

11/11/11

دانشگاه گیلان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی - گرایش آلی

عنوان:

سنتز گروه جدیدی از آریل پیرازل های استخلافی با استفاده از β - هیدروکسی کتون های
محصولات پیلپس - هیلمن

از:

مریم کوپایی ابیازی

استاد راهنما:

دکتر منوچهر مامقانی

استاد مشاور:

دکتر فرهاد شیرینی

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۲۸



بهمن ۸۶

۱۰۱۸۵۲

تقدیم به خانواده عزیزم که همواره پشتوانه محکمی برایم هستند

به ویژه

پدر و مادر نازنینم

به پاس تمام تلاشها و صبوریهایشان

سپاس و ستایش برای خداست، آن نخستین بی آغاز و آن واپسین بی انجام.
او که دیده بینندگان از دیدنش فرو ماند و اندیشه وصف کنندگان ستودنش نتواند.

سپاس و قدردانی ویژه نثار استاد فرزانه و گرانقدر جناب آقای دکتر مامقانی که راهنمایی
های ارزشمند و دقیق ایشان پیشرفت این پروژه را برایم آسان نمود و تک تک لحظات
بودن در کنار ایشان برایم درس زندگی است.

با تشکر فراوان از:

جناب آقای دکتر فرهاد شیرینی که از کمک های بی دریغشان بهره جستم.
جناب آقای دکتر سید خلیل طباطباییان و جناب آقای دکتر نصرت ... محمودی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده
داشتند.

سرکار خانم دکتر آسیه یحیی زاده نماینده محترم تحصیلات تکمیلی.
گروه شیمی دانشکده علوم پایه و مدیریت محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر انصاری.
و کارشناسان محترم آزمایشگاه های دانشکده علوم پایه.

با تقدیر و سپاس صمیمانه از تمام دوستانم دانشجویان کارشناسی ارشد ورودی ۸۴ و ۸۵ و دانشجویان دکترا و همکاران خوبم
در آزمایشگاه به ویژه:

خانمها: لقمانی فر، شریفی، خیرخواه، فلاح، فلاح قاسمی، رفوفی، نریمانی، حسینی، یوسف تبار، معماریان، شهری ناصری،
نعیمی خواه

آقایان: صمیمی، طاعتی، نیک پسند

ش	چکیده فارسی
ص	چکیده انگلیسی
۱	فصل اول مقدمه و تئوری
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- معرفی واکنش بیلیم- هیلمن
۴	۳-۱- واکنش بیلیم- هیلمن در حضور ایمیدازل به عنوان کاتالیزور
۵	۴-۱- استفاده از ترکیبات تری آلکیل و آریل فسفین به عنوان کاتالیزور
۶	۵-۱- تهیه محصولات بیلیم هیلمن β - هالوژن دار به صورت فضا گزین
۸	۶-۱- استفاده از کاتالیزورهای قابل بازیابی
۹	۷-۱- تهیه محصولات بیلیم- هیلمن فعال نوری
۱۱	۸-۱- استفاده از مایعات یونی
۱۲	۹-۱- کاربردهای محصولات بیلیم- هیلمن
۱۲	۱-۹-۱- افزایش اکسایشی مزدوج به محصولات بیلیم- هیلمن
۱۳	۲-۹-۱- تهیه آمینو اسیدها با استفاده از محصولات بیلیم- هیلمن
۱۴	۳-۹-۱- استفاده از محصولات بیلیم- هیلمن به عنوان دو قطبی دوست
۱۶	۴-۹-۱- سنتز ترکیبات حلقوی
۱۸	۱۰-۱- واکنش های بیلیم- هیلمن در محیط آب
۱۹	۱۱-۱- پیرازل ها
۲۰	۱-۱۱-۱- سنتز پیرازلها
۲۱	۲-۱۱-۱- سنتز گزینشی دی آریل پیرازلها
۲۳	۳-۱۱-۱- سنتز پیرازلهای حاوی گروههای پلی فلورو آلکیل

صفحه	عنوان
۲۵	۱-۱۱-۴- سنتز ترکیبات پیرازل به عنوان معرف آسیله کننده.....
۲۶	۱-۱۱-۵- واکنش های ترکیبات پیرازل.....
۲۸	فصل دوم: بحث و نتیجه گیری.....
۲۹	۱-۲ هدف تحقیق.....
۲۹	۲-۲-تهیه ۴- (پارا- فلورو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....
۳۱	۲-۳-تهیه ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۳۳	۲-۴-تهیه ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل در شرایط مایکروویو.....
۳۳	۲-۵-تهیه ۴- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....
۳۴	۲-۶-تهیه ۵- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۳۶	۲-۷-تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- پیریدیل)-۲- بوتانون.....
۳۶	۲-۸-تهیه ۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- پیریدیل) پیرازل.....
۳۸	۲-۹-تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۱- نفتیل)-۲- بوتانون.....
۳۹	۲-۱۰-تهیه ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۱- نفتیل) پیرازل.....
۴۰	۲-۱۱-تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۲- نیترو سینامیل)-۲- بوتانون.....
۴۱	۲-۱۲-تهیه ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۲- نیترو سینامیل) پیرازل.....
۴۱	۲-۱۳-تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- نیترو فنیل)-۲- بوتانون.....
۴۲	۲-۱۴-تهیه ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- نیترو فنیل) پیرازل.....
۴۳	۲-۱۵-تهیه ۴- (اورتو- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....
۴۴	۲-۱۶-تهیه ۵- (اورتو- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۴۵	۲-۱۷-تهیه ۴- (پارا- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....
۴۶	۲-۱۸-تهیه ۵- (پارا- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۴۷	۲-۱۹-تهیه ۴- (۴،۲- دی کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....

عنوان	صفحه
۲۰-۲- تهیه ۵- (۴،۲- دی کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....	۴۸
۲۱-۲- تهیه ۱- (۳- اکسو بوتیل) ایندول-۳- کربالدهید.....	۴۹
۲۲-۲- تهیه ۴- (۱- هیدروکسی-۲- متیلن-۳- اکسو بوتیل) بنزآلدهید.....	۵۱
۲۳-۲- نتیجه گیری.....	۵۳
۲۴-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده.....	۵۴
فصل سوم: کارهای تجربی.....	۵۵
۱-۳- تکنیک های عمومی.....	۵۶
۲-۳- روش نمونه: تهیه ۴- (پارا- فلورو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....	۵۶
۳-۳- روش نمونه: تهیه ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....	۵۷
۴-۳- روش نمونه: تهیه ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل تحت شرایط	
مایکروویو.....	۵۸
۵-۳- تهیه ۴- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....	۵۸
۶-۳- تهیه ۵- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....	۵۸
۷-۳- تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- پیریدیل)-۲- بوتانون.....	۵۹
۸-۳- تهیه ۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- پیریدیل) پیرازل.....	۶۰
۹-۳- تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۱- نفتیل)-۲- بوتانون.....	۶۰
۱۰-۳- تهیه ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۱- نفتیل) پیرازل.....	۶۱
۱۱-۳- تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۲- نیترو سینامیل)-۲- بوتانون.....	۶۱
۱۲-۳- تهیه ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۲- نیترو سینامیل) پیرازل.....	۶۲
۱۳-۳- تهیه ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- نیترو فنیل)-۲- بوتانون.....	۶۲
۱۴-۳- تهیه ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- نیترو فنیل) پیرازل.....	۶۳
۱۵-۳- تهیه ۴- (اورتو- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانون.....	۶۳
۱۶-۳- تهیه ۵- (اورتو- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....	۶۴

صفحه	عنوان
۶۴.....	۳-۱۷-تهیه ۴- (پارا- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۶۵.....	۳-۱۸-تهیه ۵- (پارا- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل) -۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۶۵.....	۳-۱۹-تهیه ۴- (۲،۴- دی کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۶۶.....	۳-۲۰-تهیه ۵- (۲،۴- دی کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۶۶.....	۳-۲۱-تهیه ۱- (۳- اکسو بوتیل) ایندول-۳- کربالدهید.....
۶۷.....	۳-۲۲-تهیه ۴- (۱- هیدروکسی-۲- متیلن-۳- اکسو بوتیل) بنزآلدهید.....
۶۸.....	فصل چهارم: طیف ها.....
۶۹.....	۴-۱-۱-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۴- (پارا- فلورو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۷۰.....	۴-۲-۲-۴- طیف ¹ H NMR مربوط به ترکیب ۴- (پارا- فلورو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۷۱.....	۴-۳-۳-۴- طیف ¹³ C NMR مربوط به ترکیب ۴- (پارا- فلورو فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۷۲.....	۴-۴-۴-۴- طیف IR تهیه ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۷۳.....	۴-۵-۵-۴- طیف ¹ H NMR ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۷۴.....	۴-۶-۶-۴- طیف ¹³ C NMR مربوط به ۵- (پارا- فلورو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۷۵.....	۴-۷-۷-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۴- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۷۶.....	۴-۸-۸-۴- طیف ¹ H NMR ۴- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۷۷.....	۴-۹-۹-۴- طیف ¹³ C NMR مربوط به ۴- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۲- بوتانول.....
۷۸.....	۴-۱۰-۱۰-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۵- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۷۹.....	۴-۱۱-۱۱-۴- طیف ¹ H NMR ترکیب ۵- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۸۰.....	۴-۱۲-۱۲-۴- طیف ¹³ C NMR مربوط به ۵- (پارا- تری فلورو متیل فنیل)-۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل.....
۸۱.....	۴-۱۳-۱۳-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- پیریدیل)-۲- بوتانول.....
۸۲.....	۴-۱۴-۱۴-۴- طیف ¹ H NMR مربوط به ترکیب ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- پیریدیل)-۲- بوتانول.....
۸۳.....	۴-۱۵-۱۵-۴- طیف ¹³ C NMR مربوط به ترکیب ۴- هیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۳- پیریدیل)-۲- بوتانول.....
۸۴.....	۴-۱۶-۱۶-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- پیریدیل) پیرازل.....

عنوان

صفحہ

- ۱۷-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- پیریڈیل) پیرازل..... ۸۵
- ۱۸-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- پیریڈیل) پیرازل..... ۸۶
- ۱۹-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۴- ہیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۱- نفتیل)-۲- بوتانون..... ۸۷
- ۲۰-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۴- ہیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۱- نفتیل)-۲- بوتانون..... ۸۸
- ۲۱-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۴- ہیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۱- نفتیل)-۲- بوتانون..... ۸۹
- ۲۲-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۱- نفتیل) پیرازل..... ۹۰
- ۲۳-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۱- نفتیل) پیرازل..... ۹۱
- ۲۴-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۱- نفتیل) پیرازل..... ۹۲
- ۲۵-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۴- ہیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۲- نیترو سینامیل)-۲- بوتانون..... ۹۳
- ۲۶-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۴- ہیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۲- نیترو سینامیل)-۲- بوتانون..... ۹۴
- ۲۷-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۴- ہیدروکسی-۳- متیلن-۴- (۲- نیترو سینامیل)-۲- بوتانون..... ۹۵
- ۲۸-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل) -۴،۳- دی متیل-۵- (۲- نیترو سینامیل) پیرازل..... ۹۶
- ۲۹-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل) -۴،۳- دی متیل-۵- (۲- نیترو سینامیل) پیرازل..... ۹۷
- ۳۰-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- نیترو فنیل) پیرازل..... ۹۸
- ۳۱-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- نیترو فنیل) پیرازل..... ۹۹
- ۳۲-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل-۵- (۳- نیترو فنیل) پیرازل..... ۱۰۰
- ۳۳-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۵- (اورتو- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل..... ۱۰۱
- ۳۴-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۵- (اورتو- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل..... ۱۰۲
- ۳۵-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۵- (اورتو- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل..... ۱۰۳
- ۳۶-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۵- (پارا- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل) -۴،۳- دی متیل پیرازل..... ۱۰۴
- ۳۷-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۵- (پارا- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل) -۴،۳- دی متیل پیرازل..... ۱۰۵
- ۳۸-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط بہ ترکیب ۵- (پارا- کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل) -۴،۳- دی متیل..... ۱۰۶
- ۳۹-۴- طیف IR مربوط بہ ترکیب ۵- (۴،۲- دی کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۴،۳- دی متیل پیرازل..... ۱۰۷

عنوان

صفحه

- ۴۰-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به ترکیب ۵- (۴،۲- دی کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۳-۴- دی متیل پیرازل... ۱۰۸
- ۴۱-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط به ترکیب ۵- (۴،۲- دی کلرو فنیل)-۱- (پارا- متوکسی فنیل)-۳-۴- دی متیل پیرازل... ۱۰۹
- ۴۲-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۱- (۳- اکسو بوتیل) ایندول-۳- کربالدهید..... ۱۱۰
- ۴۳-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به ترکیب ۱- (۳- اکسو بوتیل) ایندول-۳- کربالدهید..... ۱۱۰
- ۴۴-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ مربوط به ترکیب ۱- (۳- اکسو بوتیل) ایندول-۳- کربالدهید..... ۱۱۲
- ۴۵-۴- طیف IR مربوط به ترکیب ۴- (۱- هیدروکسی-۲- متیلن-۳- اکسو بوتیل) بنزالدهید..... ۱۱۳
- ۴۶-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به ترکیب ۴- (۱- هیدروکسی-۲- متیلن-۳- اکسو بوتیل) بنزالدهید..... ۱۱۴
- ۱۱۵.....مراجع

عنوان

صفحه

فصل اول

۳.....	شمای ۱-۱.....
۴.....	شمای ۲-۱.....
۴.....	شمای ۳-۱.....
۴.....	شمای ۴-۱.....
۵.....	شمای ۵-۱.....
۵.....	شمای ۶-۱.....
۵.....	شمای ۷-۱.....
۶.....	شمای ۸-۱.....
۶.....	شمای ۹-۱.....
۷.....	شمای ۱۰-۱.....
۷.....	شمای ۱۱-۱.....
۷.....	شمای ۱۲-۱.....
۷.....	شمای ۱۳-۱.....
۸.....	شمای ۱۴-۱.....
۸.....	شمای ۱۵-۱.....
۹.....	شمای ۱۶-۱.....
۱۰.....	شمای ۱۷-۱.....
۱۰.....	شمای ۱۸-۱.....
۱۱.....	شمای ۱۹-۱.....
۱۲.....	شمای ۲۰-۱.....
۱۳.....	شمای ۲۱-۱.....

صفحه	عنوان
۱۳	شمای ۲۲-۱
۱۳	شمای ۲۳-۱
۱۴	شمای ۲۴-۱
۱۵	شمای ۲۵-۱
۱۵	شمای ۲۶-۱
۱۶	شمای ۲۷-۱
۱۶	شمای ۲۸-۱
۱۷	شمای ۲۹-۱
۱۷	شمای ۳۰-۱
۱۷	شمای ۳۱-۱
۱۸	شمای ۳۲-۱
۱۸	شمای ۳۳-۱
۱۸	شمای ۳۴-۱
۱۹	شمای ۳۵-۱
۱۹	شمای ۳۶-۱
۲۰	شمای ۳۷-۱
۲۰	شمای ۳۸-۱
۲۱	شمای ۳۹-۱
۲۱	شمای ۴۰-۱
۲۲	شمای ۴۱-۱
۲۲	شمای ۴۲-۱
۲۳	شمای ۴۳-۱
۲۳	شمای ۴۴-۱

صفحه	عنوان
۲۴.....	شماى ۱-۴۵
۲۴.....	شماى ۱-۴۶
۲۴.....	شماى ۱-۴۷
۲۵.....	شماى ۱-۴۸
۲۵.....	شماى ۱-۴۹
۲۶.....	شماى ۱-۵۰
۲۶.....	شماى ۱-۵۱
۲۶.....	شماى ۱-۵۲
۲۷.....	شماى ۱-۵۳
۲۷.....	شماى ۱-۵۴
	فصل دوم
۲۹.....	شماى ۲-۱
۲۹.....	شماى ۲-۲
۳۰.....	شماى ۲-۳
۳۱.....	شماى ۲-۴
۳۱.....	شماى ۲-۵
۳۳.....	شماى ۲-۶
۳۴.....	شماى ۲-۷
۳۵.....	شماى ۲-۸
۳۶.....	شماى ۲-۹
۳۷.....	شماى ۲-۱۰
۳۸.....	شماى ۲-۱۱

صفحه	عنوان
۲۹.....	شمای ۲-۱۲.....
۴۰.....	شمای ۲-۱۳.....
۴۱.....	شمای ۲-۱۴.....
۴۲.....	شمای ۲-۱۵.....
۴۲.....	شمای ۲-۱۶.....
۴۴.....	شمای ۲-۱۷.....
۴۴.....	شمای ۲-۱۸.....
۴۶.....	شمای ۲-۱۹.....
۴۶.....	شمای ۲-۲۰.....
۴۷.....	شمای ۲-۲۱.....
۴۸.....	شمای ۲-۲۲.....
۵۰.....	شمای ۲-۲۳.....
۵۱.....	شمای ۲-۲۴.....
۵۱.....	شمای ۲-۲۵.....

صفحه	عنوان
۳.....	شکل ۱-۱.....
۹.....	شکل ۲-۱.....
۱۱.....	شکل ۳-۱.....
۱۵.....	شکل ۴-۱.....
۱۹.....	شکل ۵-۱.....

صفحه

عنوان

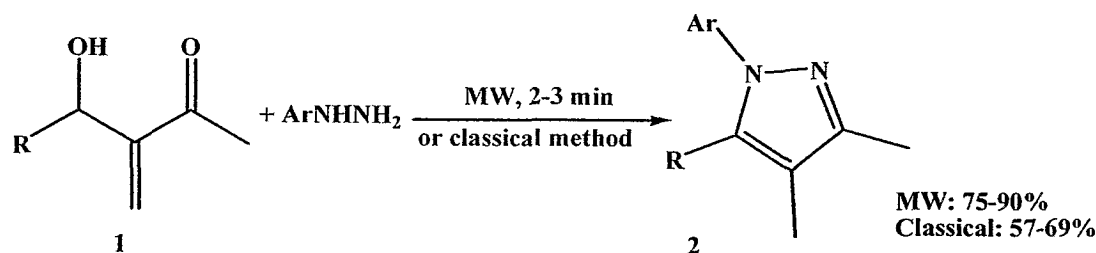
جدول ۱-۲ ۵۲

چکیده:

سنتز گروه جدیدی از آریل پیرازل های استخلافی با استفاده از β - هیدروکسی کتون های محصولات بلیس- هیلمن مریم کویایی ایبازی

آریل پیرازل ها مشتقات فراوان در بین انواع گوناگون مواد با فعالیت مهم زیستی و خواص دارویی هستند. مواد بی شماری حاوی حلقه پیرازل خواص ضد بیماری HIV، ضد التهاب، موثر در درمان سوختگی، ضد باکتری، آرام بخش و خواب آور از خود نشان داده اند. روش عمومی برای تشکیل پیرازل بر پایه تراکم هیدرازین های استخلاف دار با ترکیبات ۳،۱- دی کتون است که اغلب فضاگزینی پایینی دارند. ما بر آن شدید تا یک روش سنتزی موثر برای مشتقات پیرازل با استفاده از محصولات بلیس- هیلمن را توسعه دهیم. در مطالعه حاضر ۵،۱- دی آریل پیرازل ها به روش کلاسیک و مایکروویو تهیه شدند. فعالسازی در مایکروویو به عنوان منبع غیر مرسوم انرژی به روش مهمی که می تواند گستره وسیعی از واکنش ها را در زمان کوتاه و راندمان و جهت گزینی بالا انجام دهد، تبدیل شده است.

ابتدا محصولات بلیس- هیلمن (۱) مورد نیاز با استفاده از آلدهید های مناسب و متیل وینیل کتون با یک روش شناخته شده تهیه شدند. محصولات تهیه شده به ترکیبات مطلوب ۵،۱- دی آریل پیرازل ها طی یک واکنش کاملاً جهت گزین تحت شرایط کلاسیک و مایکروویو تبدیل شدند



R= 4-FC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, (2-NO₂C₆H₄)CH=CH-, 3-pyridil, 1-naphthyl.

Ar= 4-MeOC₆H₄

Scheme 1

کلید واژه: ۵،۱- دی آریل پیرازل، محصولات بلیس- هیلمن، تابش مایکروویو، جهت گزین

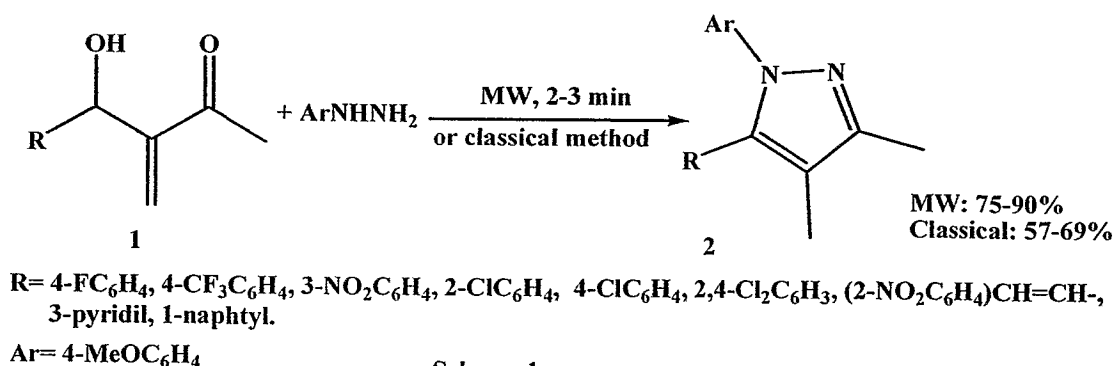
Abstract:

Synthesis of novel substituted aryl pyrazoles using β -hydroxy ketones of Baylis-Hillman adducts

Maryam kupae abizi

Aryl pyrazoles are ubiquitous substructures within a diverse array of compounds with important biological activity and pharmacological properties. Numerous compounds containing pyrazole moiety have been shown to exhibit anti HIV, anti inflammatory, anti pyretic, anti bacterial, sedative-hypnotic activity. The conventional approach for the pyrazole formation, based on condensation of substituted hydrazines with 1,3-diketones, suffers from stereoselectivity. We intended to develop an efficient synthetic method for pyrazole derivatives from Balis-Hillamn adducts. At present work 1,5-diaryl pyrazoles were prepared under classical and microwave conditions. Microwave activation as a non conventional energy source has become an important method that can be used to carry out a wide rang of reactions within short reaction times and with high yield and regioselectivity.

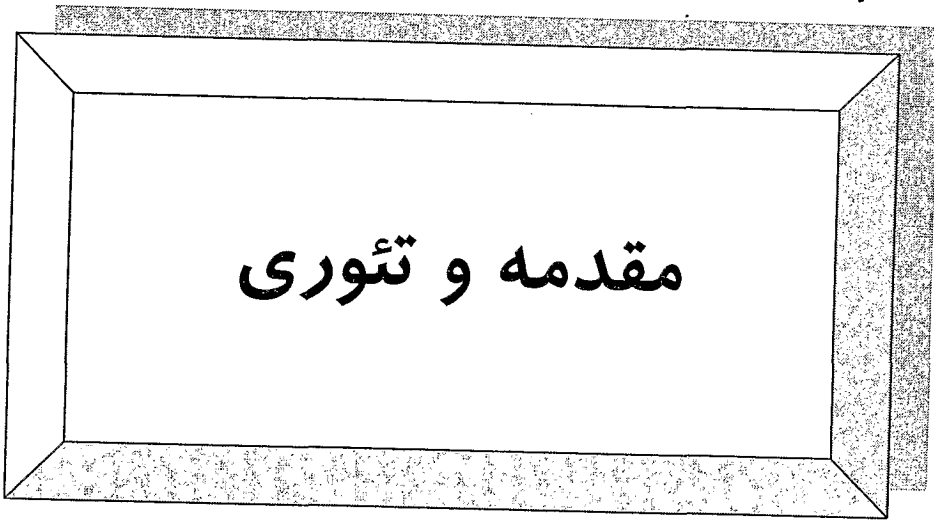
Initially the required Baylis-Hillman adducts (**1**) were prepared using appropriate aldehydes and methyl vinyl ketone by a knwon procedure. The adducts were converted to the desire 1,5-diarylpyrazoles under classical and microwave condition in a completely regioselective reaction.



Scheme 1

Keywords: 1,5-diaryl pyrazole, Baylis-Hillman adducts, microwave irradiation, regioselective

فصل اول



۱-۱- مقدمه

تشکیل پیوند کربن-کربن و تبدیلات گروه‌های عاملی، اساسی‌ترین واکنشها برای تشکیل ساختمان مولکولی هستند و از این دو در صدر پژوهش‌ها در شیمی آلی قرار دارند. مهم‌ترین انواع واکنش تراکم آلدولی، نوآرایی کلایزن، واکنش فریدل کرافتس، گرینارد، ویتیگ، دیلز آلدو و... هستند. واکنش بیلیس-هیلمن^۱ از آنجایی که دارای دو ویژگی مهم، اتم صرفه^۲ و تشکیل گروه‌های عاملی است واجد شرایط اضافه شدن به لیست واکنشهای موثر تشکیل پیوند کربن-کربن می‌باشد.

۱-۲- معرفی واکنش بیلیس-هیلمن

اولین واکنش از این دسته به یک ثبت اختراع آلمانی توسط بیلیس و هیلمن در سال ۱۹۷۲ باز می‌گردد، که اساساً یک واکنش سه جزئی شامل جفت شدن موقعیت α یک آلکن فعال شده با کربنهای الکترون دوست در حضور کاتالیزور آمین نوع سوم است [۱]. بهترین مکانیسم عمومی مورد قبول برای واکنش کاتالیز شده با آمین در شمای ۱-۱ نشان داده شده است، که به ترتیب شامل مراحل افزایش مایکل، تراکم آلدولی و حذف β می‌شود. افزایش مزدوج برگشت پذیر کاتالیزور هسته دوست به گیرنده مایکل ۱، انولات ۴ را می‌سازد (مرحله ۱)، که می‌تواند به آلدید یا آسیل ایمین ۲ برای تشکیل دومین حد واسط یون دو قطبی ۵ اضافه شود (مرحله ۲). با جا به جایی پروتون از اتم کربن α (مرحله ۳)، و متعاقب آن حذف β منجر به تشکیل محصول بیلیس-هیلمن ۳ و بازیابی دوباره کاتالیزور (مرحله ۴) می‌شود [۲]. همچنین انولات ۴ می‌تواند با حمله به مولکول دیگری از گیرنده مایکل ۱ و سپس جا به جایی پروتون و آزاد شدن کاتالیزور ترکیب ۷ را تولید کند که تشکیل این ترکیب به میزان ناچیز در مخلوط واکنش امکان پذیر است.