



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در گرایش آلی

عنوان :

سنتز سبز تک ظرفی، سه جزئی مشتقات جدید حلقه های هتروسیکلی پیریدازینی و
سینولینی

استاد راهنما :

پروفسور جبار خلفی

استاد مشاور :

دکتر مهدی ریماز

تنظیم و نگارش :

مهناز عزتی اوغول بگ

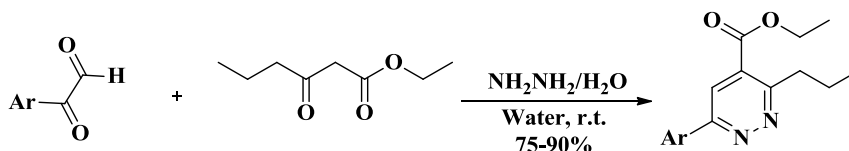
بهمن ۱۳۹۰

حق چاپ و تکثیر مطالب این پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

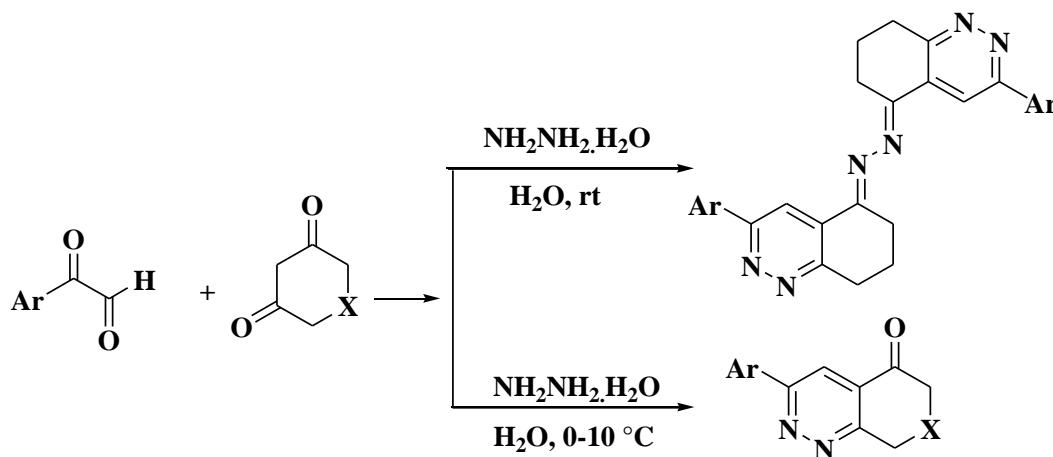
چکیده

کارهای جدید انجام شده در این پایاننامه شامل دو بخش میباشد. در بخش اول سنتز تک ظرف، سه جزئی مشتقات جدیدی از اتیل - ۶- آریل - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلاتها با انواع گروههای استخلافی آریل در موقعیت شش حلقه هتروسیکلی مورد بررسی قرار گرفتهاند.



Ar= phenyl, 4-bromophenyl, 4-chlorophenyl, 4-fluorophenyl, 4-nitrophenyl, 3,4-dimethoxyphenyl, 3,4-methylenedioxyphenyl

بخش دوم شامل سنتز مشتقات جدیدی از ۳- آریل - ۸و۷- دی هیدرو سینولین - ۵ (۶H) اونها و (۲Eو۱E) - ۲و۱- بیس (۷و۷- دی متیل - ۳- آریل - ۸و۷- دی هیدرو سینولین - ۵ (۶H) - ایلیدن) هیدرازینها ی دارای انواع گروههای استخلافی آریل در موقعیت سه حلقه هتروسیکلی به روش تک ظرف، سه جزئی میباشد.



Ar = C₆H₅, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 3,4(CH₃O)₂C₆H₃, 4-NO₂C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, ...

X = CH₂, C(CH₃)₂

ساختار تمام ترکیبات جدید سنتز شده با دادههای طیفی رزونانس مغناطیس هستهای هیدروژن و کربن، طیف جرمی و مادون قرمز مورد شناسایی قرار گرفته است.

واژههای کلیدی:

سنتز تک ظرف، سه جزئی - پیریدازینها- سینولینها- هیدرازین هیدرات- آریل گلی اکسالها- بتا کتو کتونهای حلقوی- اتیل بوتیریل استات

ح

.....چکیده فارسی

۱

فصل اول : مقدمه

.....۱-۱ : اصول شیمی سبز

۲

.....۲-۱ : آب، حلال سبز

۳

.....۳-۱ : آب بعنوان حلال

۴

.....۱-۳-۱ : چرا آب؟

۴

.....۲-۳-۱ : حلالیت ترکیبات آلی در آب

۵

.....۱-۲-۳-۱ : کمک حلال آلی

۵

.....۲-۲-۳-۱ : مشتق یونی (کنترل PH)

۶

.....۳-۲-۳-۱ : سورفاکتانتها (مواد کم کننده فشار سطحی)

۶

.....۴-۲-۳-۱ : کمک دهنده‌های آبدوست

۶

.....۴-۱ : واکنش‌های چند جزئی

۷

.....۵-۱ : واکنش‌های تک ظرفی

۷

..... ۱-۱ : حلقه پیریدازین	۸
..... ۱-۶-۱ : تاریخچه و کاربرد	۸
..... ۲-۶-۱ : خصوصیات فیزیکی	۱۱
..... ۳-۶-۱ : روش‌های کلی سنتز	۱۲
..... ۱-۳-۶-۱ : با استفاده از ترکیبات ۱ و ۴-دی کربونیل اشباع و α و β غیر اشباع	۱۲
..... ۱-۱-۳-۶-۱ : روش Paal-knorr	۱۳
..... ۲-۳-۶-۱ : با استفاده از ترکیبات ۱ و ۲-دی کتون‌ها و α -متیلن استرها	۱۳
..... ۳-۳-۶-۱ : با استفاده از حلقه زایی [4+2]	۱۷
..... ۴-۶-۱ : واکنش‌ها	۱۷
..... ۱-۴-۶-۱ : واکنش‌های الکتروفیلی	۱۷
..... ۲-۴-۶-۱ : واکنش‌های نوکلئوفیلی	۱۷
..... ۷-۱ : سینولین	۱۸
..... ۱-۷-۱ : تاریخچه و کاربرد	۱۸
..... ۲-۷-۱ : خصوصیات فیزیکی	۱۹

..... ۳-۷-۱ : روش‌های کلی سنتز

۱۹

..... ۱-۳-۷-۱ : با استفاده از ارتو- آمینو فنیل پروپیولیک اسیدها

۱۹

..... ۲-۳-۷-۱ : با استفاده از ارتو- آمینو فنیل اتیلن‌ها

۲۱

..... ۳-۳-۷-۱ : با استفاده از ارتو- آمینو استوفنون‌ها

۲۱

..... ۴-۳-۷-۱ : با استفاده از هیدرازین و هیدرازون‌های عاملدار

۲۲

فصل دوم : بخش تجربی

..... ۱-۲ : مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

۲۳

..... ۲-۲ : روش‌های سنتزی مورد استفاده

۲۴

..... ۱-۲-۲ : روش کلی سنتز مشتقات جدید اتیل ۶- آریل - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات‌ها

۲۴

..... ۱-۱-۲-۲ : اتیل ۶- فنیل - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات

۲۶

..... ۲-۱-۲-۲ : اتیل ۶- (۴- برموفنیل) - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات

۲۶

..... ۳-۱-۲-۲ : اتیل ۶- (۴- کلروفنیل) - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات

۲۶

..... ۴-۱-۲-۲ : اتیل ۶- (۴- فلئورو فنیل) - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات

۲۷

..... ۵-۱-۲-۲ : اتیل ۶- (۴- نیترو فنیل) - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات

۲۷

..... ۶-۱-۲-۲ : اتیل ۶- (۳و۴- دی متوکسی فنیل) - ۳- پروپیل پیریدازین - ۴- کربوکسیلات

۲۷

- ۷-۱-۲-۲ : اتیل ۶- (بنزو [d] [۳و۱] دیوکسال -۵- ایل) -۳- پروپیل پیریدازین -۴- کربوکسیلات
۲۸
- ۲-۲-۲ : روش کلی سنتز مشتقات جدید ۳- آریل -۸و۷- دی هیدرو سینولین -۵ (۶H) - اونها
۲۸
- ۱-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو -۳- فنیل سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۱
- ۲-۲-۲-۲ : ۳- (۴- برومو فنیل) -۸و۷- دی هیدرو سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۱
- ۳-۲-۲-۲ : ۳- (۴- کلرو فنیل) -۸و۷- دی هیدرو سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۱
- ۴-۲-۲-۲ : ۳- (۴- فلوئورو فنیل) -۸و۷- دی هیدرو سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۱
- ۵-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو -۳- (۴- نیترو فنیل) - سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۲
- ۶-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو -۳- (۴- متوکسی فنیل) - سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۲
- ۷-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو -۳- (۴و۳- دی متوکسی فنیل) سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۲
- ۸-۲-۲-۲ : ۳- (بنزو [d] [۳و۱] دیوکسال -۵- ایل) -۸و۷- دی هیدرو سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۲
- ۹-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو -۳- (۴- هیدروکسی -۳- متوکسی فنیل) سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۳
- ۱۰-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو -۷و۷- دی متیل -۳- فنیل سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۳
- ۱۱-۲-۲-۲ : ۳- (۴- برومو فنیل) -۸و۷- دی هیدرو -۷و۷- دی متیل سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۳
- ۱۲-۲-۲-۲ : ۳- (۴- کلرو فنیل) -۸و۷- دی هیدرو -۷و۷- دی متیل سینولین -۵ (۶H) - اونها
۳۳

- ۱۳-۲-۲-۲ : ۳- (۴- فلئورو فنیل)- ۸و۷- دی هیدرو- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H)- اون
 ۳۴
- ۱۴-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو- ۷و۷- دی متیل- ۳- (۴- نیترو فنیل)- سینولین- ۵ (۶H)- اون
 ۳۴
- ۱۵-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو- ۳- (۴- متوکسی فنیل)- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H)- اون
 ۳۴
- ۱۶-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو- ۳- (۴و۳- دی متوکسی فنیل)- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H)-
 اون
 ۳۴
- ۱۷-۲-۲-۳ : ۳- (بنزو [d] [۳و۱] دیوکسال- ۵- ایل)- ۸و۷- دی هیدرو- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵
 (۶H)- اون
 ۳۵
- ۱۸-۲-۲-۲ : ۸و۷- دی هیدرو- ۳- (۴- هیدروکسی- ۳- متوکسی فنیل)- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵
 (۶H)- اون
 ۳۵
- ۳-۲-۲ : روش کلی سنتز مشتقات جدید (Eو۱E)- ۲و۱- بیس (۷و۷- دی متیل- ۳- آریل- ۸و۷- دی
 هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین ها
 ۳۵
- ۱-۳-۲-۲ : ۲و۱- بیس (۸و۷- دی هیدرو- ۳- فنیل سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین
 ۳۷
- ۲-۳-۲-۲ : ۲و۱- بیس (۳- (۴- کلرو فنیل)- ۸و۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)
 هیدرازین
 ۳۷
- ۳-۳-۲-۲ : ۲و۱- بیس (۳- (۴- فلئورو فنیل)- ۸و۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)
 هیدرازین
 ۳۸
- ۴-۳-۲-۲ : ۲و۱- بیس (۸و۷- دی هیدرو- ۳- (۴- نیترو فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین
 ۳۸

۵-۳-۲-۲ : ۲۱- بیس (۸۷- دی هیدرو- ۳- (۴- متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)

..... هیدرازین

۳۸

۶-۳-۲-۲ : (۲۱E و ۱۶E) - ۱- (۸۷- دی هیدرو- ۳- (S) - ۴۳- دی متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)-

ایلیدن) - ۲- (۸۷- دی هیدرو- ۳- (۴۳- دی متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)

..... هیدرازین

۳۹

۴-۲-۲ : روش کلی سنتز مشتقات جدید (E) - ۱- (۳- آریل- ۸۷- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل سینولین-

۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازینها

۳۹

..... ۱-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۳- (۴- برمو فنیل)- ۸۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین

۴۱

..... ۲-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۳- (۴- کلرو فنیل)- ۸۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین

۴۱

..... ۳-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۸۷- دی هیدرو- ۳- (۴- نیترو فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین

۴۱

۴-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۸۷- دی هیدرو- ۳- (۴- متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)

..... هیدرازین

۴۲

۵-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۸۷- دی هیدرو- ۳- (۴۳- دی متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)

..... هیدرازین

۴۲

۶-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۸۷- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل- ۳- فنیل سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)

..... هیدرازین

۴۲

۷-۴-۲-۲ : (E) - ۱- (۳- (۴- فلئورو فنیل)- ۸۷- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H)-

ایلیدن) هیدرازین

۴۲

۸-۴-۲-۲ (E) : ۱-۸۷-دی هیدرو-۷۷-دی متیل-۳-۴-نیترو فنیل) سینولین-۵ (۶H)-ایلدین)

..... هیدرازین

۴۳

۹-۴-۲-۲ (E) : ۱-۸۷-دی هیدرو-۳-۴-متوکسی فنیل)-۷۷-دی متیل سینولین-۵ (۶H)-

..... ایلدین) هیدرازین

۴۳

۱۰-۴-۲-۲ (E) : ۱-۸۷-دی هیدرو-۳-۴-((S)-۴۳-دی متوکسی فنیل)-۷۷-دی متیل سینولین-

..... ۵ (۶H)-ایلدین) هیدرازین

۴۳

..... ۳-۲ : نتایج کریستالوگرافی (X-ray)

۴۴

..... ۱-۳-۲ : ۱-۸۷-دی هیدرو-۳-۴-۳-۴-متوکسی فنیل)-۷۷-دی متیل سینولین-۵ (۶H)-اون

۴۴

..... ۲-۳-۲ : ۱-۸۷-دی هیدرو-۳-۴-۴-هیدروکسی-۳-۴-متوکسی فنیل)-۷۷-دی متیل سینولین-۵ (۶H)-

..... اون

۵۴

فصل سوم : بحث و بررسی

..... ۱-۳ : سنتز مشتقات جدید اتیل ۶-آریل-۳-پروپیل پیریدازین-۴-کربوکسیلاتها

۶۶

..... ۱-۱-۳ : مقدمه

۶۶

..... ۲-۱-۳ : تهیه آریل گلی اکسالها

۶۷

..... ۳-۱-۳ : روش کلی سنتز مشتقات جدید اتیل ۶-آریل-۳-پروپیل پیریدازین-۴-کربوکسیلاتها

۶۸

..... ۴-۱-۳ : مکانیسم سنتز مشتقات جدید اتیل ۶-آریل-۳-پروپیل پیریدازین-۴-کربوکسیلاتها

۶۸

..... ۵-۱-۳ : شناسایی مشتقات جدید اتیل ۶-آریل-۳-پروپیل پیریدازین-۴-کربوکسیلاتها

۶۹

..... ۱-۵-۱-۳ : اتیل ۶- فنیل- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۰
..... ۲-۵-۱-۳ : اتیل ۶- (۴- برموفنیل)- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۰
..... ۳-۵-۱-۳ : اتیل ۶- (۴- کلروفنیل)- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۱
..... ۴-۵-۱-۳ : اتیل ۶- (۴- فلوئورو فنیل)- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۲
..... ۵-۵-۱-۳ : اتیل ۶- (۴- نیترو فنیل)- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۳
..... ۶-۵-۱-۳ : اتیل ۶- (۳و۴- دی متوکسی فنیل)- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۴
..... ۷-۵-۱-۳ : اتیل ۶- (بنزو [d] [۳و۱] دیوکسال- ۵- ایل)- ۳- پروپیل پیریدازین- ۴- کربوکسیلات	۷۵
..... ۲-۳ : سنتز مشتقات جدید ۳- آریل- ۸و۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- اون ها	۷۵
..... ۱-۲-۳ : مقدمه	۷۵
..... ۲-۲-۳ : تهیه آریل گلی اکسال ها	۷۶
..... ۳-۲-۳ : روش کلی سنتز مشتقات جدید ۳- آریل- ۸و۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- اون ها	۷۷
..... ۴-۲-۳ : مکانیسم سنتز مشتقات جدید ۳- آریل- ۸و۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- اون ها	۷۷
..... ۵-۲-۳ : شناسایی مشتقات جدید ۳- آریل- ۸و۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- اون ها	۷۸
..... ۱-۵-۲-۳ : ۸و۷- دی هیدرو- ۳- فنیل سینولین- ۵ (۶H)- اون	۷۸

..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۸۷ - (۴- برومو فنیل) - ۳ - ۲-۵-۲-۳	۷۹
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۸ و ۷ - (۴- کلرو فنیل) - ۳ - ۳-۵-۲-۳	۸۰
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۸ و ۷ - (۴- فلئورو فنیل) - ۳ - ۴-۵-۲-۳	۸۰
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۴- نیترو فنیل) - ۳ - ۵-۵-۲-۳	۸۱
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۴- متوکسی فنیل) - ۳ - ۶-۵-۲-۳	۸۲
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۳ و ۴- دی متوکسی فنیل) - ۳ - ۷-۵-۲-۳	۸۲
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۵- ایل) - ۸ و ۷ - (۳ و ۱ [d] [۳] دیوکسال - ۵- ایل) - ۳ - ۸-۵-۲-۳	۸۳
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۳- متوکسی فنیل) - ۳ - ۹-۵-۲-۳	۸۴
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۳- فیل سینولین - ۷ و ۷ - ۱۰-۵-۲-۳	۸۵
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۳- فیل سینولین - ۷ و ۷ - (۴- برومو فنیل) - ۳ - ۱۱-۵-۲-۳	۸۵
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۳- فیل سینولین - ۷ و ۷ - (۴- کلرو فنیل) - ۳ - ۱۲-۵-۲-۳	۸۶
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - ۳- فیل سینولین - ۷ و ۷ - (۴- فلئورو فنیل) - ۳ - ۱۳-۵-۲-۳	۸۷
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۴- نیترو فنیل) - ۳ - ۱۴-۵-۲-۳	۸۷
..... اون (۶H) ۵ - دی هیدرو سینولین - (۴- متوکسی فنیل) - ۳ - ۱۵-۵-۲-۳	۸۸

۳-۲-۵-۱۶ : ۸۷-دی هیدرو-۳- (۳و۴-دی متوکسی فنیل)-۷۷-دی متیل سینولین-۵ (۶H)-
اون.....

۸۹

۳-۲-۵-۱۷ : ۳- (بنزو [d] [۳و۱] دیوکسال-۵-ایل)-۸۷-دی هیدرو-۷۷-دی متیل سینولین-۵
(۶H)-اون.....

۹۰

۳-۲-۵-۱۸ : ۸۷-دی هیدرو-۳- (۴-هیدروکسی-۳-متوکسی فنیل)-۷۷-دی متیل سینولین-۵
(۶H)-اون.....

۹۱

۳-۳ : سنتز مشتقات جدید (E۱وE۲)-۲و۱-بیس (۷و۷-دی متیل-۳-آریل-۸۷-دی هیدرو سینولین-
۵- (۶H)-ایلیدن) هیدرازین ها.....

۹۲

۳-۳-۱ : تهیه آریل گلی اکسال ها.....

۹۲

۳-۳-۲ : روش کلی سنتز مشتقات جدید (E۱وE۲)-۲و۱-بیس (۷و۷-دی متیل-۳-آریل-۸۷-دی
هیدرو سینولین-۵- (۶H)-ایلیدن) هیدرازین ها.....

۹۲

۳-۳-۳ : مکانیسم سنتز مشتقات جدید (E۱وE۲)-۲و۱-بیس (۷و۷-دی متیل-۳-آریل-۸۷-دی
هیدرو سینولین-۵- (۶H)-ایلیدن) هیدرازین ها.....

۹۳

۳-۳-۴ : شناسایی مشتقات جدید (E۱وE۲)-۲و۱-بیس (۷و۷-دی متیل-۳-آریل-۸۷-دی هیدرو
سینولین-۵- (۶H)-ایلیدن) هیدرازین ها.....

۹۴

۳-۴-۱ : ۱-۲و۱-بیس (۸۷-دی هیدرو-۳-فنیل سینولین-۵- (۶H)-ایلیدن) هیدرازین.....

۹۴

۳-۴-۲ : ۲و۱-بیس (۳- (۴-کلرو فنیل)-۸۷-دی هیدرو سینولین-۵- (۶H)-ایلیدن)
هیدرازین.....

۹۵

۳-۴-۳-۳ : ۲۱- بیس (۳- (۴- فلوئورو فنیل)- ۸۷- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)
..... هیدرازین

۹۵

۳-۴-۳-۳ : ۲۱- بیس (۷۸- دی هیدرو- ۳- (۴- نیترو فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)
..... هیدرازین

۹۶

۳-۴-۳-۳ : ۲۱- بیس (۷۸- دی هیدرو- ۳- (۴- متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)
..... هیدرازین

۹۷

۳-۴-۳-۳ : (۱۶E و ۲۱E)- ۱- (۷۸- دی هیدرو- ۳- (S)- ۴۳- دی متوکسی فنیل) سینولین- ۵
(۶H)- ایلیدن)- ۲- (۷۸- دی هیدرو- ۳- (۴۳- دی متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن)
..... هیدرازین

۹۸

۳-۴ : سنتز مشتقات جدید (E)- ۱- (۳- آریل- ۷۸- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H)-
ایلیدن) هیدرازین ها

۹۹

۳-۴-۱ : روش کلی سنتز مشتقات جدید (E)- ۱- (۳- آریل- ۷۸- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل سینولین-
۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین ها

۹۹

۳-۴-۲ : مکانیسم سنتز مشتقات جدید (E)- ۱- (۳- آریل- ۷۸- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل سینولین-
۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین ها

۱۰۰

۳-۴-۳ : شناسایی مشتقات جدید (E)- ۱- (۳- آریل- ۷۸- دی هیدرو- ۷۷- دی متیل سینولین- ۵
(۶H)- ایلیدن) هیدرازین ها

۱۰۰

۳-۴-۳-۱ : (E)- ۱- (۳- (۴- برموفنیل)- ۷۸- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین

۱۰۱

۳-۴-۳-۲ : (E)- ۱- (۳- (۴- کلروفنیل)- ۷۸- دی هیدرو سینولین- ۵ (۶H)- ایلیدن) هیدرازین

۱۰۱

- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۳- (۴- نیترو فنیل) سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن) هیدرازین
 ۱۰۲
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۳- (۴- متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن) هیدرازین ..
 ۱۰۳
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۳- (۴و۳- دی متوکسی فنیل) سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن)
 هیدرازین
 ۱۰۳
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۷و۷- دی متیل- ۳- فنیل سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن)
 هیدرازین
 ۱۰۴
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۳- (۴- فلئوروو فنیل)- ۸و۷- دی هیدرو- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن) هیدرازین
 ۱۰۵
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۷و۷- دی متیل- ۳- (۴- نیترو فنیل) سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن)
 هیدرازین
 ۱۰۶
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۳- (۴- متوکسی فنیل)- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن) هیدرازین
 ۱۰۶
- ۳-۳-۴-۳ (E) : ۱- (۸و۷) دی هیدرو- ۳- (S) (۴و۳- دی متوکسی فنیل)- ۷و۷- دی متیل سینولین- ۵ (۶H) - ایلیدن) هیدرازین
 ۱۰۷
- ۳-۵-۳ : نتیجه گیری و پیشنهادات
 ۱۰۸
- ۳-۵-۱ : نتیجه گیری
 ۱۰۸
- ۳-۵-۲ : پیشنهادات
 ۱۰۹

..... فصل چهارم : ضمائم و پیوست‌ها

۱۱۰

..... فهرست منابع

۱۹۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱: اصول شیمی سبز

با پیشرفت علوم و گذر از دهه‌های صنعتی شدن در غرب، بشر رفته رفته متوجه زیان‌های وارده بر محیط زیست شد و با وضع قوانین سختگیرانه سعی کرد منابع موجود خود را حفظ کند و از آلودگی محیط زیست جلوگیری به عمل آورد.

شیمی سبز که در اوایل دهه‌ی ۹۰ معرفی شد شامل فرآیندهای شیمیایی و فناوری‌هایی است که به حفظ محیط زیست و بهبود کیفیت زندگی کمک می‌کند. شیمی سبز را با نام‌های متفاوتی مانند شیمی دوستدار محیط زیست، شیمی پاک و اقتصاد اتمی نیز می‌خوانند.^۱ عبارت شیمی سبز که توسط IUPAC پذیرفته شده، به این صورت تعریف می‌شود:

"اختراع، طراحی و بکارگیری فرآورده‌های شیمیایی و فرآیندهایی که تولید و مصرف مواد خطرناک را کاهش می‌دهد و یا حذف می‌کند."^۲

اصول شیمی سبز^۳ معنای تازه‌ای از اصطلاح "محیط زیست بهتر" را در اختیار شیمیدان‌ها قرار داد. دوازده اصل شیمی سبز که توسط پائول آناستاس (P. Anastas) و جان وارنر (J. Warner) نوشته شد، همه‌ی موارد از جمله طراحی سنتز مؤثرتر، استفاده از مواد کم خطرتر و بکارگیری منابع تجدید پذیر را شامل می‌شود.

۱. جلوگیری از تولید زباله، بهتر از نابود کردن آن پس از تشکیل می‌باشد.
۲. روش‌های سنتزی باید به گونه‌ای باشد که در طی فرآیند، تبدیل مواد اولیه به محصول‌های نهایی حداکثر باشد.
۳. در روش‌های سنتزی قابل اجرا موادی که سمیت کمتری دارند و یا هیچ سمیتی برای سلامتی بشر و محیط زیست ندارند، بکار رود و یا تولید شود.
۴. محصول‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند، که اثر عوامل کاهش دهنده‌ی سمیت در آنها تغییر نکند (محصول پایدار باشد).
۵. بکارگیری مواد کمکی (حلال‌ها، مواد جدا کننده و ...) تا حد امکان ضرورتی نداشته باشد و در صورت استفاده بی ضرر باشد.
۶. انرژی مورد نیاز از نظر اقتصادی و زیست محیطی باید در پایین‌ترین سطح ممکن قرار گیرد. به طوری که روش‌های سنتزی در دما و فشار محیط قابل انجام باشد.

۷. مواد اولیه از منابع تجدید پذیر باشد.
۸. از مشتق سازی غیر ضروری (گروه حجیم، محافظت کردن / محافظت زدایی) تا حد امکان جلوگیری شود.
۹. واکنشگرهای کاتالیزوری (که تا حد ممکن انتخابی عمل کنند) نسبت به واکنشگرهای استوکیومتری ارجح می باشد.
۱۰. محصول های شیمیایی باید به گونه ای طراحی شوند، که پس از مصرف در محیط زیست باقی نمانند و به ترکیب های تجزیه پذیر بی ضرر تبدیل شوند.
۱۱. روش های تجزیه باید پیشرفت بیشتری پیدا کنند، تا در دنبال کردن فرآیند، زمان دقیق را ارائه و تشکیل مواد مضر را پیش از تولید، کنترل کنند.
۱۲. مواد مورد نیاز در یک فرایند شیمیایی و روش ساخت این مواد، باید به گونه ای انتخاب شود، که میزان پدیده های تصادفی مانند تولید گاز، انفجار و آتش سوزی به حداقل برسد.

۱-۲: آب، حلال سبز

اکتشافی که در آزمایشگاه برسلو (Breslow)^{۴-۶} و گریکو (Grieco)^{۷-۸} در سال های ۱۹۸۰ و ۱۹۸۳ در مورد اثر مثبت آب روی سرعت و انتخاب پذیری واکنش دیلز-آلدر اتفاق افتاد، بعنوان یک رویداد بزرگ در سنتز مواد آلی داخل محیط آبی شناخته شد. از آن زمان به بعد پیشرفت قابل توجهی در زمینه سنتز آلی در آب صورت گرفت و بطور مداوم به لیست واکنش های آلی که قابل انجام در حلال آبی بودند، اضافه گردید. علاوه بر واکنش دیلز-آلدر سایر مثال ها عبارتند از نوآرایی های کلایزن،^{۹-۱۰} واکنش آلدول،^{۱۱-۱۲} واکنش های آللی شدن،^{۱۳-۱۵} اکسیداسیون ها^{۱۶-۱۸} و هیدروژن دار شدن آلکن ها.^{۱۹-۲۰} این نوع از واکنش ها برای صنعت شیمی سودمند بودند و هنوز هم هستند.

طی یک دهه گذشته، تصور سنتز فضا گزین و کارآمد در آب قوت گرفت و سرعت، راندمان و انتخات پذیری مشاهده شده برای بسیاری از واکنش هایی که در آب انجام می شدند، با واکنش های انجام شده در سایر حلال های آلی قابل رقابت بودند و حتی از آنها پیشی گرفت. افزایش توجه به واکنش های آلی در حلال آب به درک ما از اساس مکانیسم های طبیعی زندگی کمک می کند.

۱-۳: آب بعنوان حلال

۱-۳-۱: چرا آب؟

تا همین اواخر استفاده از آب بعنوان حلال برای واکنش‌های آلی، محدود به واکنش‌های ساده هیدرولیز بود، بر این اساس، معرف‌ها و کاتالیزورها در سنتز آلی، برای واکنش‌های بدون آب توسعه یافتند. چرا ما باید اکنون به فکر کشف مجدد واکنش‌هایی در آب باشیم که تا پیش از این در خانواده حلال‌های آلی مثل تولوئن، THF و کلرید متیلن به خوبی انجام می‌شدند؟

چه مزایای بالقوه زیادی در جایگزینی این حلال‌ها و سایر حلال‌های غیر طبیعی با آب وجود دارد؟
واضح‌ترین دلایل این جایگزینی به شرح زیر است :

1. هزینه؛ هیچ هزینه‌ای برای آب وجود ندارد.
2. ایمنی؛ بسیاری از حلال‌های آلی مورد استفاده در آزمایشگاه‌ها خطراتی مثل اشتعال، انفجار، ایجاد بیماری‌های سرطانی و ... را دارند.
3. نگرانی محیط زیست؛ صنایع شیمیایی از عاملین اصلی آلودگی محیط زیست هستند. با افزایش فشارهای نظارتی متمرکز شده روی حلال‌های آلی، توسعه جایگزینی حلال‌های بی‌ضرر از اهمیت زیادی برخوردار گشت.

به هر حال، فواید ذکر شده در بالا در هزینه‌های سنتز اثری ندارد. حتی یک کاهش کوچک در راندمان، عملکرد کاتالیزور، یا انتخاب‌گری واکنش می‌تواند منجر به افزایش قابل توجهی در هزینه و تولید زباله شود. خوشبختانه، از این نظر هم مزایای زیادی برای استفاده از آب بعنوان حلال در سنتز ترکیبات آلی وجود دارد. که می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد :

اول، فرایندهای تجربی ممکن است ساده شده و جداسازی ترکیبات آلی و بازیافت کاتالیست‌های محلول در آب و سایر معرف‌ها می‌تواند با یک فرآیند جداسازی فاز ساده انجام شود.

دوم، استراتژی‌های حفاظت گروه برای گروه‌های عاملی حاوی هیدروژن اسیدی ممکن است کاهش یابد.

سوم، ترکیبات محلول در آب می‌توانند در فرم ذاتی خود و بدون نیاز به تبدیل به مشتق آبریز استفاده شوند، بعلاوه مراحل خسته کننده محافظت و محافظت‌زدایی از مسیر سنتزی حذف می‌شود.

چهارم، انحلال فقط در آب، اثرات مفیدی را روی سرعت و انتخاب‌پذیری بسیاری از انواع واکنش‌های آلی نشان داده است.

۱-۳-۲: حلالیت ترکیبات آلی در آب

بسیاری از واکنش‌های آلی در حلال انجام می‌شوند. حلال واکنش محیطی را فراهم می‌کند که در آن واکنشگرها می‌توانند در یک محدوده گسترده غلظتی مخلوط شوند. بطور کلی، یک حلال خوب باید به آسانی، همه یا بیشتر واکنش دهنده‌های شرکت کننده را در خود حل کند، نباید با واکنش تعامل منفی داشته باشد و باید به راحتی در طی اقدامات بعدی که برای جداسازی محصولات انجام می‌شود، جدا شود.

شیمیدان بر اساس خواص شیمیایی واکنش دهنده‌ها، حلال مناسبی را که دارای این معیارها باشد، انتخاب می‌کند. از این نظر آب بعنوان حلال در واکنش‌های شیمیایی دارای محدودیت است. در واقع، حلالیت کم واکنش دهنده‌ها و اثر مخرب روی بسیاری از تبدیلات شیمیایی، موانع اصلی برای استفاده از آب بعنوان حلال واکنش است. با این حال، بسیاری از مولکول‌های هدف مطلوب مثل کربو هیدرات‌ها، پپتیدها، نوکلئوتیدها و آنالوگ‌های سنتزی آنها، مانند بسیاری از آلكالوئیدها و داروهای مهم (بر خلاف تعصب نادرست ما برای استفاده از حلال آلی برای آماده سازی آنها) به آسانی در آب قابل حل هستند. بسیاری از محصولات آلی و حدواسط‌های آنها حلالیت بسیار کمی در آب دارند، که ممکن است منجر به بی اثر شدن واکنش‌ها در اثر جدایی فاز و ناکارآمدی مخلوط کردن واکنش دهنده‌ها شود، با این وجود، گاهی اوقات، به وسیله روش‌های زیرممکن است مخلوط‌های ناهمگن اثر مثبت آب را حفظ کنند:

۱-۳-۲-۱: کمک حلال آلی

کمک حلال، دانسیته پیوند هیدروژنی سیستم‌های آبی را کاهش می‌دهد، بنابراین اثر طرد کنندگی املاح غیر قطبی از محلول را کمتر می‌کند. کمک حلال‌ها می‌توانند ساختارهای گوناگونی داشته باشند، اما همه آنها حامل گروه‌های دهنده و یا پذیرنده پیوند هیدروژنی برای حلالیت آبی و یک ناحیه هیدروکربنی کوچک برای اختلال در پیوند هیدروژنی قوی شبکه‌ای آب خالص است که بموجب آن حلالیت واکنش دهنده‌های غیر قطبی در آب افزایش می‌یابد.^{۲۱} برخی از مهم‌ترین کمک حلال‌هایی که معمولاً استفاده می‌شوند شامل، الکل‌های پایین‌تر، DMF، استون و استونیتریل است.

۱-۳-۲-۲: مشتق یونی (کنترل PH)

تنظیم PH و اضافه کردن یک بار مثبت یا منفی به املاح قابل تبدیل به یون معمولاً یک افزایش قابل توجه در حلالیت آنها در آب را موجب می‌شود.^{۲۲} برای بعضی از واکنش‌ها، حضور بخش باردار شده یا به شدت قطبی می‌تواند یک اثر خیلی مثبت داشته باشد.^{۲۳-۲۶} از مزیت‌های این روش، جدا شدن محصولات از محلول بوسیله رسوب دادن از طریق تنظیم PH یا استخراج بعد از افزایش یون‌های مخالف انتقال فاز است.

۱-۳-۲-۳: سورفاکتانت‌ها (مواد کم کننده فشار سطحی)

سورفاکتانت‌ها مولکول دوقطبی هستند که شامل یک ناحیه مجزای قطبی و یک ناحیه مجزای غیر قطبی هستند. در آب، سورفاکتانت‌ها به جهت معینی از ساختار خودشان تمایل پیدا می‌کنند که در نتیجه آن ارتباط بین ناحیه غیر قطبی آنها و ناحیه قطبی مولکول‌های آب به حداقل برسد و هنگامی که غلظت مونومر سورفاکتانت به بیش از حد بحرانی معینی برسد، تولید مایسل رخ می‌دهد. مایسل‌ها ترکیباتی هستند که در