



۱۰ / ۱۲ / ۱۳۸۱

وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی
سازمان اسناد و کتابخانه ملی
جمهوری اسلامی ایران

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

رساله دکتری شیمی (آلی)

سنتز جدید برخی حلقه‌های هتروسیکل چهارتایی نیتروژن‌دار

محمد بیات

استاد راهنما:

دکتر عیسی یآوری

استاد مشاور:

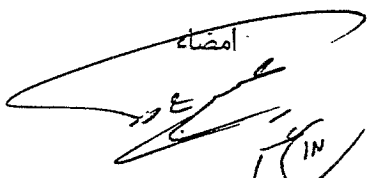

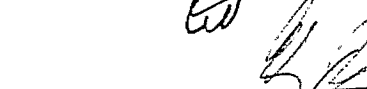




دکتر مهران غیاثی

۴۴۰۳۷

پائیز ۱۳۸۱

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی رساله خانم / آقای محمد بیات تحت عنوان: سنتز جدید برخی حلقه های هتروسیکل چهارتایی نیتروژن را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه دکتری مورد تایید قرار دادند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر عیسی یاوری	استاد	
۲- استاد مشاور	دکتر مهران غیائی	استاد	
۳- استاد ناظر	دکتر قندی	استاد	
۴- استاد ناظر	دکتر درویش	استاد	
۵- استاد ناظر	دکتر فیروز مطلوبی مقدم	دانشیار	
۶- استاد ناظر	دکتر خدایار قلیوند	دانشیار	
۷- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر خدایار قلیوند	دانشیار	

مرکز اطلاعات درون سازمانی
 تهران - خیابان ولیعصر
 پلاک ۱۱۱
 تلفن: ۸۸۰۰۰۰۰۰



بسمه تعالی

آیین‌نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)‌های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)‌های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت‌های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد/لوساله دکتری نگارنده در رشته شیمی آلی است که در سال ۱۳۸۱ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر عیسی یاوری مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر مهران غیاثی و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

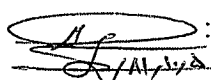
ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر تیراژ چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

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

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه‌شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب محمد بیات دانشجوی رشته شیمی آلی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: محمد بیات

تاریخ و امضا:

۵/۸/۸۸

تقدیم به:

همسر مهربان و فرزندانم

تقدیر و تشکر

از استاد گرامی وارجمند جناب آقای دکتر عیسی یاوری که راهنمایی رساله را تقبل نمودند و همیشه از کمک ها و محبت های بی دریغ اشان بهره مند بوده ام صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم. بحق که ایشان اسوه علم و حلم و دانش و اخلاق هستند. از جناب آقای دکتر مهران غیاثی استاد دوره کارشناسی ارشدم که اولین گام های تحقیق را در کنار ایشان برداشتم و مشاورما در این رساله بودند سپاسگزارم. از اعضای محترم هیئت داوران جناب آقای دکتر درویش، جناب آقای دکتر مهدی قندی و جناب آقای دکتر فیروز مطلوبی مقدم برای مطالعه رساله و حضور در جلسه دفاعیه تشکر می کنم.

از مدیر محترم گروه شیمی و نمایندگان تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر قلیوند و دیگر اساتید گروه و جناب آقای دکتر غریبی و آقای دکتر یمینی، مدیران قبلی گروه شیمی سپاسگزارم.

از پدر و مادر بزرگوار و عزیزم که حق سجده شکرشان تا پایان عمر بر من واجب است، بخاطر زحمات و فداکاری هایشان سپاسگزارم. از دختر و پسر خوب و عزیزم و همسر صمیمی و مهربانم که همیشه همراه و یار من بودند سپاسگزارم.

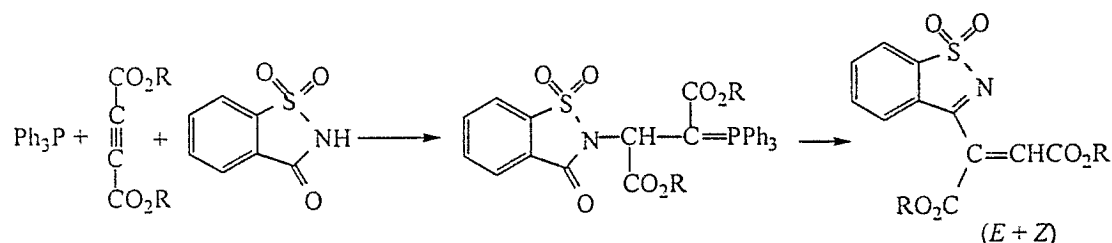
از بستگان عزیز، بویژه پدر و مادر همسر که با حضورشان در جلسه دفاعیه باعث دلگرمی بنده شدند تشکر می کنم.

از دوست گرامی جناب آقای دکتر علی مهاجری و کلیه دوستانم در آزمایشگاه شیمی آلی سپاسگزارم.

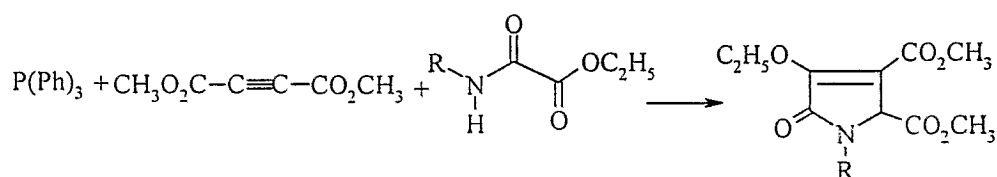
از جناب آقای بیژن زاده، آقای حسنی، آقای عباس پور و آقای الیاس شمس بخاطر همکاری صمیمانه اشان در این مدت تشکر و قدردانی می کنم.

چکیده

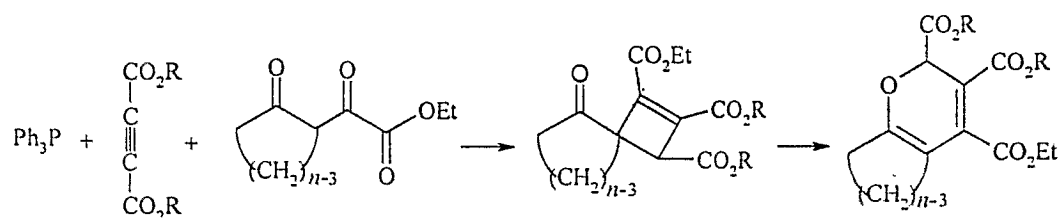
واکنش ساختارین بادی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات‌ها درمجاورت تری‌فنیل فسفین منجر به تولید ایلیدهای پر استخلاف با بازده بسیار خوب می‌شود. از بازروانی این ایلیدها در تولوئن جوشان ترکیبات وینیل ساختارین به دست می‌آیند.



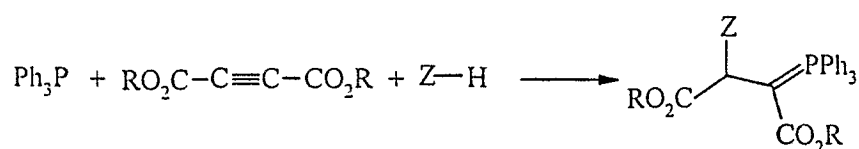
واکنش *N*-آریل- (یا *N*-آلکیل) اگزامات با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور تری فنیل فسفین منجر به سنتز ترکیبات *N*-آریل- (یا *N*-آلکیل) -۳-اتوکسی-۳-پیرولین-۲-اون-۴ و ۵ دی کربوکسیلات با بازده نسبتاً بالا می‌شود.



واکنش آرام اتیل هیدروکسی-(۲-اکسو-سیکلو آلکیلیدن)-تانوات‌ها با تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات‌ها منجر به تولید ترکیبات اسپرو می‌شود. ترکیبات اسپرو طی یک واکنش الکتروسیکلی باز شدن حلقه و سپس انجام نوآرایی سیگماتروپی به ترکیبات ۲H-پیران تبدیل می‌شوند.



واکنش تری فنیل فسفین با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات‌ها در حضور اسیدهای قوی نظیر استانیلید، مشتقات استانیلید و ایمیدها منجر به سنتز ایلیدهای فسفر بلورین پایدار با بازده بسیار خوب می‌شوند. این ایلیدها بصورت مخلوط دو ایزومر هندسی هستند.



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۱	سنتز ترکیبات کربوسیکل و هتروسیکل با استفاده از واکنش ویتینگ درون مولکولی
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ واکنش ویتینگ
۳	۳-۱ واکنش ویتینگ درون مولکولی
۴	۴-۱ سنتز حلقه های کربنی
۵	۵-۱ سنتز آلکان های ممانعت شده (تحت فشار)
۶	۶-۱ سنتز کتونهای β, α سیر نشده حلقوی
۶	۷-۱ سنتز سیکلو پتن ها
۷	۸-۱ سنتز ترکیبات اسپيرو
۸	۹-۱ سنتز ترکیبات هتروسیکل
۱۰	۱۰-۱ سنتز حلقه های هتروسیکل
۱۲	۱۱-۱ سنتز حلقه های هتروسیکل چهارتایی نیتروژن دار
	فصل دوم
۱۴	سنتز آسان ترکیبات وینیل ساخارین کاتالیز شده با تری فنیل فسفین
۱۵	۱-۲ مقدمه
۱۶	۲-۲ واکنش پذیری بنزوایزوتیازول ها
۱۷	۳-۲ سنتز ساخارین های استخلاف دار
۱۸	۱-۳-۲ سنتز ساخارین های استخلاف شده در موقعیت
۱۹	۴-۲ سنتز آسان ایلیدهای ساخارین و ترکیبات وینیل ساخارین
۲۰	۵-۲ بحث و نتیجه گیری
۲۵	۶-۲ بخش تجربی
۲۵	۱-۶-۲ دستگاهها و مواد شیمیایی
۲۵	۲-۶-۲ روش کار عمومی برای تهیه ترکیب ۱۰۰a
۲۸	۳-۶-۲ روش کار عمومی برای تهیه ترکیب ۱۰۲a

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۲	شکل ۱-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۰۰a
۳۳	شکل ۲-۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۰۰a
۳۴	شکل ۳-۲ طیف جرمی ترکیب ۱۰۰a
۳۵	شکل ۴-۲ طیف $^{31}\text{P NMR}$ (۲۰۲/۵ MHz) ترکیب ۱۰۰a
۳۶	شکل ۵-۲ و ۶-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) گروه‌های متوکسی ترکیب ۱۰۰a
۳۸	شکل ۷-۲ و ۸-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) پروتون متین ترکیب ۱۰۰a
۴۰	شکل ۹-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۹۰ MHz) ترکیب ۱۰۲-(E); a
۴۱	شکل ۱۰-۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۰۲-(E); a
۴۲	شکل ۱۱-۲ طیف جرمی ترکیب ۱۰۲-(E); a
۴۳	شکل ۱۲-۲ طیف IR ترکیب ۱۰۲-(E); a
۴۴	شکل ۱۳-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۰۲a
۴۵	شکل ۱۴-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۰۰b
۴۶	شکل ۱۵-۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۰۲b
۴۷	شکل ۱۶-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۰۲c
۴۸	شکل ۱۷-۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۰۲c
	فصل سوم
۴۹	سنتز جدید ۳-پیرولین-۲-اون های پر استخلاف
۵۰	۱-۳ مقدمه
۵۲	۲-۳ پیرولین-۲-اون ها (واکنش ها و روشهای سنتز)
۵۶	۳-۳ سنتز جدید ۳-پیرولین-۲-اون های پر استخلاف
۵۶	۴-۳ بحث و نتیجه گیری
۵۸	۵-۳ بخش تجربی
۵۸	۱-۵-۳ دستگاهها و مواد شیمیایی
۵۸	۲-۵-۳ تهیه اتیل -N - آریل - (یا -N-آلکیل) -اگزامات ۷۵a-h
۶۱	۳-۵-۳ روش تهیه ۳-پیرولین-۲-اون a-h ۱۳۴

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۶۶	شکل ۱-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۳۴a
۶۷	شکل ۲-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۳۴a
۶۸	شکل ۳-۳ طیف جرمی ترکیب ۱۳۴a
۶۹	شکل ۴-۳ طیف IR ترکیب ۱۳۴a
۷۰	شکل ۵-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۳۴b
۷۱	شکل ۶-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۳۴b
۷۲	شکل ۷-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۳۴c
۷۳	شکل ۸-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۳۴c
۷۴	شکل ۹-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۹۰ MHz) ترکیب ۱۳۴d
۷۵	شکل ۱۰-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۳۴d
۷۶	شکل ۱۱-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۳۴e
۷۷	شکل ۱۲-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۳۴e
۷۸	شکل ۱۳-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۳۴f
۷۹	شکل ۱۴-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۳۴h
۸۰	شکل ۱۵-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۳۴h
۸۱	شکل ۱۶-۳ طیف جرمی ترکیب ۱۳۴h
	فصل چهارم
۸۲	ستز جدید ۲H- پیران های پراستخلاف
۸۳	۱-۴ مقدمه
۸۴	۲-۴ برخی از روشهای ستز ۲H- پیران ها
۸۴	۱-۲-۴ با تشکیل یک پیوند
۸۵	۲-۲-۴ با تشکیل دو پیوند
۸۶	۳-۲-۴ با استفاده از یک حلقه هتروسیکل
۸۶	۱-۳-۲-۴ از پیران های احیاء شده
۸۷	۲-۳-۲-۴ از پیرانون ها

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۸۷	۴-۲-۳-۳ از نمک های پیریلیوم
۸۸	۴-۳ سنتز جدید ۲H- پیران های پر استخلاف
۸۸	۴-۴ بحث و نتیجه گیری
۹۱	۴-۵ بخش تجربی
۹۱	۴-۵-۱ روش تهیه ترکیبات ۱۵۳ a-d
۱۰۲	شکل ۴-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ (۹۰ MHz) ترکیب ۱۵۳a
۱۰۳	شکل ۴-۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۳a
۹۲	۴-۵-۲ روش تهیه ترکیبات ۱۵۴a-h
۱۰۴	شکل ۴-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۵۴a
۱۰۵	شکل ۴-۴ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۴a
۱۰۶	شکل ۴-۵ طیف جرمی ترکیب ۱۵۴a
۱۰۷	شکل ۴-۶ طیف IR ترکیب ۱۵۴a
۱۰۸	شکل ۴-۷ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۵۴b
۱۰۹	شکل ۴-۸ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۴b
۱۱۰	شکل ۴-۹ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۵۴d
۱۱۱	شکل ۴-۱۰ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۴d
۱۱۲	شکل ۴-۱۱ طیف IR ترکیب ۱۵۴d
۱۱۳	شکل ۴-۱۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۵۴e
۱۱۴	شکل ۴-۱۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۴e
۱۱۵	شکل ۴-۱۴ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۵۴e
۱۱۶	شکل ۴-۱۵ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۴e
۹۸	۴-۵-۳ روش تهیه ترکیبات ۱۵۵a-h
۱۱۷	شکل ۴-۱۶ طیف $^1\text{H NMR}$ (۹۰ MHz) ترکیب ۱۵۵a
۱۱۸	شکل ۴-۱۷ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۵a
۱۱۹	شکل ۴-۱۸ طیف IR ترکیب ۱۵۵a

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۲۰	شکل ۴-۱۹ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۵۵b
۱۲۱	شکل ۴-۲۰ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۵b
۱۲۲	شکل ۴-۲۱ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۵۵f
۱۲۳	شکل ۴-۲۲ طیف $^1\text{H NMR}$ (۹۰ MHz) ترکیب ۱۵۵g
	فصل پنجم
۱۲۴	سنتز آسان ایلیدهای فسفر پایدار از ایمیدها و مشتقات استانیلید
۱۲۵	۱-۵ مقدمه
۱۲۶	۲-۵ تهیه فسفونیوم ایلیدها
۱۲۶	۱-۲-۵ تهیه فسفونیوم ایلیدها از فسفونیوم هالیدها
۱۲۶	۲-۲-۵ تهیه فسفونیوم ایلیدها از کاربین
۱۲۷	۳-۲-۵ تهیه فسفونیوم ایلیدها از کربن تتراکلرید
۱۲۷	۴-۲-۵ تهیه فسفونیوم ایلیدها از ترکیبات آلیفاتیک دی آزو
۱۲۷	۳-۵ سنتز ایلیدهای فسفر پایدار از ایمیدها و مشتقات استانیلید
۱۲۸	۴-۵ بحث و نتیجه گیری
۱۳۱	۵-۵ بخش تجربی
۱۳۱	۱-۵-۵ روش کار عمومی برای سنتز ترکیبات ۱۷۴a-ز
۱۴۱	شکل ۱-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۷۴a
۱۴۲	شکل ۲-۵ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۲۲/۵ MHz) ترکیب ۱۷۴a
۱۴۳	شکل ۳-۵ طیف $^{31}\text{P NMR}$ (۲۰۲/۵ MHz) ترکیب ۱۷۴a
۱۴۴	شکل ۴-۵ طیف IR ترکیب ۱۷۴a
۱۴۵	شکل ۵-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۷۴b
۱۴۶	شکل ۶-۵ طیف $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ۱۷۴b
۱۴۷	شکل ۷-۵ طیف IR ترکیب ۱۷۴b
۱۴۸	شکل ۸-۵ طیف جرمی ترکیب ۱۷۴b
۱۴۹	شکل ۹-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) ترکیب ۱۷۴z

فهرست مطالب

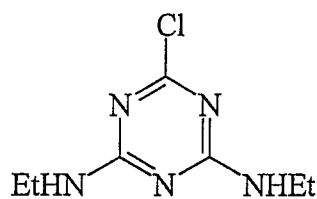
صفحه	عنوان
۱۵۰	شکل ۱۰-۵ طیف ^{13}C NMR (۱۲۵/۷ MHz) ترکیب ز ۱۷۴
۱۵۱	شکل ۱۱-۵ طیف ^{31}P NMR (۲۰۲/۵ MHz) ترکیب ز ۱۷۴
۱۵۲	شکل ۱۲-۵ طیف IR ترکیب ز ۱۷۴
۱۵۳	شکل ۱۳-۵ طیف جرمی ترکیب ز ۱۷۴
۱۵۴	مراجع

فصل اول

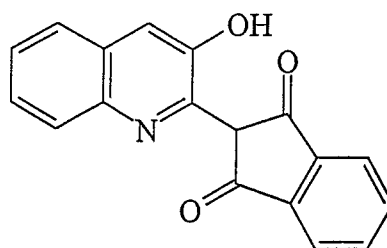
سنتز ترکیبات هتروسیکل و کربوسیکل
با استفاده از واکنش ویتینگ درون ملکولی

۱-۱ مقدمه

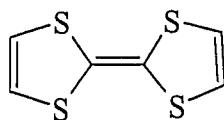
شیمی ترکیبات هتروسیکل یکی از شاخه های مهم و اصلی شیمی آلی است. هتروسیکل ها در طبیعت نیز یافت می شوند. اسیدهای نوکلئیک و آلکالوئیدهای ایندول نمونه هایی از هتروسیکل های موجود در طبیعت هستند. هتروسیکل های سنتزی موارد مصرف گسترده ای دارند و از آنها به عنوان علف کش ۱، رنگ ۲، رساناهای آلی ۳ و بالاخره فرآورده های دارویی همچون پیرازین ۴ که یک داروی ضد انگل روده ای است استفاده می شود. استفاده از تشکیل پیوند کربن - کربن بوسیله واکنش ویتینگ درون مولکولی یکی از روشهای مؤثر و مطمئن برای سنتز ترکیبات هتروسیکل و کربوسیکل است. به این دلیل در سنتز ترکیبات آلی اهمیت دارد.



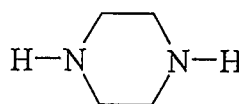
1



2



3



4