

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور

مرکز قزوین

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

دانشکده: علوم

گروه علمی: شیمی

عنوان پایان نامه:

سنتز مشتقات کینوکسالین و پیریدوپیرازین با استفاده از نانوکاتالیزور پالادیوم در محیط آبی

استاد راهنما:

دکتر قاسم رضانژاد بردجی

استاد مشاور:

دکتر ابوالفضل علیائی

نگارش:

ابراهیم آبتین

خرداد ماه ۱۳۹۱



جمهوری اسلامی ایران

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه پیام نور

مرکز قزوین

تاریخ:

شماره:

پیوست:

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه آقای ابراهیم آبتین دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی به شماره دانشجویی ۸۸۰۲۷۴۸۰۹ تحت عنوان: « سنتز مشتقات کینو کسالین و پیریدوپیرازین با استفاده از نانو کاتالیزور پالادیوم در محیط آبی » با حضور اساتید ذیل در روز پنجشنبه مورخه ۱۳۹۱/۳/۴ ساعت ۳ بعد از ظهر در محل ساختمان آموزشی دانشگاه پیام نور مرکز قزوین برگزار شد و پس از بررسی، پایان نامه مذکور با نمره به عدد ۱۹/۸۰ و حروف نوزده و هشت دم مورد قبول واقع شد.

اعضای هیات داوران:

ردیف	هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	استاد راهنما	دکتر قاسم رضا نژاد	استاد یار	
۲	استاد مشاور	دکتر ابوالفضل علیائی	استاد یار	
۳	استاد داور	دکتر عبدالرحیم پورهرروی	استاد یار	
۴	نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر زهرا منصف	استاد یار	

بی‌شک اگر عنایت پروردگار و لطف حضرت ولی عصر(عج) نبود در طی این مسیر راه به جایی نمی‌بردم.

این مجموعه ناچیز را به پدر و مادر مهربان و دلسوزم که در سختی‌ها یاورم بودند و با صبر و شکیبایی موانع را از سر راهم زدودند و همچنین همسر فداکار و فرزند عزیزم که نهایت لطف را نسبت به من داشتند و در دوران تحصیل متحمل زحمات فراوان شدند، تقدیم می‌نمایم.

با سپاس فراوان

- ❖ از استاد ارجمند و عزیزم جناب آقای دکتر قاسم رضائزاد بردجی به جهت دانش و لطف فراوانشان.
- ❖ از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر ابوالفضل علیائی به جهت یاری‌های بی دریغشان.
- ❖ از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر محمدرضا پورهرروی به جهت همکاری فراوان و زحمت داوریشان.
- ❖ از استاد گرانقدر سرکار خانم دکتر زهرا منصف به دلیل راهنمایی و زحمات فراوانشان در مدیریت گروه شیمی.
- ❖ از تمامی دوستان عزیزم که بنده را یاری نمودند.

چکیده

کاتالیزور پالادیوم بارگذاری شده بر روی بستر SBA-15 و حاوی لیگاند دو دندانه N-O باز-شیف، تهیه شد و در سنتز کینوکسالیین‌ها، [b-۱،۲] پیرازین‌ها، پیریدو [b-۲،۳] و [b-۳،۴] پیرازین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی این نانوکاتالیزور به وسیله روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (BET)، میکروسکوپ انتقال الکترون (TEM)، جذب اتمی و طیف سنجی مادون قرمز انجام شد. بررسی‌های انجام شده به وسیله سه روش پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ انتقال الکترون و منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن نشان می‌دهد که خصوصیات نسوجی SBA-15 طی فرایند پیوندزنی حفظ می‌گردد. گروه‌های متنوعی از کینوکسالیین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۲ و ۳ و نیز هتروسیکل‌های وابسته، به آسانی و با بهره قابل قبول در حلال آب و تحت شرایط سبز، به روش تراکم حلقوی ۲،۱- دی آمین‌ها و ۲،۱- دی کتون‌ها، با استفاده از مقادیر کاتالیزوری از این نانوکاتالیزور سنتز گردید.

واژه‌های کلیدی:

کاتالیزور ناهمگن، کمپلکس پالادیوم (II)، SBA-15، کینوکسالیین‌ها، پیریدوپیرازین‌ها، آب

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱	۱-۱- ترکیبات هتروسیکل (ناجور حلقه)
۱	۲-۱- ترکیبات آزا
۲	۳-۱- سیستم های حلقوی ادغام شده با بنزن
۳	۴-۱- کاربردها
۳	۱-۴-۱- استفاده از ساختارهای کینوکسالیین در ساختمان رنگها
۴	۲-۴-۱- ترکیبات نیمه رسانا و دیودهای نشرکننده نور
۵	۳-۴-۱- خواص و فعالیت های بیولوژیکی کینوکسالیین ها، پیریدوپیرازین ها و مشتقات آنها
۶	۵-۱- روش های عمومی سنتز کینوکسالیین ها
۶	۱-۵-۱- به کارگیری واکنشگرهای دارای یک حلقه بنزنی
۶	۱-۱-۵-۱- سنتز مشتقات کینوکسالیین به وسیله تشکیل پیوند N1 و C8a
۶	۲-۱-۵-۱- سنتز مشتقات کینوکسالیین به وسیله تشکیل پیوند N1 و C2
۷	۳-۱-۵-۱- سنتز مشتقات کینوکسالیین به وسیله تشکیل پیوند C2 و C3
۸	۲-۵-۱- استفاده از واکنش کننده های بنزنی به همراه یک واکنشگر فرعی (کمکی)
۸	۱-۲-۵-۱- استفاده از واکنشگرهایی که N1 حلقه کینوکسالیینی را تأمین می نمایند
۹	۲-۲-۵-۱- استفاده از واکنشگرهایی که C2 حلقه کینوکسالیینی را تأمین می نمایند
۹	۳-۲-۵-۱- استفاده از واکنشگرهایی که C2+C3 حلقه کینوکسالیینی را تأمین می نمایند
۹	۱-۳-۲-۵-۱- استفاده از آلدهیدوآمیدها، نیتریل ها و آسیل هالیدها

- ۱۰-۱-۲-۳-۲-۵-۱- استفاده از دی آسیل دی هالیدها (اکسالیل هالیدها)
- ۱۰-۱-۲-۵-۴- استفاده از واکنشگرهایی که $C3+C2+N1$ حلقه کینوکسالینی را تأمین می‌نمایند
- ۱۰-۱-۲-۵-۵- استفاده از واکنشگرهایی که $N4+C3+C2+N1$ حلقه کینوکسالینی را تأمین می‌نمایند
- ۱۱-۱-۳-۵-۱- استفاده از واکنش‌کننده بنزنی به همراه دو یا چند واکنشگر دیگر
- ۱۱-۱-۴-۵-۱- استفاده از یک واکنش‌کننده پیرازینی با یا بدون استفاده از سایر واکنشگرها
- ۱۲-۱-۵-۵-۱- استفاده از سایر واکنشگرهای تک حلقه هتروسیکل
- ۱۳-۱-۶-۵-۱- استفاده از هتروسیکل‌های دو حلقه به عنوان واکنشگر
- ۱۴-۱-۷-۵-۱- استفاده از هتروسیکل‌های چند حلقه به عنوان واکنشگر
- ۱۶-۱-۸-۵-۱- استفاده از هتروسیکل‌های اسپيرو به عنوان واکنشگر
- ۱۶-۱-۶-۱- بررسی واکنش‌های کینوکسالیین‌ها و پیریدوپیرازین‌ها
- ۱۶-۱-۶-۱-۱- آسیل دار کردن
- ۱۷-۱-۶-۲- واکنش‌های افزایشی
- ۱۸-۱-۶-۳- آلکیل (یا آریل) دار کردن
- ۲۰-۱-۶-۴- آلکیل دار کردن
- ۲۱-۱-۶-۵- دوتریم دار کردن
- ۲۱-۱-۶-۶- هالوزن دار کردن
- ۲۲-۱-۶-۷- واکنش‌های اکسایشی
- ۲۲-۱-۶-۸- واکنش‌های کاهش‌ی
- ۲۳-۱-۷- سنتز کینوکسالیین‌ها و پیریدوپیرازین‌ها با استفاده از واکنش تراکمی دی آمین‌ها و دی کتون‌ها
- ۲۳-۱-۷-۱- واکنش بین قندها و اورتو فنیلن دی آمین‌ها

- ۲۳ ۱-۷-۲- استفاده از کاتالیزور *o*-iodoxybenzoic acid (IBX)
- ۲۵ ۱-۷-۳- استفاده از کاتالیزور مونتموریلونیت (K-10)
- ۲۶ ۱-۷-۴- استفاده از کاتالیزور $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- ۲۶ ۱-۷-۵- استفاده از کاتالیزور Zirconium(IV) chloride
- ۲۷ ۱-۷-۶- استفاده از کاتالیزور $\text{Bi}(\text{OTf})_3$
- ۲۹ ۱-۷-۷- انواع دیگر کاتالیزورهای مورد استفاده
- فصل دوم: بخش تجربی
- ۳۰ ۲-۱- مواد مورد استفاده
- ۳۰ ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
- ۳۱ ۲-۳- سنتز کاتالیزور Pd(II)-Schiff-base/SBA-15
- ۲-۴- روش عمومی سنتز کینوکسالیین‌ها، پیرازین‌ها و پیریدوپیرازین‌ها با استفاده از نانوکاتالیزور
- ۳۲ Pd(II)-Schiff-base/SBA-15 در آب
- ۳۳ ۲-۵-۱- اطلاعات طیفی
- ۳۳ ۲-۵-۱-۱- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- دی فنیل کینوکسالیین (3a)
- ۳۳ ۲-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۶- نیترو -۳،۲- دی فنیل کینوکسالیین (3b)
- ۳۳ ۲-۵-۳- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۶- متیل -۳،۲- دی فنیل کینوکسالیین (3c)
- ۲-۵-۴- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- متوکسی فنیل)
- ۳۴ کینوکسالیین (3d)
- ۲-۵-۵- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- متوکسی فنیل) -۶- متیل
- ۳۴ کینوکسالیین (3e)
- ۲-۵-۶- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- فلئورو فنیل)
- ۳۴ کینوکسالیین (3f)

- ۳۵ ۷-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- دی متیل کینوکسالیلین (3g)
- ۳۵ ۸-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- دی متیل ۶- نیترو کینوکسالیلین (3h)
- ۳۵ ۹-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۶،۳،۲- تری متیل کینوکسالیلین (3i)
- ۳۵ ۱۰-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۶،۵- دی فنیل ۳،۲- دی هیدرو پیرازین (3j)
- ۳۵ ۱۱-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۹،۸- دی هیدرو اسنفتو [۱،۲-b]
- ۳۶ ۱۲-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۶،۵- دی متیل پیرازین ۳،۲- دی کربونیتریل (3k)
- ۳۶ ۱۳-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- دی فنیل پیریدو [۲،۳-b]
- ۳۶ ۱۴-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- متوکسی فنیل) پیرازین (3m)
- ۳۷ ۱۵-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- فلوئورو فنیل) پیریدو [۲،۳-b] پیرازین (3n)
- ۳۷ ۱۶-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب اسنفتو [۱،۲-b] پیریدو [۲،۳-e] پیرازین (3o)
- ۳۷ ۱۷-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب دی بنزو [f,h] پیریدو [2,3-b] کینوکسالیلین (3p)
- ۳۸ ۱۸-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- دی فنیل پیریدو [۳،۴-b] پیرازین (3q)
- ۳۸ ۱۹-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- متوکسی فنیل)

۳۸	پیریدو [۳،۴-b] پیرازین (3s)
	۲-۲۰-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب ۳،۲- بیس (۴- فلوئورو فنیل)
۳۹	پیریدو [۳،۴-b] پیرازین (3t)
	۲-۲۱-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب اسفتو [۱،۲-b] پیریدو [۳،۴-e]
۳۹	پیرازین (3u)
	۲-۲۲-۵-۲- اطلاعات طیفی به دست آمده از ترکیب دی بنزو [f,h] پیریدو [۳،۴-b]
۳۹	کینوکسالین (3v)
	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۰	۳-۱- سیلیکای مزو متخلخل
۴۱	۳-۲- نانوکاتالیزور Pd(II)-Schiff-base/SBA-15
۴۲	۳-۳- شناسایی نانوکاتالیزور Pd(II)-Schiff-base/SBA-15
۴۲	۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)
۴۳	۳-۳-۲- تصویر (TEM)
۴۴	۳-۳-۳- بررسی رفتار همدمای جذب سطحی و واجذب نیتروژن و نمودار توزیع اندازه حفره
۴۵	۳-۳-۴- جذب اتمی
۴۵	۳-۳-۵- طیف مادون قرمز
۴۶	۳-۴- مکانیسم واکنش تراکمی و بررسی اثر نانوکاتالیزور پالادیوم بر آن
۴۷	۳-۵- تهیه مشتقات کینوکسالین، پیرازین و پیریدوپیرازین
۴۷	۳-۵-۱- امکان سنجی و بهینه سازی واکنش تراکمی
۵۲	۳-۵-۲- بررسی اثرات الکترونی استخلاف بر واکنش تراکمی
۵۳	۳-۵-۳- بازیابی کاتالیزور
۵۴	۳-۶- تهیه مشتقات کینوکسالین (3a-i)

- ۵۴ ۳-۶-۱-تهیه ۳،۲-دی فنیل کینوکسالین (3a)
- ۵۵ ۳-۶-۲-تهیه ۶-نیترو-۳،۲-دی فنیل کینوکسالین (3b)
- ۵۵ ۳-۶-۳-تهیه ۶-متیل-۳،۲-دی فنیل کینوکسالین (3c)
- ۵۶ ۳-۶-۴-تهیه ۳،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل) کینوکسالین (3d)
- ۵۷ ۳-۶-۵-تهیه ۳،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل)-۶-متیل کینوکسالین (3e)
- ۵۸ ۳-۶-۶-تهیه ۳،۲-بیس (۴-فلوئورو فنیل) کینوکسالین (3f)
- ۵۸ ۳-۶-۷-تهیه ۳،۲-دی متیل کینوکسالین (3g)
- ۵۹ ۳-۶-۸-تهیه ۳،۲-دی متیل-۶-نیترو کینوکسالین (3h)
- ۶۰ ۳-۶-۹-تهیه ۶،۳،۲-تری متیل کینوکسالین (3i)
- ۶۱ ۳-۷-تهیه مشتقات پیرازین (3j-1)
- ۶۱ ۳-۷-۱-تهیه ۶،۵-دی فنیل-۳،۲-دی هیدرو پیرازین (3j)
- ۶۲ ۳-۷-۲-تهیه ۹،۸-دی هیدرو اسفتو [۱،۲-b] پیرازین (3k)
- ۶۲ ۳-۷-۳-تهیه ۶،۵-دی متیل پیرازین-۳،۲-دی کربونیتریل (3l)
- ۶۳ ۳-۸-تهیه مشتقات پیریدوپیرازین (3m-v)
- ۶۳ ۳-۸-۱-تهیه ۳،۲-دی فنیل پیریدو [۲،۳-b] پیرازین (3m)
- ۶۴ ۳-۸-۲-تهیه ۳،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل) پیریدو [۲،۳-b] پیرازین (3n)
- ۶۵ ۳-۸-۳-تهیه ۳،۲-بیس (۴-فلوئورو فنیل) پیریدو [۲،۳-b] پیرازین (3o)
- ۶۵ ۳-۸-۴-تهیه اسفتو [۱،۲-b] پیریدو [۲،۳-e] پیرازین (3p)
- ۶۶ ۳-۸-۵-تهیه دی بنزو [f,h] پیریدو [۲،۳-b] کینوکسالین (3q)
- ۶۷ ۳-۸-۶-تهیه ۳،۲-دی فنیل پیریدو [۳،۴-b] پیرازین (3r)
- ۶۸ ۳-۸-۷-تهیه ۳،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل) پیریدو [۳،۴-b] پیرازین (3s)
- ۶۸ ۳-۸-۸-تهیه ۳،۲-بیس (۴-فلوئورو فنیل) پیریدو [۳،۴-b] پیرازین (3t)

۶۹	۳-۸-۹- تهیه اسنفتو [b-۲،۱] پیریدو [e-۴،۳] پیرازین (3u)
۷۰	۳-۸-۱۰- تهیه دی بنزو [f,h] پیریدو [b-۴،۳] کینوکسالین (3v)
۷۱	۳-۹- نتیجه گیری
۷۲	پیوست‌ها
۱۱۵	منابع

فصل اول

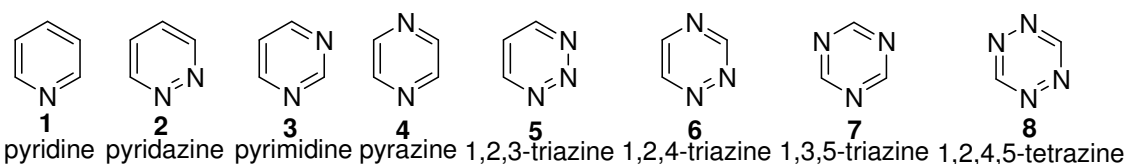
مقدمه

۱-۱- ترکیبات هتروسیکل (ناجور حلقه)

ترکیبات آلی شناخته شده، ساختارهای متفاوتی دارند و بسیاری از آنها دارای سیستم حلقوی می‌باشند. اگر سیستم حلقوی، متشکل از اتم‌های کربن و حداقل یک عنصر دیگر باشد، ترکیب به عنوان هتروسیکل طبقه بندی می‌شود. دسته وسیعی از عناصر به همراه کربن در سیستم حلقوی وارد می‌شوند که از آن جمله می‌توان به اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، سلنیم، تلور، فسفر، آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، آهن، جیوه، سرب و... اشاره کرد. سه عنصر ابتدایی فراوانی بیشتری در ساختارهای حلقوی دارند. حدود نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده دارای حداقل یک جزء هتروسیکل می‌باشند. ترکیبات هتروسیکل محدوده کاربرد وسیعی داشته و در میان انواع ترکیبات دارویی، دامپزشکی، شیمی گیاهی، سموم، شیمی صنعتی و به عنوان عوامل ضد اکسایش، ضد خوردگی، شفاف کننده‌ها، افزودنی‌ها و ... سهم عمده‌ای دارند [۱ و ۲].

۱-۲- ترکیبات آزا^۱

هتروسیکل‌ها از یک نظر به هتروسیکل‌های آروماتیک و غیر آروماتیک تقسیم بندی می‌شوند. گروه‌های مهمی از هتروسیکل‌ها هستند، که از نظر ساختمانی آنالوگ^۲‌های بنزن به شمار می‌آیند، اما یک یا بیش از یک اتم کربن از حلقه بنزن توسط هترواتم (ناجور اتم) جایگزین شده است. ترکیبات آزا ترکیباتی هستند که در آنها عنصر نیتروژن در ساختار حلقه وارد شده است. پیریدین (۱)، با یک نیتروژن در ساختار حلقه، بهترین نمونه شناخته شده از این ترکیبات است. ساختارهای هتروسیکل دیگری (۸-۲) نیز با این ویژگی‌ها وجود دارد که برخی از آنها در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



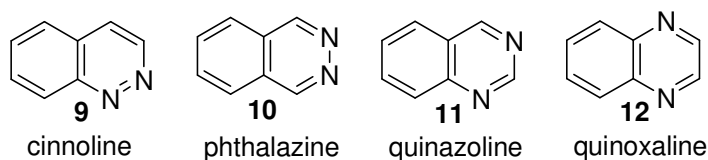
شکل (۱-۱) تعدادی از ساختارهای هتروسیکل دارای نیتروژن در حلقه آروماتیک

¹Aza compound

²Analog

۱-۳- سیستم‌های حلقوی ادغام شده با بنزن

شاخص خصوصیت آروماتیک، که توسط قانون هوکل^۱ بیان می‌شود تنها در مورد ترکیبات تک حلقه می‌باشد. اما ترکیباتی که در ساختمان آنها یک حلقه بنزن با یک سیستم حلقوی آروماتیک ادغام شده است، دارای خصوصیات آروماتیک می‌باشند. اگرچه این خاصیت تعدیل شده است و منجر به تفاوت های جزئی در برخی خواص می‌گردد، ولی این ترکیبات ادغام شده، به اندازه کافی خصوصیات سیستم بنزن را دارا هستند، تا به عنوان یک ترکیب آروماتیک پذیرفته شوند. در همین راستا آنالوگ های ادغام شده با بنزن ناشی از هتروسیکل های آروماتیک پنج و شش عضوی به سادگی به عنوان سیستم های آروماتیک دسته بندی می‌گردند. در شکل ۱-۲ ساختار برخی از هترو آروماتیک های نیتروژن دار شش عضوی ادغام شده با بنزن (۹-۱۲) نشان داده شده است. ۱، ۴- بنزو دی آزین با نام اختصاصی کینوکسالین^۲ (۱۲)، ترکیب هتروسیکل آروماتیکی دارای دو نیتروژن (در موقعیتهای ۱ و ۴) در ساختار حلقه، و یک حلقه بنزن ادغام شده با آن است.

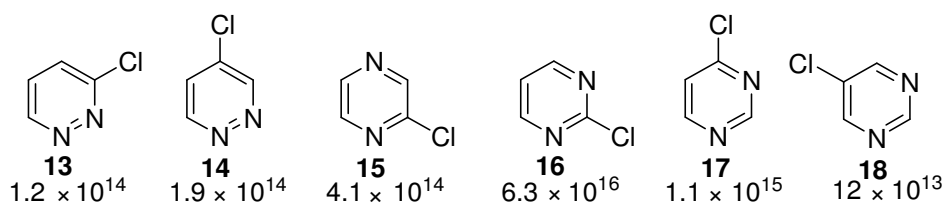


شکل (۱-۲) تعدادی از هترو آروماتیک های نیتروژن دار شش عضوی ادغام شده با بنزن

دی آزین ها ویژگی های عطری داشته و با وجود انرژی رزونانس کم تر نسبت به بنزن، شیمی آنها اشتراک خیلی کمی با بنزن دارد. در مقایسه با پیریدین ها، حضور نیتروژن دوم این اختلاف را تشدید می‌نماید. با افزایش تعداد اتم های نیتروژن، تهاجم الکترون دوستی روی اتم های کربن حلقه به میزان فزاینده ای مشکل تر شده و تهاجم هسته دوستی راحت تر می‌گردد.

¹Hockel rule
²Quinoxaline

کاتیون‌های حاصل از تهاجم هسته دوستی روی نیتروژن این هتروسیکل‌ها کم تر از کاتیون پیریدینیوم معادلشان پایدار می‌شوند. بنابراین این هتروسیکل‌ها به طور معمول سخت‌تر از پیریدین‌های معادلشان N-آلیله یا N-اکسیده می‌شوند. همچنین قدرت قلیایی آنها از پیریدین ضعیف‌تر است. جانشینی الکترون دوستی در این هتروسیکل‌ها غیر معمول است، مگر با حضور گروه‌های الکترون دهنده قوی نظیر هیدروکسی یا آمینو که با اثر گروه‌های نیتروژن حلقه مقابله نماید. در عوض همان طور که اشاره شد واکنش هسته دوستی راحت‌تر انجام می‌گیرد. شکل ۱-۳ سرعت‌های نسبی جایگزینی هسته دوستی در تعدادی از کلرو دی آزین‌ها (۱۸-۱۳) را نشان می‌دهد. با دقت بیشتر می‌توان دید که سرعت همگی این ترکیبات در یک گستره ظریف قرار می‌گیرد و این نشان دهنده آن است که عامل اصلی و مؤثر حضور اتم نیتروژن اضافی است.

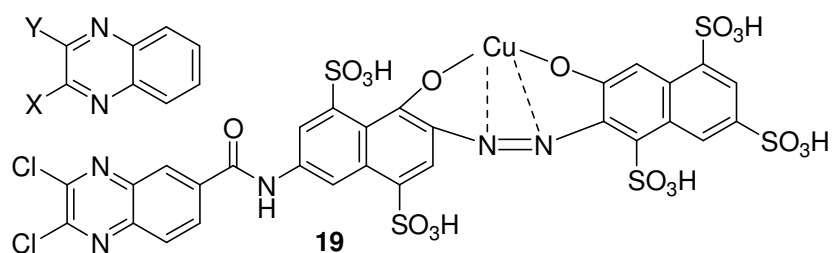


شکل (۱-۳) سرعت‌های نسبی جایگزینی هسته دوستی در تعدادی از کلرو دی آزین‌ها

۴-۱- کاربردها

۴-۱-۱- استفاده از ساختارهای کینوکسالینی در ساختمان رنگ‌ها

در برخی از رنگ‌ها ساختارهای کینوکسالینی بخش اصلی و عامل اصلی ایجاد رنگ در ساختمان ترکیب است. طبق تعریف رایج و زولینگر، رنگینه واکنش پذیر، ترکیب رنگی است که گروه مناسبی در آن می‌تواند بین اتم کربن، یون یا مولکول رنگینه از یک طرف و یک اتم اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، گروه‌های هیدروکسی، آمین و مرکاپتو در کالا از طرف دیگر، پیوند کووالانسی تشکیل دهد. انواع مشتقات کینوکسالینی با ساختاری کلی که در آن X نشانگر هالوژن و Y شامل هیدروژن، کلر، برم و برخی ترکیبات دیگر است، به عنوان رنگینه‌های واکنش پذیر شناخته شده‌اند. ترکیب (۱۹) نشان داده شده در شکل ۱-۴ مثال جالبی از این دسته ترکیبات می‌باشد.



شکل (۱-۴) ساختمان یک رنگینه واکنش پذیر دارای ساختار کینوکسالینی

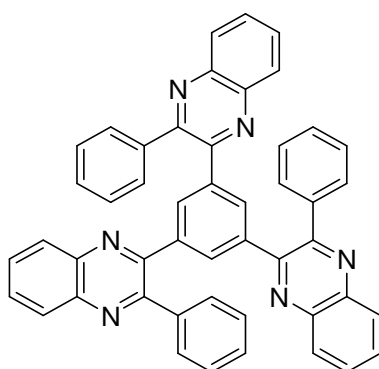
اسید کلرید کینوکسالیین با گروه‌های آمینوی آزاد در موقعیت ۶ در کمپلکس مس مونو آزو در ۴۰ درجه سانتی گراد و در گستره PH بین ۶/۵ تا ۷، متراکم می‌شود. تحت این شرایط هیچ یک از اتم های کلر آبکافت نمی‌گردد [۳].

۱-۴-۲- ترکیبات نیمه رسانا و دیودهای نشر کننده نور

عملکرد دیودهای نشرکننده نور آلی^۱ وارد کردن بار از الکتروود، انتقال حامل‌های بار، باز ترکیب مجاری و الکترون‌ها به منظور ایجاد حالات برانگیخته الکترونیکی است. به طور کلی مولکول‌های کوچک آلی تمایل دارند تا به سهولت بلوری شده و از این جهت به طور معمول زیر دمای ذوب به صورت کریستال وجود دارند. مطالعات وسیع اخیر نشان می‌دهد که نظیر پلیمرها، مولکول‌های کوچک آلی نیز در صورتی که ساختار مولکولی آنها به صورت صحیح طراحی گردد، در بالای دمای اتاق به آسانی قادر به تشکیل حالت بلوری بی‌ریخت و پایدار هستند. انتقال دهنده‌های الکترونی آلی زیادی شناخته شده‌اند که می‌توان در این فناوری از آنها بهره جست. مشتقات اکساید آزول، تری آزول، بنزیمیدازول و تریس فنیل کینوکسالیین‌ها^۲ برخی از این ترکیبات هستند. ساختار یک انتقال دهنده الکترونی کینوکسالیینی (۲۰) در شکل ۱-۵ نشان داده شده است [۴].

^۱Organic light emission diodes (OLEDs)

^۲Tris phenyl quinoxalines (TPQ)

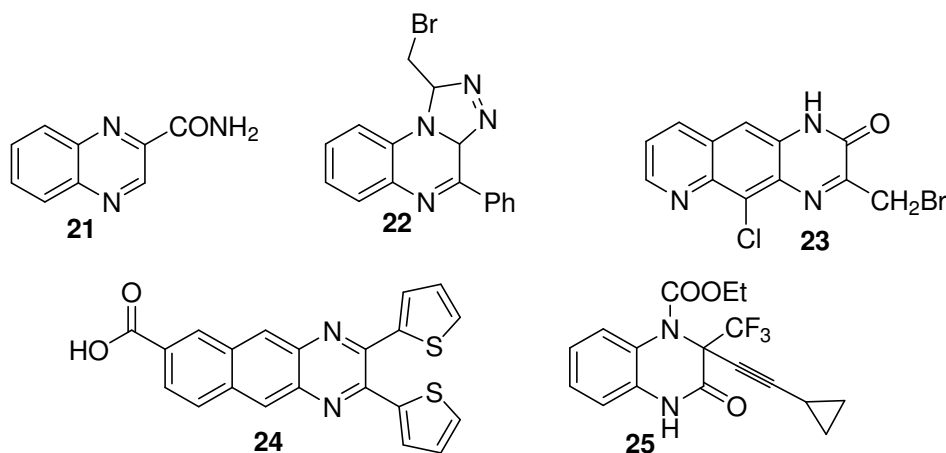


20

شکل (۱-۵) ساختار یک انتقال دهنده الکترونی کینوکسالینی از خانواده TPQ

۱-۴-۳- خواص و فعالیت‌های بیولوژیکی کینوکسالیین‌ها، پیریدوپیرازین‌ها و مشتقات آنها

یکی از خواص ویژه کینوکسالیین‌ها، پیریدوپیرازین‌ها و مشتقات آنها خواص بیولوژیکی منحصر به فرد آنهاست که دارای تنوع گسترده‌ای می‌باشد. این خواص، از فعالیت‌های ضد میکروبی نظیر خواص ضد باکتریایی (۲۱)، ضد ویروسی (۲۴)، ضد قارچی (۲۲)، ضد سل و ضد ایدز (۲۵) گرفته تا خواصی نظیر ضد افسردگی، ضد فساد، ضد گلوکوم (آب سیاه)، ضد انگل، ضد سرطان (۲۳) و ضد حساسیت گسترده می‌شود شکل ۱-۶. همچنین از مشتقات کینوکسالیین‌ها و پیریدوپیرازین‌ها به عنوان آنتی‌اکسیدان، بازدارنده و تحریک کننده آنتاگونیستی آمینواسیدها و گیرنده‌های هورمونی نیز استفاده می‌شود [۹-۵].



شکل (۱-۶) برخی از مشتقات کینوکسالینی و پیریدوپیرازینی دارای خواص بیولوژیکی

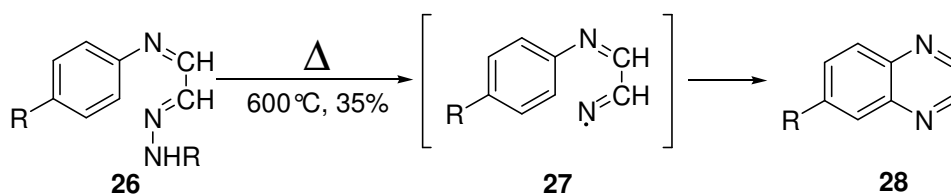
۱-۵- روش‌های عمومی سنتز کینوکسالیین‌ها

۱-۵-۱- به کارگیری واکنشگرهای دارای یک حلقه بنزنی

این چنین سنتزهایی بر اساس این که کدام یک از پیوندهای، N1 و C8a، N1 و C2 یا C2 و C3 در طی فرایند منتهی به تولید کینوکسالیین تشکیل شوند، طبقه بندی می‌گردد.

۱-۱-۵-۱- سنتز مشتقات کینوکسالیین به وسیله تشکیل پیوند N1 و C8a

در این شیوه، سنتز کینوکسالیین‌ها و مشتقات آنها به وسیله آمینولیز^۱ درون مولکولی N- (۲- آمینو اتیل) -O- هالوژنو آنیلین‌ها، ترمولیز^۲ N- (فنیل هیدرازونو اتیلیدن) آنیلین‌ها، حلقوی شدن N- (هیدروکسی ایمینو اتیلیدن) آنیلین‌ها و نوآرایی (باز آرایی) حلقوی N- (آلکوکسی کربونیل متیلن) -N'- فنیل هیدرازین‌ها انجام می‌گیرد. به عنوان نمونه N- (فنیل هیدرازونو اتیلیدن) آنیلین (۲۶) (R = H)، تحت شرایط تقطیر در خلاء و دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد با بهره ۳۵٪، از طریق واسطه رادیکالی شمای ۱-۱ (۲۷)، حلقه کینوکسالیینی (۲۸) را ایجاد می‌نماید [۱۰].



شمای (۱-۱) سنتز مشتقات کینوکسالیین به وسیله تشکیل پیوند N1 و C8a

۱-۵-۱-۲- سنتز مشتقات کینوکسالیین به وسیله تشکیل پیوند N1 و C2

در این روش، مشتقات کینوکسالیین به شیوه‌هایی نظیر حلقوی شدن مشتقات O- (اتیل آمینو) آنیلین و حلقوی شدن مستقیم و احیایی مشتقات O- (اتیل آمینو) نیتروبنزن به دست خواهد آمد.

¹Aminolysis

²Thermolysis