
- ۳-۱-۱ سریم کلراید..... ۶

بخش دوم : بحث و نتیجه گیری

- ۲-۱ بحث و نتیجه گیری..... ۱۱
- ۱-۲-۱ خصوصیات فیزیکی و اطلاعات طیفی برخی β -آمینو تیو سیانات ها..... ۱۸

بخش سوم : تجربی

- ۳-۱ اطلاعات عمومی..... ۲۲
- ۱-۳-۱ روش عمومی تهیه N -توسیل آزریدین ها..... ۲۲
- ۳-۳-۱ روش عمومی تهیه β -آمینو تیو سیانات ها..... ۲۳
- ۴-۳-۱ روش تهیه ۲- نیوسیاناتو- N -توسیل سیکلو هگزان آمین..... ۲۳
- مراجع..... ۲۵
- پیوست ها..... ۲۸

فصل دوم : سنتز β -آریل- β -آمینو کربونیل ها

بخش اول : تئوری

- ۱-۲ مقدمه..... ۴۲
- ۱-۱-۲ β -آریل- β -آمینو کتون ها..... ۴۲
- ۲-۱-۲ چالکون ها..... ۴۲
- ۱-۲-۱-۲ کاربرد های چالکون ها..... ۴۲
- ۲-۲-۱-۲ روش های تهیه چالکون ها..... ۴۳

۳-۱-۲ واکنش های چند جزئی..... ۴۶

۱-۳-۱-۲ اهمیت واکنش های چند جزئی..... ۴۸

۴-۱-۲ کاتالیست K_3PO_4 ۴۹

۵-۱-۲ روش های سنتز β -آریل- β -آمینو کتونها..... ۵۱

۱-۵-۱-۲ تهیه β -آمینو کتون ها با استفاده از واکنش مانیک..... ۵۱

۲-۵-۱-۲ تهیه β -آمینو کتون ها با استفاده از واکنش مایکل..... ۵۴

بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

۲-۲ بحث و نتیجه گیری ۵۸

۱-۲-۲ خصوصیات فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیبات..... ۶۷

بخش سوم: تجربی

۳-۲ اطلاعات عمومی ۷۶

۱-۳-۲ روش عمومی تهیه β -آریل- β -آمینو کتون ها..... ۷۶

۲-۳-۲ روش تهیه ۱، ۳ - دی فنیل -۳- (آمینو) پروپان -۱-اون..... ۷۷

مراجع..... ۷۹

پیوستها..... ۸۴

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فصل اول
سنتز β -آمینو
تیوسیانات ها

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فصل اول

بخش تئوری

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

۱-۱-۱- مقدمه

β -آمینوتیوسیانات ها به عنوان عامل های مهم زیستی شناخته شده اند [۱]. از این ترکیبات برای سنتز تiazول ها و بنزوتiazول ها استفاده می شود [۲]. همچنین، β -آمینوتیوسیانات ها به دلیل دارا بودن نیتروژن کایرال بسیار کاربرد دارند و یون تیوسیانات (SCN^-) به عنوان لیگاند اپروتیک در سنتز انانتیومر گزین الکل های فعال نوری استفاده می شوند [۳].

۱-۱-۱-۱- آزیردین ها

آزیردین ها، هتروسیکل های سه عضوی شامل اتم ازت می باشد. این دسته از ترکیبات در سال ۱۸۸۸ توسط گابریل^۱ سنتر گردیدند. همانند دیگر حلقه های سه عضوی نظیر سیکلوپروپان ها، اپوکسیدها، آزیردین ها نیز دارای فشارحلقه بالایی هستند، به همین دلیل تمایل زیادی برای شرکت در واکنش های حلقه گشایی توسط هسته دوست ها را دارند. انتخاب مناسب استخلاف های روی اتم های کربن و ازت به فضاگزینی و جهت گزینی واکنش های بازشدن حلقه کمک زیادی می کند [۴]. بازشدن حلقه های آزیردین توسط نوکلئوفیل های گوناگون صورت می گیرد [۵-۹]. بر پایه گروه های مستقر بر روی اتم ازت، آزیردین ها به دو دسته تقسیم می گردند: آزیردین فعال شده، هنگامی که بر روی اتم ازت یک استخلاف الکترون کشنده وجود دارد، و آزیردین غیر فعال که

1. Gabriel