

۸۷/۱۱/۰۷۹۰

۸۷/۱۱/۹

نام خداوند جان آفرین کشمکش در زبان ایران

۱۰۲۹۶۳



دانشگاه شهید بهشتی

دانشگاه علوم پایه

۱۳۹۰/۱/۱۸

عنوان:

بررسی و اکتشاف استراتژی انتشار و ناشیانه با XH-ایدز در مجاورت
تری فیل فضی و معاشری پرکیبات منتشر شده با انتقال از روشای نیمه بجزئی

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد سینمای آنلاین

۱۳۹۰/۱/۲۰

استاد راهنمای: دکتر ربابه بخارف

استاد مشاور: دکتر سکینه اصغری فرانجلی

نگارش: اعظم هدایتزاد

۱۳۹۰/۱/۲۰

ششم به پدرم

که بواسم از پایداریش معاگرفت
پنجم به پدرم

و ما درم

که وجودم از محسر بکراش رویدن گرفت

و برادرم

که کلامم از فروع نگاهش جان گرفت.

وْنَهْدِيْم بْهْ تْو

که سر زین برگ نهدیم

آبی ترین قطره باران

و مارک ترین خطبه بودن.

خداوند اتو را سکرم که مرا تو فتنی بخشیدی تا این حجم را شروع و با موتفیت و سر بلندی
بپیان رسنم.

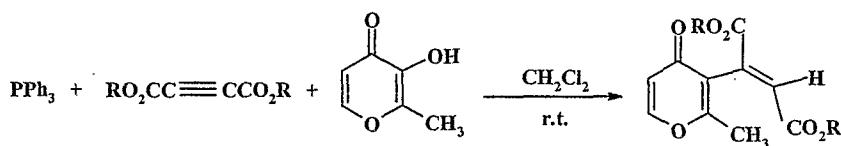
از استاد راهنمای عزیزم خانم دکتر بهارفر که صبورانه مرا از تجارت گرانهاشان
بره مند ساخته و در بهتر رساندن این پژوهه زحمات بسیاری تحمل شده صمیمانه پاسگزاری
می کنم.

از استاد مشاورم خانم دکتر اصغری نیرنگال پیشگو و قدردانی را دارم.

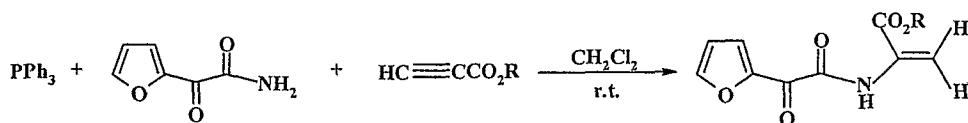
از دوستان بسیار خوبم که در مراحل انجام این پیان نامه یار کرسان من بودند پاسگزارم.

چکیده

در فصل اول، روشی ساده و یک مرحله‌ای برای سنتز اولفین‌های پر استخلاف و کم الکترون از طریق حدواسطه‌های سیکلوبوتانی با استفاده از واکنش ۲-متیل-۳-هیدروکسی-۴-H-پیران-۴-اون (مالتول) با استرهای استیلنی در مجاورت تریفنیل فسفین ارائه می‌شود.



در فصل دوم، روشی یک مرحله‌ای برای سنتز آکریلات‌های با استخلاف α با استفاده از α -اسید-۲-فوران استامید به عنوان یک NH-اسید و آکریل پروپیولات در مجاورت تریفنیل فسفین در دمای اتاق ارائه شده است. این واکنشها آکریلات‌های با استخلاف α را با راندمان بالا تولید می‌کنند.



در فصل سوم، پایداری ترکیبات با بهره گرفتن از روش‌های محاسباتی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

فهرست مطالب

عنوان

شماره صفحه

- فصل اول: ستز جهت گزین و شیمی گزین اولفین های پایدار و پراستحالف با استفاده از واکنش استرهای استیلنی متقارن با مالتول در مجاورت تری فنیل فسفین.
- ۱ بخش اول: تشکیل حلقه های سیکلو بوتنی با استفاده از واکنش ویتیگ
- ۲ ۳-۱- واکنش ویتیگ
- ۴ ۲-۱- واکنش ویتیگ درون مولکولی
- ۵ ۳-۱- ستز سیکلو بوتن ها
- ۶ ۱-۳-۱- ستز مشتقات سیکلو بوتن از طریق واکنش اتیل-۴، ۲-۴- آریل-۴- دی اکسو بوتانوات با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD)
- ۷ ۱-۲-۳- ستز حلقه سیکلو بوتنی از طریق واکنش اتیل-۳، ۱، ۲-۳- دی هیدرو کوینولین-۲-ایلیدن)-پیرووات با استرهای استیلنی متقارن
- ۸ ۱-۳-۳- ستز مشتقات سیکلو بوتنی از طریق واکنش اتیل-۲، ۴- دی اکسو- پتانوات با استرهای استیلنی متقارن
- ۹ ۱-۳-۴- ستز مشتقات اسپیرو سیکلو بوتنی از طریق واکنش اتیل- اکسو- (۲- اکسو آلکیل)- اتانوات با استرهای استیلنی
- ۱۰ بخش دوم: ستز جهت گزین و شیمی گزین اولفین های پایدار و پراستحالف با استفاده از واکنش مالتول با نمک های فسفونیم
- ۱۱ ۱-۴- مالتول در طبیعت
- ۱۲ ۱-۵- خواص عمومی مالتول
- ۱۳ ۱-۶- ستز مالتول
- ۱۴ ۱-۷-۱- ستز مالتول با استفاده از پیرومکونیک اسید
- ۱۵ ۱-۷-۲- ستز مالتول با استفاده از فورفوریل الکل

عنوان	شماره صفحه
۱-۶-۱- سنتز چند مرحله‌ای مالتول با استفاده از فورفوریل الكل	۱۴
۱-۶-۲- سنتز یک مرحله‌ای مالتول با استفاده از فورفوریل الكل	۱۴
۱-۶-۳- سنتز مالتول با استفاده از متیل -۲، ۳- ارتو- ایزوپروپیلیدن - α - L رامنو-	۱۵
پیرانوزید	
۱-۷- واکنش‌های مالتول	۱۶
۱-۷-۱- واکنش آکلیل دار شدن در گروه هیدروکسی	۱۶
۱-۷-۲- تهیه ۳-هیدروکسی و ۳-متوکسی -N-هتروآریل -۲-متیل -۴-پیریدون‌ها از مالتول [۲۲]	۱۷
۱-۷-۳- تهیه ۳- هیدروکسی و ۳- متوکسی - N- هتروآریل - ۲- متیل - ۴- پیریدون‌ها از مالتول	۱۷
۱-۷-۴- تهیه کمپکس‌های فلزی پیرون از مالتول	۱۷
۱-۷-۵- تهیه ۱- (۲- آمینو اتیل) - ۳- بنزوکسی - ۲- متیل پیریدین - ۴- (H-1) ان از مالتول	۱۸
بحث سوم: بحث تجربی	۱۹
۱-۸-۱- سنتز دی آکلیل (E)- ۲- (۴- اکسو - H-۴- پیران - ۳- ایل) - ۲- بوتن دی آلت با استفاده از مالتول	۲۰
۱-۹-۱- بررسی طیف‌های دی آکلیل (E)- ۲- (۴- اکسو - H-۴- پیران - ۳- ایل) - ۲- بوتن دی آلت	۲۳
۱-۱۰-۱- مواد و حلال‌های مورد استفاده	۲۸
۱-۱۱-۱- دستگاه‌ها و لوازم مورد استفاده	۲۸
۱-۱۲-۱- خشک کردن دی کلرو متان (حلال واکشن)	۲۹
۱-۱۳-۱- روش کار عمومی سنتز دی آکلیل (E)- ۲- (۴- اکسو - H-۴- پیران - ۳- ایل) - ۲- بوتن دی آلت	۲۹

۱۳-۱-۱- سترز دی متیل (E)-۲-(۴-اکسو-۴-H-پیران-۳-ایل)-۲- بوتن دی	آلت
۱۳-۱-۲- سترز دی اتیل (E)-۲-(۴-اکسو-۴-H-پیران-۳-ایل)-۲- بوتن دی	آلت
۱۳-۱-۳- سترز دی ترسیو (E)-۲-(۴-اکسو-۴-H-پیران-۳-ایل)-۲- بوتن دی	آلت
۱۳-۱-۴- سترز دی متیل (E)-۲-(۴-اکسو-۴-H-پیران-۳-ایل)-۲- بوتن دی	آلت

فصل دوم : سترز جهت گزین آکریلات های با استخلاف آلفا از طریق واکنش استرهای استیلنی نامتقارن با α -اکسو-۲- فوران استامید در مجاورت تری فنیل فسفین

۵۴	بخش اول: واکنش استرهای استیلنی (متقارن و نامتقارن) با هتروسیکل های نیتروژن دار
۵۵	۱-۱- مقدمه
۵۶	۱-۲- واکنش استرهای استیلنی (متقارن و نامتقارن) با هتروسیکل های نیتروژن دار
۵۷	۱-۲-۱- واکنش پیرول های با استخلاف روی نیتروژن یا بدون استخلاف، با استرهای استیلنی
۵۸	۱-۲-۲- واکنش پیرولیدین با استرهای استیلنی
۶۱	۱-۲-۴- واکنش تری آزول و مشتقات آن با استرهای استیلنی نامتقارن
۶۳	۱-۲-۵- واکنش ایندول با استرهای استیلنی
۶۴	۱-۲-۶- واکنش فتال ایمید با آکریل پروپیولات ها
۶۵	۱-۲-۷- واکنش بنزایمیدازول با استرهای استیلنی
۶۶	۱-۲-۸- واکنش بنزو تری آزول و کربازول با دی ترسیو-بوتیل استیلن

۷۷	پیش‌نامه: واکنش α -اکسو-۲-فوران استامید با استرهای استیلینی نامتقارن در مجاورت و عدم مجاورت تری فنیل فسفین
۷۸	۴-۳-۲-کتوآمیدها
۷۹	۴-۴-ستز α -کتوآمیدها
۷۹	۴-۴-۱-ستز α -کتوآمیدها از آریل استرها و آمینواستونیتریل‌ها
۷۹	۴-۴-۲-ستز α -کتوآمیدها از α -کتواسیدها و دی اکسوفلوئور
۷۰	۴-۴-۳-ستز α -کتوآمیدها با استفاده از تابش همزمان مایکروویو
۷۱	۴-۴-۴-ستز α -کتوآمیدها از α -کتواسترها
۷۱	۵-۲-واکنش‌های α -کتوآمیدها
۷۱	۵-۱-تهیه α -هیدروکسی آمیدها از α -کتوآمیدها
۷۲	۵-۲-تهیه α -هیدروکسی α -تری فلوئور و متیلات آمیدها از α -کتوآمیدها
۷۲	۶-۲-اکسو-۲-فوران استامید
۷۹	پیش‌نامه: پیش‌نامه تجربی
۷۷	۷-۲-بررسی واکنش α -اکسو-۲-فوران استامید با آلکیل پروپیولات‌ها در غیاب تری فنیل فسفین
۸۰	۸-۲-بررسی واکنش α -اکسو-۲-فوران استامید با آلکیل پروپیولات‌ها در مجاورت تری فنیل فسفین [ستز آلکیل-۲-۲-(۲-فوریل)-۲-اکسو استیل] آمینو آکریلات
۸۰	۹-۲-بحث و نتایج
۸۲	۹-۱-بررسی طیف‌های آلکیل-۲-۲-(۲-فوریل)-۲-اکسو استیل] آمینو آکریلات
۸۵	۱۰-۲-مواد و حلال‌های مورد استفاده
۸۵	۱۱-۲-خشک کردن دی کلرو متان (حلال واکنش)
۸۶	۱۲-۲-روش کار عمومی ستز آلکیل-۲-۲-(۲-فوریل)-۲-اکسو استیل] آمینو آکریلات

عنوان	شماره صفحه
۱۲-۲ - خشک کردن دی‌کلرو متان (حلال واکنش)	۸۶
۱۳-۲ - روش کار عمومی ستر آلکیل-۲-[۲-(فوریل)-۲-اکسو استیل] آمینو} آکریلات	۸۶
۱۳-۲ - ستر متیل-۲-[۲-(فوریل)-۲-اکسو استیل] آمینو} آکریلات (۹۳a)	۸۷
۱۳-۲ - ستر اتیل-۲-[۲-(فوریل)-۲-اکسو استیل] آمینو} آکریلات (۹۳b)	۸۸

فصل سوم: مطالعه پایداری مولکول‌های سنتزی با استفاده از روش‌های

	نیمه تجربی
۱۰۶	بخش اول: انواع روش‌های محاسباتی نیمه تجربی
۱۰۷	۱-۳ - مقدمه
۱۰۸	۲-۳ - روش‌های محاسباتی
۱۰۹	۳-۳ - روش محاسباتی ab initio
۱۱۰	۴-۳ - روشها و نرم‌افزارهای مهم ab initio
۱۱۱	۵-۳ - روش‌های نیمه تجربی مکانیک کوانتومی
۱۱۲	۱-۵-۳ - روش اوربیتال مولکولی هوکل
۱۱۳	۲-۵-۳ - روش پاریسرا-پار-پابل
۱۱۴	۳-۵-۳ - روش توسعه یافته هوکل
۱۱۵	۴-۵-۳ - روش صرفنظر کامل از همپوشانی جزئی
۱۱۶	۵-۵-۳ - روش INDO
۱۱۷	۶-۵-۳ - روش NDDO
۱۱۸	۷-۵-۳ - روش MINDO
۱۱۹	۸-۵-۳ - روش MNDO
۱۲۰	۹-۵-۳ - روش AM1

عنوان	شماره صفحه
۱۰-۳- روش PM3	۱۱۷
۶-۳- مقایسه روش‌های نیمه‌تجربی	۱۱۷
۷-۳- نرم‌افزارهای محاسباتی نیمه‌تجربی موجود	۱۱۹
بخش دوم: بخش تجربی	۱۲۱
۸-۳- تعیین گرمای تشکیل مولکولهای سنتزی و مقایسه آنها به وسیله روش‌های محاسباتی	۱۲۲
۸-۳- نتایج حاصل از محاسبات	۱۲۳
۹-۳- دستگاهها و نرم‌افزارهای مورد نیاز	۱۲۴
۱۰-۳- روندکلی محاسبات	۱۲۴
۱۱-۳- نتیجه‌گیری	۱۲۵
منابع و مراجع	۱۲۶

فهرست شماها

عنوان	شماره صفحه
شمای (۱-۱): اولین واکنش ویتیگ انجام شده توسط ویتیگ و گیسلر	۳
شمای (۲-۱): سنتز ویتامین A ₁ به روش ویتیگ	۵
شمای (۳-۱): تشکیل آلکن حلقوی توسط واکنش ویتیگ درون مولکولی	۵
شمای (۴-۱): سنتز مشتقات سیکلوبوتن به وسیله واکنش اتیل-۴،۲-آریل-۴-دیاکسو بوتانوات با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات	۷
شمای (۴-۵): سنتز حلقه سیکلوبوتنی از طریق واکنش اتیل-۳-۲،۱-دی هیدرو کوینولین-۲-ایلیدن)-پیرووات با استرهای استیلنی متقارن	۸
شمای (۶-۱): سنتز مشتقات سیکلوبوتنی از طریق واکنش اتیل-۴،۲-دیاکسو-پیتانوات با استرهای استیلنی متقارن	۹
شمای (۷-۱): سنتز مشتقات اسپیرو سیکلوبوتنی از طریق واکنش اتیل-اکسو-۲-اکسو آکیل)-اتانوات با استرهای استیلنی	۱۰
شمای (۸-۱): سنتز مالتول با استفاده از پیرومکونیک اسید	۱۳
شمای (۹-۱): سنتز چند مرحله‌ای مالتول با استفاده از فورفوریل الكل	۱۴
شمای (۱۰-۱): سنتز یک مرحله‌ای مالتول با استفاده از فورفوریل الكل	۱۵
شمای (۱۱-۱): سنتز مالتول با استفاده از متیل-۳،۲-ارتو-ایزوپروپیلیدن-۳-رامنو-پیرانوزید	۱۶
شمای (۱۲-۱): واکنش آکیل دار شدن در گروه هیدروکسی	۱۶
شمای (۱۳-۱): تهیه ۳-هیدروکسی-۳-متوكسی-N-هتروآریل-۲-متیل-۴-پیریدون‌ها از مالتول	۱۷
شمای (۱۴-۱): تهیه کمپکس‌های فلزی پیرون از مالتول	۱۷

عنوان

شماره صفحه

شمای (۱۵-۱): تهیه ۱- (۲- آمینو اتیل)- ۳- بنزوکسی- ۲- متیل پیریدین- ۴- (H-۱)	۱۸	ان از مالتول
شمای (۱۶-۱): ستر دی آlkيل (E)- ۲- (۴- اکسو)- ۴- H- پیران- ۳- ایل- ۲- بوتن	۲۰	دی آلت
شمای (۱۷-۱): مکانیسم ستر دی آlkيل (E)- ۲- (۴- اکسو)- ۴- H- پیران- ۳- ایل-	۲۱	- ۲- بوتن دی آلت
شمای (۱۸-۱): مکانیسم سترز مشتقات O- وینیل و فورانی حاصل از افزایش مالتول به	۲۳	نمکهای وینیل فسفونیم
شمای (۱-۲): واکنش پیرولهای استیلن با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD)	۵۷	
شمای (۲-۲): واکنش پیرولهای استیلن با اتیل پروپیولیت	۵۷	
شمای (۳-۲): واکنش پیروول با استرهای استیلنی نا متقارن	۵۷	
شمای (۴-۲): محصولات حاصل از واکنش پیرولیدین با استرهای استیلنی	۵۸	
شمای (۵-۲): واکنش ایمیدازول و پیرازول با استرهای استیلنی	۵۹	
شمای (۶-۲): واکنش ایمیدازول با فناسیل برمید و اتیل پروپیولات (ET)	۶۰	
شمای (۷-۲): واکنش ایمیدازول با پروپیولات‌ها در غیاب تری فنیل فسفین	۶۰	
شمای (۸-۲): واکنش ایمیدازول با پروپیولات‌ها در مجاورت تری فنیل فسفین	۶۱	
شمای (۹-۲): واکنش ایمیدازول با دی ترسیو- بوتیل استیلن دی کربوکسیلات	۶۱	
شمای (۱۰-۲): واکنش تری آزول با اتیل پروپیولات	۶۲	
شمای (۱۱-۲): واکنش ۴- فنیل تری آزول با اتیل پروپیولات	۶۲	
شمای (۱۲-۲): واکنش ۲، ۱، ۰۴- تری آزول با متیل پروپیولیت	۶۲	
شمای (۱۳-۲): واکنش ایندول با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD)	۶۳	
شمای (۱۴-۲): واکنش ایندول با پروپیولات‌ها در مجاورت تری فنیل فسفین	۶۴	

عنوانشماره صفحه

۶۴	شمای (۱۵-۲): واکنش فتال ایمید با آلکیل پروپیولات‌ها
۶۵	شمای (۱۶-۲): واکنش بنزایمیدازول با دی‌ترسیو-بوتیل استیلن دی‌کربوکسیلات
۶۶	شمای (۱۷-۲): واکنش بنزووتری‌آزول و کربازول با دی‌ترسیو-بوتیل استیلن دی‌کربوکسیلات
۶۹	شمای (۱۸-۲): سنتز α -کتوآمیدها از آریل استرها و آمینواستونیتریل‌ها
۷۰	شمای (۱۹-۲): سنتز α -کتوآمیدها از α -کتواسیدها و دی‌اکسوفلور
۷۰	شمای (۲۰-۲): سنتز α -کتوآمیدها با استفاده از تابش همزمان ماکروویو
۷۱	شمای (۲۱-۲): سنتز α -کتوآمیدها از α -کتواسترها
۷۱	شمای (۲۲-۲): تهییه α -هیدروکسی آمیدها از α -کتوآمیدها
۷۲	شمای (۲۳-۲): تهییه α -هیدروکسی- α -تری‌فلوئور و متیلات آمیدها از α -کتوآمیدها
۸۱	شمای (۲۴-۲): سنتز متیل-[۲-(۲-فوریل)-۲-اکسو استیل] [آمینو] آکریلات
۸۲	شمای (۲۵-۲): سنتز آلکیل-[۲-(۲-فوریل)-۲-اکسو استیل] [آمینو] آکریلات

فهرست اشکال

عنوان	شماره صفحه
شکل (۱-۱): طیف ^1H NMR ترکیب (۲۶a)	۳۴
شکل (۲-۱): طیف باز شده ^1H NMR ترکیب (۲۶a)	۳۵
شکل (۳-۱): طیف ^{13}C NMR ترکیب (۲۶a)	۳۶
شکل (۴-۱): طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب (۲۶a)	۳۷
شکل (۵-۱): طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب (۲۶a)	۳۸
شکل (۶-۱): طیف IR ترکیب (۲۶a)	۳۹
شکل (۷-۱): طیف ^1H NMR ترکیب (۲۶b)	۴۰
شکل (۸-۱): طیف باز شده ^1H NMR ترکیب (۲۶b)	۴۱
شکل (۹-۱): طیف باز شده ^1H NMR ترکیب (۲۶b)	۴۲
شکل (۱۰-۱): طیف باز شده ^1H NMR ترکیب (۲۶b)	۴۳
شکل (۱۱-۱): طیف ^{13}C NMR ترکیب (۲۶b)	۴۴
شکل (۱۲-۱): طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب (۲۶b)	۴۵
شکل (۱۳-۱): طیف IR ترکیب (۲۶b)	۴۶
شکل (۱۴-۱): طیف ^1H NMR ترکیب (۲۶c)	۴۷
شکل (۱۵-۱): طیف باز شده ^1H NMR ترکیب (۲۶c)	۴۸
شکل (۱۶-۱): طیف ^{13}C NMR ترکیب (۲۶c)	۴۹
شکل (۱۷-۱): طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب (۲۶c)	۵۰
شکل (۱۸-۱): طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب (۲۶c)	۵۱
شکل (۱۹-۱): طیف IR ترکیب (۲۶c)	۵۲
شکل (۲۰-۱): طیف Mass ترکیب (۲۶c)	۵۳
شکل (۲۱-۱): طیف ^1H NMR ترکیب (۹۱)	۷۴

عنوانشماره صفحه

٧٥	شكل (٢-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩١)
٧٦	شكل (٣-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩١)
٧	شكل (٤-٢): طيف ^{13}C NMR تركيب (٩١)
٧٨	شكل (٥-٢): طيف باز شده ^{13}C NMR تركيب (٩١)
٩٠	شكل (٦-٢): طيف ^1H NMR تركيب (٩٣a)
٩١	شكل (٧-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩٣a)
٩٢	شكل (٨-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩٣a)
٩٣	شكل (٩-٢): طيف ^{13}C NMR تركيب (٩٣a)
٩٤	شكل (١٠-٢): طيف باز شده ^{13}C NMR تركيب (٩٣a)
٩٥	شكل (١١-٢): طيف IR تركيب (٩٣a)
٩٦	شكل (١٢-٢): طيف Mass تركيب (٩٣a)
٩٧	شكل (١٣-٢): طيف ^1H NMR تركيب (٩٣b)
٩٨	شكل (١٤-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩٣b)
٩٩	شكل (١٥-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩٣b)
١٠٠	شكل (١٦-٢): طيف باز شده ^1H NMR تركيب (٩٣b)
١٠١	شكل (١٧-٢): طيف ^{13}C NMR تركيب (٩٣b)
١٠٢	شكل (١٨-٢): طيف باز شده ^{13}C NMR تركيب (٩٣b)
١٠٣	شكل (١٩-٢): طيف IR تركيب (٩٣b)
١٠٤	شكل (٢٠-٢): طيف Mass تركيب (٩٣b)

فهرست جداول

عنوان	شماره صفحه
(جدول ۱-۳): گرمای تشکیل مولکول‌های (۹۴a-c) و (۹۶a-c) با استفاده از نرم‌افزار MOPAC	۱۲۳
(جدول ۲-۳): گرمای تشکیل مولکول‌های ۹۱ و (۹۳a,b) با استفاده از نرم‌افزار MOPAC	۱۲۳

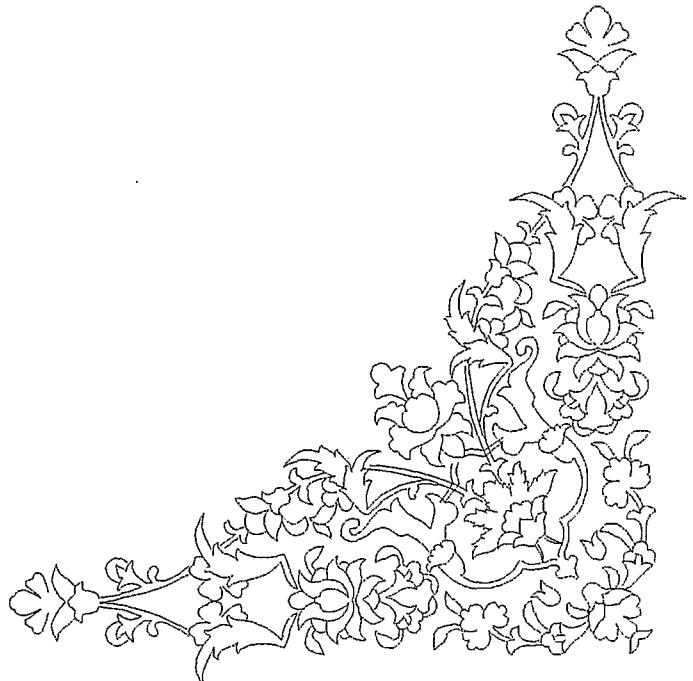


فصل اول

ستز جهت گزین و شیمی گزین اولفین های پایدار و

پراستخلاف با استفاده از واکنش استرهای استیلنی

متقارن با مالتول در مجاورت تری فنیل فسفین



بخش اول

تشکیل حلقه های سیکلوپوتنی با استفاده از واکنش ویتیگ