

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

سنتز مشتقات مونو و بیس-۲- آمینو-۵،۳- دی کربونیتریل-۶- آلكوكسى پیریدین

از طریق واکنش‌های شبه چهارجزئی و شبه هفت جزئی

و

سنتز و شناسایی مشتقات جدید فتالوسیانین حاوی استخلاف

بیس (ایندولیل) متان

پژوهشگر :

اعظم خدادادی

استاد راهنما :

دکتر علیرضا کریمی

استاد مشاور :

دکتر خلیل فقیهی

تابستان ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

عنوان:

سنتز مشتقات مونو و بیس-۲-آمینو-۵،۳-دی کربونیتریل-۶-آلکوکسی پیریدین

از طریق واکنش‌های شبه چهارجزئی و شبه هفت‌جزئی

و

سنتز و شناسایی مشتقات جدید فتالوسیانین حاوی استخلاف بیس (ایندولیل) متان

توسط:

اعظم خدادادی

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای

اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش آلی)

از

دانشگاه اراک

اراک - ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی.....

دکتر علیرضا کریمی (استاد راهنما و رئیس کمیته)..... استادیار

دکتر خلیل فقیهی (استاد مشاور)..... دانشیار

دکتر اکبر مبینی خالدی (دانشگاه اراک)..... استاد

شهریور ۱۳۹۰

## چکیده

در قسمت اول از این پژوهش روشی ساده برای تهیه مشتقات مونو و بیس -۲- آمینو-۳-۵- دی کربونیتریل-۶- آلكوكسى پیریدین، ارائه شده است. مشتقات مذکور توسط واکنش‌های چندجزئی حاصل از تراکم مالونونیتریل، آلدئیدهای آروماتیک یا دی آلدئیدهای مختلف در الکل و در حضور پتاسیم کربنات به عنوان باز، به دست آمده‌اند.

در قسمت دوم کار نیز به سنتز مشتقات جدید فلزی و بدون فلز فتالوسیانین‌های حاوی چهار واحد بیس (ایندولیل) متان پرداخته شده است. فتالوسیانین‌های فلزی از واکنش مشتقات فتالونیتریل با نمک‌های فلزی  $[NiCl_2, CoCl_2]$  و  $Zn(CH_3COO)_2$  و در شرایطی چون حضور کاتالیزگر بازی DBU و انجام واکنش در حلال دی متیل آمینو اتانول به دست آمده‌اند. مشتق فتالوسیانین بدون فلز سنتز شده نیز در شرایطی مشابه آنچه در مورد فتالوسیانین‌های فلزدار گفته شد، حاصل شده است.

## جدول نمادها

| ردیف | نماد                | نام                                       |
|------|---------------------|---|
| ۱    | FT- IR              | طیف مادون قرمز                            |
| ۲    | <sup>1</sup> H-NMR  | طیف رزونانس مغناطیس هسته پروتون           |
| ۳    | <sup>13</sup> C-NMR | طیف رزونانس مغناطیس هسته کربن             |
| ۴    | TLC                 | کروماتوگرافی لایه نازک                    |
| ۵    | CHN                 | آنالیز عنصری (درصد کربن، هیدروژن،.....)   |
| ۶    | DMSO                | دی متیل سولفواکساید                       |
| ۷    | DMAE                | N,N دی متیل آمینو اتانول                  |
| ۸    | DBU                 | ۸،۱- دی آزا بای سیکلو دک - ۷- ان          |
| ۹    | DMF                 | دی متیل فرمامید                           |
| ۱۰   | MALDI               | یونیزاسیون لیزری به کمک ماتریکس           |
| ۱۱   | TBAF                | تترا بوتیل آمونیوم فلوراید                |
| ۱۲   | CTAB                | ستیل تری متیل آمونیوم برماید              |
| ۱۳   | [bmlm]OH            | ۱-بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم<br>هیدروکسید |
| ۱۴   | HDMBAB              | هگزا دسیل دی متیل بنزیل آمونیوم<br>برماید |
| ۱۵   | BTBAC               | بنزیل تری بوتیل آمونیوم کلراید            |
| ۱۶   | -OAC                | استات                                     |
| ۱۷   | Pc                  | فتالوسیانین                               |
| ۱۸   | $\nu_{max}$         | عدد موجی ماکزیمم                          |
| ۱۹   | N <sub>2</sub>      | اتمسفیر نیتروژن                           |

فهرست مطالب

| عنوان            | صفحه     |
|------------------|----------|
| چکیده.....       | I.....   |
| جدول نمادها..... | II.....  |
| فهرست.....       | III..... |

فصل اول

بخش اول: مقدمه

|  |        |
|--|--------|
| ۱-۱-۱- واکنش‌های چندجزئی.....  | ۲..... |
| ۱-۱-۲- مالونونیتریل.....   | ۳..... |
| ۱-۱-۳- واکنش‌های چندجزئی حاوی مالونونیتریل.....  | ۳..... |
| ۱-۱-۳-۱- واکنش‌های سه‌جزئی با استفاده از مالونونیتریل و آلدهید در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف به عنوان جزء سوم واکنش.....                           | ۴..... |
| ۱-۱-۳-۱-۱- واکنش سه‌جزئی مالونونیتریل، آلدهید و ترکیبات دارای گروه هیدروکسی یا گروه آمینو در موقعیت آلفای کربن اسیدی به عنوان جزء سوم واکنش..... | ۵..... |
| ۱-۱-۳-۱-۱-۱- واکنش مالونونیتریل، آلدهید آروماتیک و دیمدون برای تولید ترکیبات حاوی قطعه ۲- آمینو- $4H$ - پیران.....                               | ۵..... |
| ۱-۱-۳-۱-۱-۲- واکنش مالونونیتریل، بنزالدهید و $N,N$ - باربیتوریک‌اسید به منظور سنتز پیرانو[۲,۳-d] پیریمیدین.....                                  | ۶..... |
| ۱-۱-۳-۱-۱-۳-۱-۱- واکنش مالونونیتریل، آلدهید و ۴- هیدروکسی‌کومارین به منظور سنتز مشتقات پیرانوکرومن‌ها.....                                       | ۶..... |

- ۱-۱-۳-۱-۱-۴- واکنش سه جزئی مالونونیتریل، آلدهید آروماتیک و ۱،۳- دی متیل ۶- آمینو اوراسیل به منظور سنتز پیریدو [۲،۳-d] پیریمیدین..... ۷
- ۱-۱-۳-۱-۱-۵- واکنش سه جزئی مالونونیتریل، آلدهید آروماتیک و ۱،۶- دی متیل پیریدین ۲-(۱H)- اون برای تولید پیرانو [۳،۴-b] پیران..... ۷
- ۱-۱-۳-۲- واکنش سه جزئی مالونونیتریل، آلدهید آروماتیک و آمیدین هیدروکلراید به منظور سنتز ۴- آمینو ۵- پیریمیدین کربونیتریل..... ۸
- ۱-۱-۳-۳- واکنش های سه جزئی با استفاده از مالونونیتریل و کتون در حضور نوکلئوفیل های مختلف به عنوان جزء سوم واکنش ..... ۹
- ۱-۱-۳-۳-۱- واکنش سه جزئی مالونونیتریل، آیزاتین و ۴- هیدروکسی کومارین برای سنتز اسپایرو ۴H- پیران ..... ۹
- ۱-۱-۳-۳-۲- واکنش سه جزئی مالونونیتریل، پی پریدین-۴- اون و ۴- هیدروکسی کینولین به منظور سنتز اسپایرو [پی پریدین ۴- و ۴'- پیرانو [۳،۲-c] کینولین]-۳'- کربونیتریل..... ۱۰
- ۱-۱-۴-۱- واکنش های شبه چهار جزئی با حضور دو جزء مالونونیتریل..... ۱۱
- ۱-۱-۴-۱- سنتز پیریدین های پر استخلاف تحت واکنش های شبه چهار جزئی و با استفاده از آلدهید ، دو جزء مالونونیتریل و حضور تیول به عنوان جزء چهارم واکنش..... ۱۱
- ۱-۱-۴-۲- سنتز پیریدین های پر استخلاف تحت واکنش های شبه چهار جزئی و با استفاده از آلدهید، دو جزء مالونونیتریل و حضور آمین به عنوان جزء چهارم واکنش..... ۱۵
- ۱-۱-۵- خصوصیات و کاربردهای پیریدین های پر استخلاف..... ۱۶

## فصل اول

### بخش دوم : عملیات تجربی

|    |   |
|----|---|
| ۱۸ | ..... مقدمه ۱-۲-۱   |
| ۱۹ | ..... مواد مصرفی ۲-۲-۱  |
| ۱۹ | ..... تجهیزات استفاده شده. ۳-۲-۱  |
| ۲۰ | ..... سنتز ترکیبات ۴a-j و ۴k-l ۴-۲-۱  |
| ۲۰ | ..... ۱-۴-۲-۱ - روش سنتز مونو-۲- آمینو- ۵,۳- دی کربونیتریل-۶- آلکوکسی پیریدین ۴a-j..... |
| ۲۱ | ..... ۲-۴-۲-۱ - روش سنتز بیس- ۲- آمینو- ۵,۳- دی کربونیتریل-۶- آلکوکسی پیریدین ۴k-l ..:  |
| ۲۱ | ..... ۵-۲-۱ - داده‌های طیفی محصولات   |

## فصل اول

### بخش سوم: بحث و نتیجه گیری

|    |  |
|----|--|
| ۲۹ | ..... ۱-۳-۱ - بهینه سازی شرایط واکنش‌ها                  |
| ۲۹ | ..... ۱-۱-۳-۱ - انتخاب باز مناسب و بهینه سازی زمان واکنش |
| ۳۱ | ..... ۲-۱-۳-۱ - بهینه‌سازی حلال واکنش                    |
| ۳۱ | ..... ۳-۳-۱ - بهینه سازی دمایی و سایر شرایط واکنش        |
| ۳۵ | ..... ۲-۳-۱ - تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی                |
| ۳۵ | ..... ۱-۲-۳-۱ - تفسیر طیف‌های ترکیب 4a                   |
| ۳۶ | ..... ۲-۲-۳-۱ - تفسیر طیف‌های ترکیب 4e                   |
| ۳۸ | ..... ۳-۲-۳-۱ - تفسیر طیف‌های ترکیب 4i                   |
| ۳۹ | ..... ۴-۲-۳-۱ - تفسیر طیف‌های ترکیب 4k                   |
| ۴۰ | ..... ۳-۳-۱ - مکانیسم واکنش                              |
| ۴۱ | ..... ۴-۳-۱ - نتیجه گیری                                 |



فصل دوم

بخش اول: مقدمه

۲-۱-۱- معرفت فتالوسیانین‌ها ..... ۴۳

۲-۱-۲- تاریخچه کشف فتالوسیانین‌ها ..... ۴۴

۲-۱-۳- سنتز فتالوسیانین‌های فلزی و فتالوسیانین‌های عاری از فلز ..... ۴۵

الف- استفاده از ارتو فتالونیتریل ..... ۴۵

ب- استفاده از فتالیک انیدرید ..... ۴۶

ج- استفاده از ۲-سیانو بنزآمید ..... ۴۶

۲-۱-۴- اهمیت و کاربردهای فتالوسیانین‌ها ..... ۴۶

۲-۱-۴-۱- کاربرد فتالوسیانین‌ها به عنوان رنگ‌های لیزری ..... ۴۷

۲-۱-۴-۲- کاربرد فتالوسیانین‌ها در درمان فتودینامیکی ..... ۴۸

۲-۱-۴-۳- کاربرد فتالوسیانین در حسگرها ..... ۴۹

۲-۱-۴-۴- کاربرد فتالوسیانین به عنوان کریستال‌های مایع ..... ۵۰

۲-۱-۵- محدودیت‌های کاربرد فتالوسیانین‌ها ..... ۵۰

۲-۱-۶- اثر استخلاف در حلالیت فتالوسیانین‌های فلزدار ..... ۵۱

۲-۱-۶-۱- مثال‌هایی از فتالوسیانین‌های دارای استخلاف محلول در آب ..... ۵۲

۲-۱-۶-۲- مثال‌هایی از فتالوسیانین‌های دارای استخلاف محلول در حلال‌های آلی ..... ۵۴

۲-۱-۷- روش‌های شناسایی فتالوسیانین‌ها ..... ۵۵

۲-۱-۷-۱- خواص UV-Vis ترکیبات ..... ۵۶

۲-۱-۷-۲- پایداری حرارتی ترکیبات فتالوسیانین ..... ۵۷

۲-۱-۸- ایندول و مشتقات آن ..... ۵۷

۵۸ ..... ۱-۸-۱-۲ - خواص بیس (ایندولیل) متان ها

۵۹ ..... ۲-۸-۱-۲ - سنتز بیس (ایندولیل) متان ها

## فصل دوم

### بخش دوم: عملیات تجربی

۶۳ ..... ۱-۲-۲ - مقدمه

۶۴ ..... ۲-۲-۲ - مواد مصرفی

۶۴ ..... ۳-۲-۲ - تجهیزات استفاده شده

۶۵ ..... ۴-۲-۲ - سنتز مواد اولیه

۶۵ ..... ۱-۴-۲-۲ - سنتز ترکیب ۴ - (۴- فرمیل فنوکسی) فتالونیتریل (۳)

۶۶ ..... ۲-۴-۲-۲ - سنتز ترکیبات (5a-b)

۵-۲-۲ - سنتز ترکیبات فتالوسیانین عاری از فلز و فلزدار حاوی استخلاف بیس (ایندولیل) متان

۶۷ ..... ۶-۱۲

۶۸ ..... ۱-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین عاری از فلز (6)

۶۹ ..... ۲-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین روی (II) (7)

۶۹ ..... ۳-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین نیکل (II) (8)

۶۹ ..... ۴-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین کبالت (II) (9)

۷۰ ..... ۵-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین روی (II) (10)

۷۰ ..... ۶-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین نیکل (II) (11)

۷۱ ..... ۷-۵-۲-۲ - سنتز فتالوسیانین کبالت (II) (12)

۷۱ ..... ۶-۲-۲ - داده‌های طیفی محصولات 3 ، 5a-b و 6-12

۷۷-۲-۲-۷- خصوصیات فیزیکی محصولات.....

## فصل دوم

### بخش سوم: بحث و نتیجه گیری

۷۹-۳-۱- بررسی روند سنتز مشتقات فتالوسیانین و جستجوی شرایط بهتر.....

۸۰-۳-۲- روش خشک کردن پتاسیم کربنات و نمک‌های فلزی استفاده شده.....

۸۱-۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی.....

۸۱-۳-۳-۱- تفسیر طیف ترکیب (3).....

۸۲-۳-۳-۲- تفسیر طیف‌های ترکیب (5b).....

۸۳-۳-۳-۳- تفسیر طیف‌های ترکیب (6).....

۸۴-۳-۳-۴- تفسیر طیف‌های ترکیب (8).....

۸۵-۳-۳-۵- تفسیر طیف‌های ترکیب (11).....

۸۶-۳-۴- طیف جذبی UV-Vis ترکیبات (6-12).....

۸۶-۳-۴-۱- طیف جذبی UV-Vis ترکیب (6).....

۸۷-۳-۴-۲- طیف جذبی UV-Vis ترکیبات (7-9).....

۸۸-۳-۴-۳- طیف جذبی UV-Vis ترکیبات (10-12).....

۹۰-۳-۴-۴- طیف جذبی UV-Vis لیگاندهای (5a-b).....

۹۱-۳-۴-۵- اثر تجمع پذیری روی طیف جذبی فتالوسیانین‌ها.....

۹۵-۳-۵- خواص حرارتی ترکیبات (6-12).....

۱۰۰-۳-۶- بررسی مکانیسم واکنش.....

۱۰۱ ..... نتیجه‌گیری ۷-۳-۲

فصل سوم: طیف‌ها

۱۰۳ ..... شکل ۱-۳: طیف FT-IR ترکیب (4a)

۱۰۴ ..... شکل ۲-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4a)

۱۰۵ ..... شکل ۳-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4a) (باز شده ناحیه آروماتیک)

۱۰۶ ..... شکل ۴-۳: طیف FT-IR ترکیب (4b)

۱۰۷ ..... شکل ۵-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4b)

۱۰۸ ..... شکل ۶-۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4b)

۱۰۹ ..... شکل ۷-۳: طیف FT-IR ترکیب (4c)

۱۱۰ ..... شکل ۸-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4c)

۱۱۱ ..... شکل ۹-۳: طیف FT-IR ترکیب (4d)

۱۱۲ ..... شکل ۱۰-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4d)

۱۱۳ ..... شکل ۱۱-۳: طیف FT-IR ترکیب (4e)

۱۱۴ ..... شکل ۱۲-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4e)

۱۱۵ ..... شکل ۱۳-۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4e)

۱۱۶ ..... شکل ۱۴-۳: طیف FT-IR ترکیب (4f)

۱۱۷ ..... شکل ۱۵-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4f)

۱۱۸ ..... شکل ۱۶-۳: طیف FT-IR ترکیب (4g)

۱۱۹ ..... شکل ۱۷-۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (4g)

|     |  |
|-----|--|
| ۱۲۰ | شکل ۳-۱۸: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (4g)                       |
| ۱۲۱ | شکل ۳-۱۹: طیف FT- IR ترکیب (4h)                                    |
| ۱۲۲ | شکل ۳-۲۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (4h)                          |
| ۱۲۳ | شکل ۳-۲۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (4h) (باز شده ناحیه آروماتیک) |
| ۱۲۴ | شکل ۳-۲۲: طیف FT- IR ترکیب (4i)                                    |
| ۱۲۵ | شکل ۳-۲۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (4i)                          |
| ۱۲۶ | شکل ۳-۲۴: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (4i)                       |
| ۱۲۷ | شکل ۳-۲۵: طیف FT- IR ترکیب (4j)                                    |
| ۱۲۸ | شکل ۳-۲۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (4j)                          |
| ۱۲۹ | شکل ۳-۲۷: طیف FT- IR ترکیب (4k)                                    |
| ۱۳۰ | شکل ۳-۲۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (4k)                          |
| ۱۳۱ | شکل ۳-۲۹: طیف FT- IR ترکیب (4l)                                    |
| ۱۳۲ | شکل ۳-۳۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (4l)                          |
| ۱۳۳ | شکل ۳-۳۱: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (4l)                       |
| ۱۳۴ | شکل ۳-۳۲: طیف FT- IR ترکیب (3)                                     |
| ۱۳۵ | شکل ۳-۳۳: طیف FT- IR ترکیب (5a)                                    |
| ۱۳۶ | شکل ۳-۳۴: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (5a)                          |
| ۱۳۷ | شکل ۳-۳۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (5a) (باز شده ناحیه آروماتیک) |
| ۱۳۸ | شکل ۳-۳۶: طیف FT- IR ترکیب (5b)                                    |
| ۱۳۹ | شکل ۳-۳۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (5b)                          |

- شکل ۳-۳۸: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (5b) (باز شده ناحیه آروماتیک) ..... ۱۴۰
- شکل ۳-۳۹: طیف FT- IR ترکیب (6) ..... ۱۴۱
- شکل ۳-۴۰: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (6) ..... ۱۴۲
- شکل ۳-۴۱: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (6) ..... ۱۴۳
- شکل ۳-۴۲: طیف FT- IR ترکیب (7) ..... ۱۴۴
- شکل ۳-۴۳: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (7) ..... ۱۴۵
- شکل ۳-۴۴: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (7) ..... ۱۴۶
- شکل ۳-۴۵: طیف FT- IR ترکیب (8) ..... ۱۴۷
- شکل ۳-۴۶: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (8) ..... ۱۴۸
- شکل ۳-۴۷: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (8) ..... ۱۴۹
- شکل ۳-۴۸: طیف FT- IR ترکیب (9) ..... ۱۵۰
- شکل ۳-۴۹: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (9) ..... ۱۵۱
- شکل ۳-۵۰: طیف FT- IR ترکیب (10) ..... ۱۵۲
- شکل ۳-۵۱: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (10) ..... ۱۵۳
- شکل ۳-۵۲: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (10) ..... ۱۵۴
- شکل ۳-۵۳: طیف FT- IR ترکیب (11) ..... ۱۵۵
- شکل ۳-۵۴: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (11) ..... ۱۵۶
- شکل ۳-۵۵: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (11) ..... ۱۵۷
- شکل ۳-۵۶: طیف FT- IR ترکیب (12) ..... ۱۵۸
- شکل ۳-۵۷: منحنی ترموگرام TGA ترکیب (12) ..... ۱۵۹

منابع ..... ۱۶۱

فهرست جداول

جدول (۱-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4a) ..... ۲۲

جدول (۲-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4b) ..... ۲۲

جدول (۳-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4c) ..... ۲۳

جدول (۴-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4d) ..... ۲۳

جدول (۵-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4e) ..... ۲۴

جدول (۶-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4f) ..... ۲۴

جدول (۷-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4g) ..... ۲۵

جدول (۸-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4h) ..... ۲۵

جدول (۹-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4i) ..... ۲۶

جدول (۱۰-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4j) ..... ۲۶

جدول (۱۱-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و CHN ترکیب (4k) ..... ۲۷

جدول (۱۲-۱): داده‌های FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (4l) ..... ۲۷

جدول (۱۳-۱): بهینه سازی مقدار باز مصرفی در زمان مناسب برای کامل شدن واکنش جهت سنتز مشتق مونو ۲- آمینو- ۵،۳- دی کربونیتریل-۶- آلكوكسى پیریدین ..... ۳۰

جدول (۱۴-۱): بهینه سازی حلال واکنش جهت سنتز مشتقات مونو ۲- آمینو- ۵،۳- دی کربونیتریل-۶- آلكوكسى پیریدین ..... ۳۱

جدول (۱۵-۱): بهینه سازی شرایط دمایی سنتز مشتقات مونو و بیس ۲- آمینو- ۵،۳- دی کربونیتریل-۶- آلكوكسى پیریدین ..... ۳۲

|  |    |
|--|----|
| جدول (۱-۱۶): سنتز مشتقات مونو و بیس ۲- آمینو-۵،۳- دی کربونیتریل-۶- آلوکسی پیریدین..... | ۳۳ |
| جدول (۲-۱): داده‌های FT-IR ترکیب (3)   | ۷۲ |
| جدول (۲-۲): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (5a)                               | ۷۲ |
| جدول (۲-۳): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (5b)                               | ۷۳ |
| جدول (۲-۴): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (6)                                | ۷۳ |
| جدول (۲-۵): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (7)                                | ۷۴ |
| جدول (۲-۶): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (8)                                | ۷۴ |
| جدول (۲-۷): داده‌های FT-IR ترکیب (9)   | ۷۵ |
| جدول (۲-۸): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (10)                               | ۷۵ |
| جدول (۲-۹): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (11)                               | ۷۶ |
| جدول (۲-۱۰): داده‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (12)                              | ۷۶ |
| جدول (۲-۱۱): خصوصیات فیزیکی محصولات 3 و 5a-b   | ۷۷ |
| جدول (۲-۱۲): خصوصیات فیزیکی محصولات 6-12   | ۷۷ |
| جدول (۲-۱۳): نتایج مربوط به طیف جذبی UV-Vis ترکیبات 6-12 در حلال DMF.....              | ۸۹ |
| جدول (۲-۱۴): نتایج مربوط به طیف جذبی UV-Vis ترکیبات 6-12 در حلال DMSO.....             | ۹۵ |
| جدول (۲-۱۵): نتایج مربوط به آنالیز حرارتی فتالوسیانین‌های 6-12.....                    | ۹۸ |



فصل اول

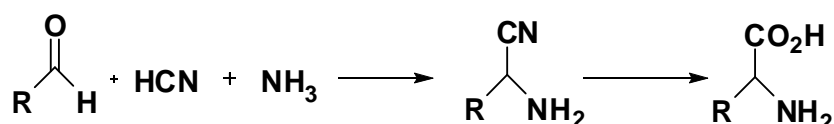
بخش اول

(مقدمه)

۱-۱-۱ واکنش‌های چندجزئی<sup>۱</sup>:

توسعه روش‌های ساده سنتزی به منظور استفاده گسترده از ترکیبات آلی، یکی از مهم‌ترین اهداف در شیمی آلی بوده و هست و واکنش‌های چندجزئی از جمله ابزار قدرتمند برای نیل به این هدف می‌باشند [۱].

واکنش‌های چندجزئی واکنش‌هایی هستند که در آنها سه جزء یا بیشتر در یک ظرف<sup>۲</sup>، واکنش می‌دهند و تولید محصولی می‌کنند که نشانگر همه مواد ترکیب شونده است. به عبارتی در اکثر موارد تمامی اتم‌های کربن موجود در واکنشگرهای اولیه در محصول ظاهر می‌شوند [۲]. واکنش‌های چند جزئی برای نخستین بار توسط استرکر<sup>۳</sup> در سال ۱۸۵۰ میلادی کشف شد. وی این کار را از طریق اختلاط آلدهید، هیدروژن سیانید و آمونیاک در یک ظرف برای تولید  $\alpha$ -آمینو اسید انجام داد.  $\alpha$ -آمینونیتریل تولید شده طی این واکنش چندجزئی، در مرحله بعدی طی هیدرولیز، آمینو اسید مورد نظر را ایجاد می‌کند طرح (۱-۱) [۳].



طرح (۱-۱)

از جمله ویژگی‌های مناسب واکنش‌های چندجزئی می‌توان به سنتز مولکول‌ها و ساختارهای پیچیده و مفید به صورت سریع، کارآمد، مؤثر و بدون نیاز به جداسازی هرگونه حدواسطی اشاره کرد.

چنین واکنش‌هایی با کاهش دادن تعداد مراحل سنتزی نسبت به روش‌های خطی و پشت سر هم باعث کاهش هدر رفت فراورده‌ها و تولیدات می‌شوند، از این رو هم از نظر اقتصادی به

<sup>1</sup>. Multi-component reactions

<sup>2</sup>. One-pot

<sup>3</sup>. Strecker

صرفه‌اند و هم مانع اتلاف وقت می‌گردند، ضمن اینکه عملکرد ساده این واکنش‌ها از دیگر مزایای آنها به شمار می‌آید، چرا که این واکنش‌ها اغلب تحت شرایط ملایم رخ می‌دهند. بنابر آنچه که گفته شد و با توجه به امتیازات قابل ملاحظه این واکنش‌ها اعم از سرعت و توان بالا، سادگی و تمیز بودن شرایط کار، کاهش بار آلودگی در راستای فرایندهای دوستدار محیط زیست و تنوع ساختاری بی‌نظیر محصولات، انتظار می‌رود مطالعه در باب بسط چنین واکنش‌هایی و طراحی انواع جدید و بهینه آن بیش از پیش انجام شود [۱۳-۴].

در سال‌های اخیر واکنش‌های چندجزئی که حداقل یک جزء آن را مالونونیتریل<sup>۱</sup> تشکیل می‌دهند بسیار گسترش یافته‌اند.

#### ۱-۱-۲- مالونونیتریل:

مالونونیتریل یک ترکیب ساده اما فوق العاده استثنایی است چرا که فعالیت‌های بی نظیری را از طریق گروه‌های سیانوی الکترون کشنده که گروه متیلن را فعال می‌کنند از خود نشان می‌دهند، به عبارتی داشتن دو عامل الکتروفیلی (گروه‌های سیانو) و یک عامل نوکلئوفیلی (گروه متیلن) در این ترکیب از ویژگی‌های منحصر به فرد آن محسوب می‌شود [۱۴].

گروه متیلن و یک یا هر دو گروه سیانوی موجود در مالونونیتریل می‌توانند در واکنش‌های تراکمی شرکت کنند و محصولات افزایشی متنوع و ترکیبات هتروسیکلی گوناگونی را تولید کنند [۱۵-۱۶].

#### ۱-۱-۳- واکنش‌های چندجزئی حاوی مالونونیتریل:

یک دسته از معمول‌ترین واکنش‌های چندجزئی حاوی مالونونیتریل واکنش‌هایی هستند که آلدهید یا کتون یک جزء واکنش را تشکیل می‌دهند. این واکنش‌ها اغلب سه‌جزئی یا چهارجزئی هستند.

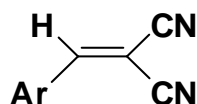
<sup>۱</sup>. Malononitrile

در واکنش‌های سه‌جزئی از این قبیل، ضمن در اختیار داشتن مالونونیتریل (که گاهی به جای آن مشتق استری آن، اتیل‌سیانوآستات و یا متیل‌سیانوآستات به کار می‌رود) و با انتخاب مشتقات مختلف آلدهیدی یا کتونی و به کار بردن جزء سوم مناسب و فراهم کردن شرایط مطلوب، می‌توان واکنش‌های سه‌جزئی بی‌شماری را طراحی کرد. در این مقوله به برخی از واکنش‌های چندجزئی حاوی مالونونیتریل اشاره می‌شود:

### ۱-۳-۱-۱ واکنش‌های سه‌جزئی با استفاده از مالونونیتریل و آلدهید در حضور

نوکلئوفیل‌های مختلف به عنوان جزء سوم واکنش:

شکل و اساس کلی این واکنش‌ها به این صورت است که ابتدا مالونونیتریل و آلدهید به عنوان دو جزء پایه واکنش تحت تراکم کنوونانگل<sup>۱</sup> قرار گرفته و تولید حد واسط آریلیدن مالونونیتریل<sup>۲</sup> (در صورت استفاده از آلدهید آروماتیک) می‌کنند. این حد واسط در زیر نشان داده شده است..



سپس جزء سوم در مرحله بعد طی افزایش نوکلئوفیلی به این حدواسط اضافه می‌گردد که در نهایت با بسته شدن حلقه در اکثر موارد و ایزومریزاسیون احتمالی، تولید هتروسیکل‌های متنوعی را خواهیم داشت. البته همان‌طور که در ابتدای بحث گفته شد تمامی این مراحل در یک ظرف رخ می‌دهد و نیاز به جدا کردن حدواسط و انجام مراحل جداگانه نیست.

یک گروه از رایج‌ترین واکنش‌های سه‌جزئی که در آنها مالونونیتریل و آلدهید یا کتون دو جزء ثابت واکنش می‌باشند، واکنش‌هایی هستند که جزء نوکلئوفیلی سوم شامل ترکیباتی است که

<sup>۱</sup> . Knoevenagel condensation

<sup>۲</sup> . Arylidene malononitrile