

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم پایه و کشاورزی
تهران مرکز

پایان نامه کارشناسی ارشد
رشته شیمی آلی
گروه شیمی

عنوان

سنتز تتراهیدرو بنزو [b]پیرانها با استفاده از حلال آب

سیما کیانفر

استاد راهنما

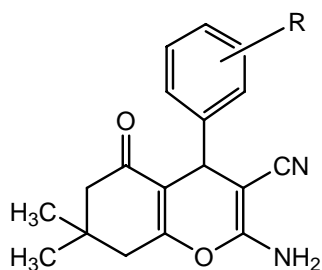
دکتر سیدحسین عبدی اسکوئی

استاد مشاور

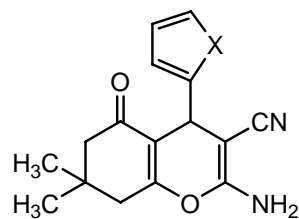
دکتر محمود پایه قدر

بهمن ۸۹

یک روش ساده ، موثرتک مرحله ای برای سنتز مشتقات گوناگون تتراهیدرو بنزو [b] پیران ، ازواکنش همزمان آلدهیدهای آروماتیک ، مالونیتریل و ۵،۵- دی متیل-۱،۳- سیکلوهگزادی ان با استفاده از کاتالیزور آلوم در حلال آب انجام ومحصولات مورد نظر سنتز شدند. ساختار کلیه محصولات تولید شده به روش های طیف سنجی FT- IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ تائیدشد.



R: H, 2-Cl, 4-Cl, 3-NO₂, 4-NO₂, 4-OCH₃, 4-OH, 4-N(CH₃)₂, 4-Br



X: O, S

فصل اول : بخش تئوری

- ۱-۱-۱- مقدمه..... ۱
- ۱-۱-۱-۱- هتروسیکل ها..... ۱
- ۱-۱-۲- کاربرد هتروسیکل ها..... ۳
- ۱-۱-۳- هتروسیکل های آروماتیک..... ۷
- ۱-۱-۴- هتروسیکل های غیر آروماتیک..... ۱۰
- ۲-۱- پیران..... ۱۰
- ۱-۲-۱- کاربرد پیران و مشتقات آن..... ۱۱
- ۲-۲-۱- واکنش های پیران و مشتقات آن..... ۱۳
- ۳-۱- تتراهیدرو بنزو پیران ها..... ۱۶
- ۱-۳-۱- سنتز ترکیبات ۴- هیدرو بنزو پیران ها..... ۱۸
- ۴-۱- کاتالیزور..... ۲۱
- ۱-۴-۱- دسته بندی کلی کاتالیزور ها..... ۲۱
- ۱-۱-۴-۱- کاتالیزور همگن..... ۲۱
- ۲-۱-۴-۱- کاتالیزور ناهمگن..... ۲۱
- ۳-۱-۴-۱- کاتالیزورهای آنزیمی..... ۲۲
- ۴-۱-۴-۱- اجزاء کاتالیزورها..... ۲۳

فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲- دستگاه ها و مواد لازم..... ۲۴
- ۱-۱-۲- دستگاه ها و لوازم آزمایشگاهی..... ۲۴
- ۲-۱-۲- مواد اولیه..... ۲۵
- ۲-۲- روش کلی آزمایش ها..... ۲۶
- ۳-۲- مشخصات محصولات سنتز شده..... ۲۶

- ۲-۳-۱- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل- ۴- فنیل - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۲۷
- ۲-۳-۲- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۳-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۲۸
- ۲-۳-۳- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۴-کلروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۲۹
- ۲-۳-۴- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (N,N-۴-دی متیل- فنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۰
- ۲-۳-۵- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (فوران - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۱
- ۲-۳-۶- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۴-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۲
- ۲-۳-۷- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۲-کلروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۳
- ۲-۳-۸- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۴- هیدروکسی فنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۴
- ۲-۳-۹- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (تیوفن - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۵
- ۲-۳-۱۰- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۴-متوکسی) فنیل - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۶
- ۲-۳-۱۱- سنتز ۲- آمینو- ۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل- ۴- (۴-برموفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۶,۷, ۸- تتراهیدرو بنزو پیران..... ۳۷
- فصل سوم: بخش بحث و نتیجه گیری**
- هدف..... ۳۸

- ۳۹.....۱- مکانیسم واکنش
- ۴۲.....۲-۳- مشخصات فیزیکی محصولات سنتز شده
- ۴۳.....۲(۱-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- فنیل - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۴۴.....۲(۲-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۳-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۴۵.....۲(۳-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-کلروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۴۶.....۲(۴-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (N,N-دی متیل-فنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۴۷.....۲(۵-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (فوران - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۴۸.....۲(۶-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۴۹.....۲(۷-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۲-کلروفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۵۰.....۲(۸-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-هیدروکسی فنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۵۱.....۲(۹-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (تیوفن - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۵۲.....۲(۱۰-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-متوکسی) فنیل - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران
- ۵۳.....۲(۱۱-۲-۳) آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-برموفنیل) - ۵- اکسو- ۵,۷,۶,۸- تتراهیدرو بنزو پیران

فصل چهارم: طیف ها

- طیف FT-IR - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- فنیل - ۵- اکسو-۸,۷,۶,۵ تتراهیدروبنزو پیران..... ۵۴
- طیف FT-IR - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (۳-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۵۵
- طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (۳-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۵۶
- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (۳-نیتروفنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۵۹
- طیف FT-IR - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (۴-کلروفنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۶۴
- طیف FT-IR - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (N,N-۴-دی متیل-فنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶, ۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۶۵
- طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (N,N-۴-دی متیل-فنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶, ۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۶۶
- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (N,N-۴-دی متیل-فنیل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶, ۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۶۹
- طیف FT-IR - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (فوران - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۷۳
- طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (فوران - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۷۴
- طیف $^1\text{H-NMR} (\text{D}_2\text{O})$ - ۲- آمینو-۳- کربونیتریل-۷,۷- دی متیل-۴- (فوران - ۲- ایل) - ۵- اکسو- ۸,۷,۶,۵ - تتراهیدرو بنزو پیران..... ۷۷

- طیف FT-IR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-نیترو فنیل) - ۵ - اکسو- ۸,۷,۶,۵
 ۸۰.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف FT-IR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۲-کلرو فنیل) - ۵ - اکسو- ۸,۷,۶,۵
 ۸۱.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف FT-IR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-هیدروکسی فنیل) - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف FT-IR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (تیوفن - ۲ - ایل) - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف ¹H-NMR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (تیوفن - ۲ - ایل) - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف ¹H-NMR (D₂O)-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (تیوفن - ۲ - ایل) - ۵ -
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- اکسو- ۵, ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف FT-IR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-متوکسی) فنیل - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف ¹H-NMR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-متوکسی) فنیل - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف ¹³C-NMR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-متوکسی) فنیل - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف FT-IR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-برموفنیل) - ۵ - اکسو- ۸,۷,۶,۵
 ۹۹.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- طیف ¹H-NMR-۲- آمینو-۳- کربونیتریل -۷,۷- دی متیل-۴- (۴-برموفنیل) - ۵ - اکسو-
 ۸,۷,۶,۵.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- ۱۰۰.....تتراهیدرو بنزو پیران.....
- ۱۰۱.....منابع.....

۱-۱ مقدمه

۱-۱-۱ هتروسیکل ها

ترکیبات آلی شناخته شده تنوع ساختاری زیادی دارند . برخی از آنها دارای ساختار حلقوی هستند. ترکیبات حلقوی که اتم های آن یکسان و فقط از کربن تشکیل شده باشند "هموسیکلیک یا جور حلقه" نامیده می شوند. این ترکیبات می توانند به صورت تک حلقه ، دو حلقه، سه حلقه و یا بیشتر موجود باشند . همچنین حلقه ها می توانند به صورت بی سیکلو ویا اسپيرو تشکیل شده باشند . کوچکترین تک حلقه آنها از سه اتم کربن تشکیل شده بانام سیکلو پروپان و به ترتیب سیکلو بوتان ، سیکلو پنتان و... (طرح ۱-۱).

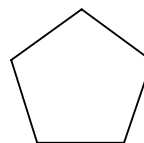
طرح (۱-۱) چند ترکیب جور حلقه



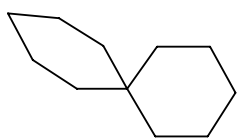
سیکلو پروپان



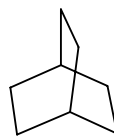
سیکلو بوتان



سیکلو پنتان



حلقه اسپيرو



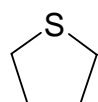
حلقه بی سیکلو

"هترو سیکل ها یا ناجور حلقه ها" ترکیباتی هستند که علاوه بر اتم های کربن حداقل شامل یک اتم دیگر نظیر اکسیژن، نیتروژن، گوگرد باشند.

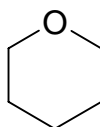
هتروسیکل‌ها نیز مانند هموسیکل‌ها می‌توانند به صورت تک حلقه، دو حلقه، سه حلقه و یا بیشتر همچنین به صورت کاملاً اشباع، نیمه اشباع و یا کاملاً غیر اشباع باشند. سیستم‌های هتروسیکل شباهت زیادی به آنالوگ کربنی دارد.

در هتروسیکل‌ها ممکن است تعداد اتم‌های ناجور از یک نوع، دونوع و یا بیشتر باشد. بنابراین، چنین نتیجه می‌گیریم که احتمال اینکه حتی کلیه رئوس حلقه مورد نظر از اتم‌های غیراز کربن باشد وجود دارد (طرح ۱-۲).

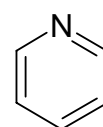
(طرح ۱-۲) چند ترکیب ناجور حلقه



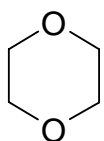
تتراهیدروتیوفن



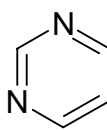
پیران



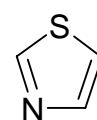
پیریدین



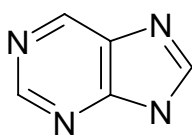
دی اکسان



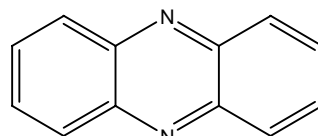
پیریمیدین



تiazول



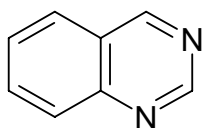
پورین



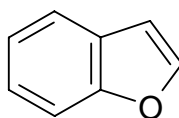
فنازین

هتروسیکل‌ها می‌توانند به صورت جوش خورده به حلقه بنزنی نیز تشکیل شوند. تعدادی از این هتروسیکل‌ها در طرح (۱-۳) نشان داده شده است [۱، ۲].

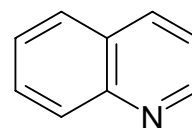
(طرح ۱-۳) چند ترکیب ناجور حلقه جوش خورده به حلقه بنزنی



کینوزولین



بنزوفوران



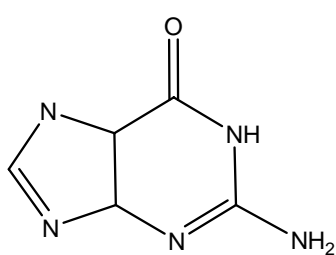
کینولین

۲-۱-۱ کاربرد هتروسیکل ها

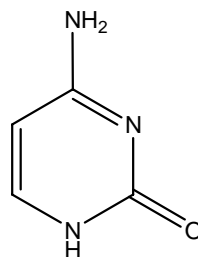
در حدود نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده ، ساختار هتروسیکلی دارند . این ترکیبات به طور نامحدودی در طبیعت پخش شده اند.

حلقه های هتروسیکل ازت دار در ترکیبات گیاهی فراوان یافت می شوند و به نام الکلونید معروف اند و هتروسیکل های اکسیژن دار، در کربوهیدراتها ، رنگدانه های گل مثل ماری جوانا یافت می شوند. برخی از آنها دارای اهمیت اساسی در سیستم حیاتی هستند . به عنوان مثال ، در ساختار DNA معروف علم ژنتیک ، چهار باز هتروسیکل شرکت دارند. دو باز از این بازها (سیتوزین و تیمین) از مشتقات پیریمیدین و دوتای دیگر (آدنین و گوانین) از مشتقات پورین هستند، که خود پورین حاصل تراکم پیریمیدین و ایمیدازول است. طرح (۱-۴) [۱، ۳]

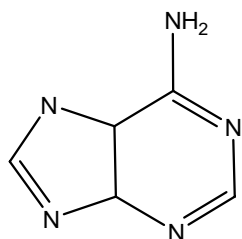
طرح (۱-۴) چند ترکیب ناجور حلقه بازی



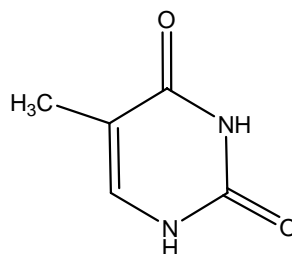
گوانین



سیتوزین



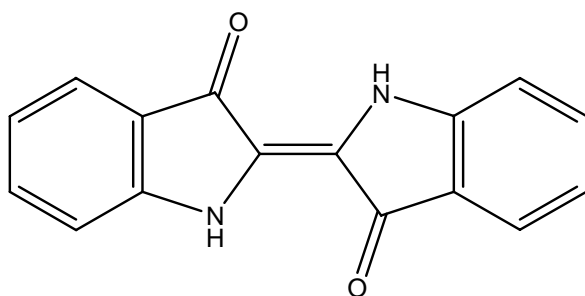
آدنین



تیمین

برخی از آن ها شبیه واکنشگرهای ضد اکسنده و بازدارنده برای جلوگیری از فساد تدریجی استفاده می شوند.

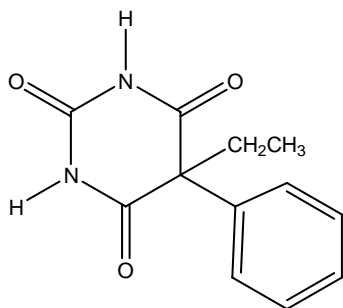
بسیاری از رنگ ها و رنگدانه ها نیز دارای ساختار هتروسیکل هستند (ساختار ایندیگودر شکل ۱-۱) [۴، ۱].



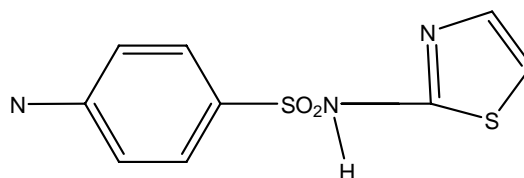
شکل (۱-۱) ساختار ایندیگو، یک رنگدانه ناجور حلقه

تقریباً تمام مواد دارویی طبیعی ویا سنتزی یک یا چند حلقه هتروسیکل دارند . در ساختمان آنتی بیوتیک ها مانند سولفاتiazول با خاصیت درمان دیفتری (طرح ۱-۵-الف) و خواب آورها مانند فنوباریتال (طرح ۱-۵-ب) هتروسیکل ها دیده می شود [۵].

طرح (۱-۵): الف- یک ناجور حلقه آنتی بیوتیک وب- یک ناجور حلقه خواب آور



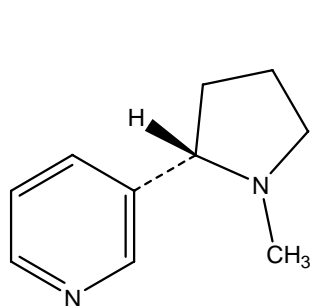
ب - فنوباریتال



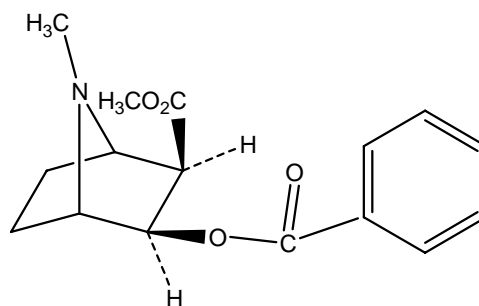
الف - سولفاتiazول

برخی از هتروسیکل ها به عنوان کاتالیزور در سنتزهای شیمیایی استفاده می شوند. گذشته از ساختارهای مفید ، ساختارهای مضر نیز نظیر هروئین ، مرفین ، حشیش جزء ترکیبات هتروسیکل هستند. این داروها به دلیل خاصیت زیان آور شان خطرناک اند . نیکوتین که از توتون یافت می شود ، کوکائین که محرک و تسکین دهنده موضعی است ، ماری جوانا و قرص های توهم زا ، همگی دارای ساختار هتروسیکل اند . نمونه هایی از این مواد در طرح (۱-۶) نشان داده شده است [۶،۷].

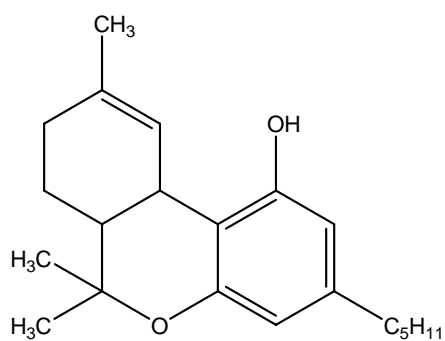
طرح (۱-۶) چند ناجور حلقه مخدر



نیکوتین



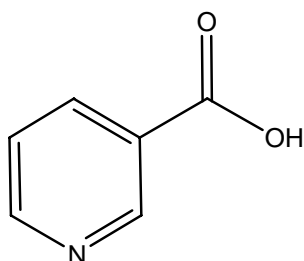
کوکائین



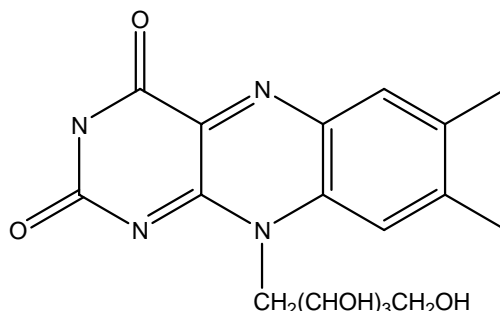
حشیش

اجزای اصلی غذایی مانند تیامین (ویتامین B1) ، ریوفلاوین (ویتامین B2) ، پیریدوکسول (ویتامین B6) ، نیکوتین آمید (ویتامین B3) و اسکوربیک اسید (ویتامین C) ترکیبات هتروسیکل هستند. (طرح (۷-۱) [۱])

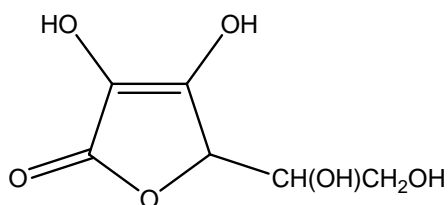
طرح (۷-۱) چندناجور حلقه غذایی



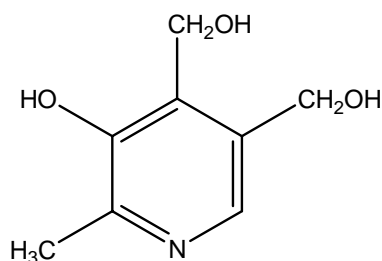
نیاسین (ویتامین B3)



ریوفلاوین (ویتامین B2)



اسکوربیک اسید (ویتامین C)



پیریدوکسین (ویتامین B6)

بنابراین، تعجب آور نخواهد بود که بخش اعظمی از کارهای تحقیقاتی انجام شده ، مربوط به روشهای سنتز و تهیه ترکیبات هتروسیکل است.

اهمیت هتروسیکل ها در شیمی آلی از این امر روشن می شود که حدود یک چهارم مقالات پژوهشی شیمی آلی ترکیبات هتروسیکل هستند و در واقع اگر مقالات پژوهشی نشریات بیوشیمی هم حساب شود این نسبت بیشتر می شود . علت این موضوع از زیادی آنها در طبیعت ناشی می شود . با توجه به دامنه وسیعی که در فعالیت بیولوژیکی از خود نشان می دهند بسیاری از آنها نیز سنتز می شوند [۱، ۳].

هتروسیکل ها بردودسته آروماتیک و غیرآروماتیک تقسیم می شوند . شیمی هتروسیکل های غیرآروماتیک به توجه کمی احتیاج دارد زیرا معمولا شیمی این ترکیبات بر اساس دانش ترکیبات غیر حلقه ای قابل پیش بینی اند.

اگر چه همان طور که انتظار می رود هترو سیکل هایی که در دسته آروماتیک ها قرار دارند ، خواص مشترکی با ترکیبات کربوکسیلیک آروماتیک دارند ولی ممکن است اختلاف های قابل توجهی هم نشان دهند . این اختلاف ها معمولا به وجود پیوندهای قطبی حاصل از تفاوت الکترونگاتیوی هترواتم و اتم کربن ، و یا به زوج الکترون های غیر پیوندی موجود در هترو اتم مربوط می شوند.

خواص غیرعادی هتروسیکل ها با حلقه های بسیارکوچک ۳ و ۴ عضوی و همچنین بعضی از واکنش های ترکیبات متوسط حلقه از این قاعده مستثنی هستند . کشش حلقه باعث سهولت باز شدن هسته خواهی هتروسیکل های سه و چهار ضلعی می شود ، برعکس سیستم های غیر اشباع بزرگتر در مقابل حمله هسته خواهی مقاوم اند . واکنش پذیری هتروسیکل های الکان های چهار ضلعی با توجه به کشش حلقه نیز قابل انتظار است.

هتروسیکلو پنتان ها و هگزان ها عاری از کشش هستند و نسبتا بی اثرند و از همتا های با حلقه کوچکتر خود کمتر واکنش پذیرند [۱، ۳، ۸] .

۱-۱-۳ هتروسیکل های آروماتیک

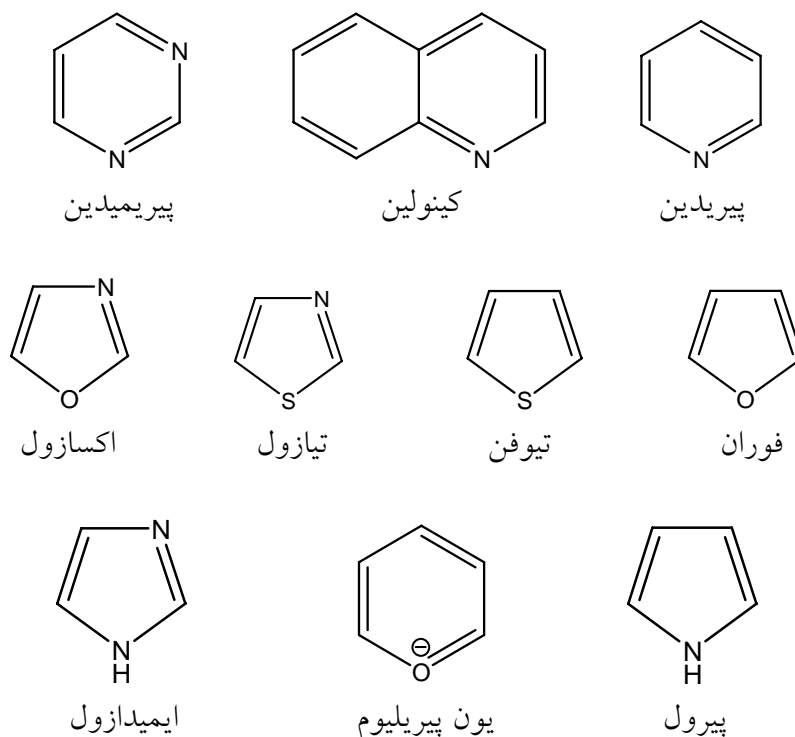
هتروسیکل های آروماتیک ظاهرا به دو صورت زیر به هیدروکربنهای آروماتیک منتسب می شوند.

۱ - جانشینی یک یا چند اتم کربن با هترواتمهای ایزوالکتریک (اتم هایی که تعداد مساوی الکترون برای پیوند کووالانسی در اختیار می گذارند).

۲ - جانشینی پیوند دو گانه کربن-کربن ساختمان ککوله با هترو اتمی که حداقل یک زوج الکترون غیر مشترک داشته باشد.

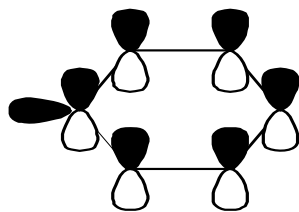
نمونه سیستمهای حلقه ای پایه متداول که این روابط را نشان می دهند عبارتند از: پیریدین، کینولین، پیریمیدین، یون پیریلیوم، فوران، تیوفن، پیرول، اکسازول، تiazول و ایمیدازول (طرح ۱-۸) [۳].

طرح (۱-۸) چند ناجور حلقه آروماتیک



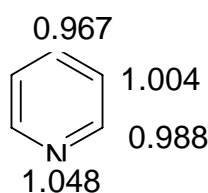
تمام هتروسیکل های غیراشباع شش عضوی فرمولی مشابه بنزن دارند. با این تفاوت که یک یا چند اتم کربن توسط اتم های ناجور جایگزین می شود و در نتیجه زوج الکترون آزاد ناجوراتم در خصلت آروماتیکی شرکت می کند.

پیریدین شکل (۱-۲) همانند بنزن دارای سیستم حلقوی مسطحی با انحراف جزئی از سیستم هگزاگونالی به دلیل کوتاهتر بودن پیوند C-N از C-C است [۱].



شکل (۱-۲) ساختار مسطح پیریدین

تمام اوربیتالهای p مانند بنزن عمود بر صفحه و دارای رزونانس حلقوی اند، اما زوج الکترون غیر پیوندی نیتروژن در سطح قرار دارد و در رزونانس شرکت نمی کند، پس نیتروژن آزاد، الکترونگاتیوی بیشتری از کربن خواهد داشت و الکترون هارا به سمت خود کشیده و کربن های متصل به نیتروژن با کمبود الکترونی مواجه اند که به این سیستم ها "سیستم های با کمبود الکترون π " اطلاق می شود. وضعیت چگالی الکترون در پیریدین به صورت شکل (۳-۱) است.

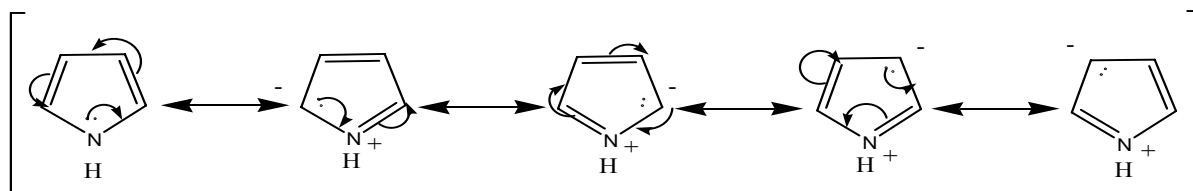


شکل (۳-۱) وضعیت چگالی الکترونی در پیریدین

با توجه به شکل (۳-۱) موقعیت های ۲ و ۴ دارای کمبود الکترونی هستند و باعث افزایش حمله گروه هسته خواه به این موقعیت ها می شود.

در ساختمان الکترونی سه هتروسیکل آزول، اکسول و تیول یکی از زوج الکترون های آزاد نامستقر موجب می شود از قاعده $4n+2$ پیروی کند. برای حداکثر همپوشانی، هترواتم نیز دارای هیبرید sp^2 است و زوج الکترون نامستقر در اوربیتال p خالی جای می گیرد. در طرح (۹-۱) رزونانس پیرویل ملاحظه می شود [۵،۳].

طرح (۹-۱) ساختمانهای رزونانسی در پیرویل



$1-\pi$ -deficient

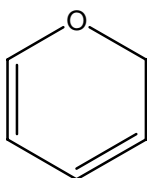
به طور کلی تعداد هتروسیکل های آروماتیک پنج عضوی بیشتر از هتروسیکل های شش عضوی است. زیرا یکی از اتم های موجود در حلقه لازم است که دو ظرفیتی باشد. بنابراین، بیشتر اتم های ناجور به صورت حلقه پنج عضوی تشکیل می شوند [۱].

۴-۱-۱ هتروسیکل های غیر آروماتیک

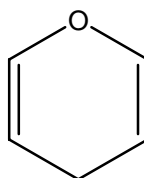
سیستم های هتروسیکل کاملاً اشباع به علت فشارهای موجود بر حلقه شکل و خاصیت مختلفی دارند. این فشارها عبارتند از کشش زاویه پیوندی، فشار یا کشش پیوندی، پیچ خوردگی پیوند و اثر متقابل غیر پیوندی [۱].

۲-۱ پیران

پیران یک هتروسیکل شش عضوی، غیر آروماتیک شامل پنج اتم کربن و یک اتم اکسیژن است که بسیار ناپایدار است. این ترکیب دارای دو ایزومر پایدار بادو پیوند دوگانه، به فرمول بسته C_5H_8O با جرم مولکولی $82/1 \text{ g/mol}$ است، که تفاوتشان در محل پیوندهای دوگانه است. در ایزومر $H-2$ پیران، کربن اشباع در موقعیت ۲ و در ایزومر $H-4$ پیران، در موقعیت ۴ قرار دارد (۱-۱۰). اصطلاح پیران اغلب به ترکیب تتراهیدروپیران (اکسان) نیز اطلاق می شود [۹].



$H-2$ پیران



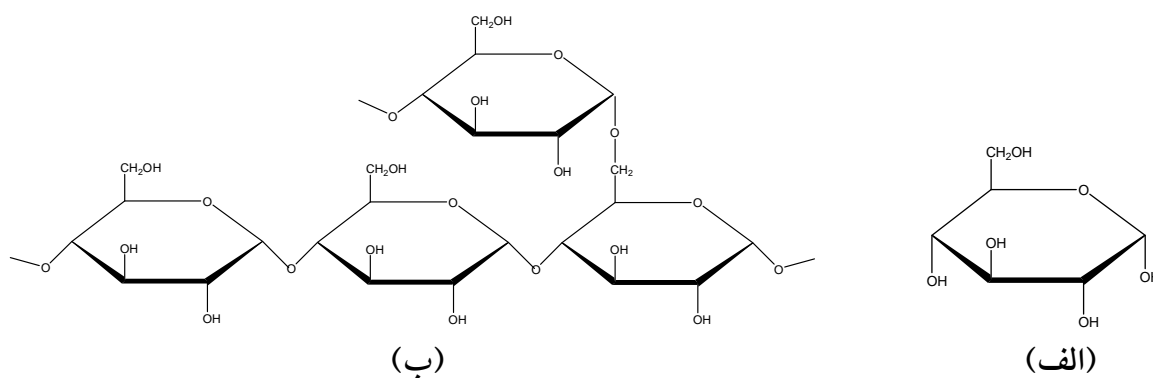
$H-4$ پیران

طرح (۱-۱۰) دو ایزومر پیران

۱-۲-۱ کاربرد پیران و مشتقات آن

اگرچه پیران ها خودشان اهمیت کمی دارند ولی مشتقات آنها مولکولهای زیستی مهمی هستند. به عنوان مثال، گلوکز، گلیکوژن، سلولز، نشاسته و... از این مشتقات مهم اند [۹].

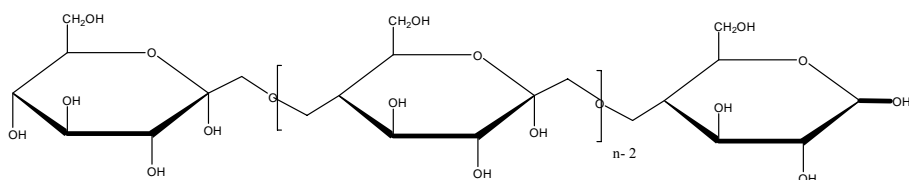
گلوکز شکل (۱-۴-الف) فراوان ترین ترکیب شیمیایی طبیعت و متداولترین قند طبیعی است. در غلظت های قابل ملاحظه در میوه های شیرین و در غلظت کم در خون و لنف یافت می شود. اکسیداسیون این ماده در بدن باعث تولید آب، دی اکسید کربن و انرژی می شود. این ماده دارای فرمول بسته $C_6H_{12}O_6$ است و واحد ساختمانی سلولز گلیکوژن، نشاسته، ساکارز و امثالهم است [۱۰].



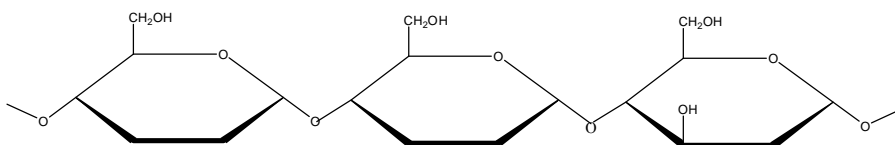
شکل (۱-۴): الف-گلوکز و ب-آنزیم گلیکوژن

آنزیم گلیکوژن شکل (۱-۴-ب) دارای ساختار هتروسیکلی مرکب از چندین حلقه پیران است. این آنزیم در بزاق و ترشحات لوزالمعده وجود دارد و در گوارش پلی ساکارید ها نقش اساسی دارد. میزان زیاد این آنزیم در بدن یکی از نشانه های مهم اختلالات لوزالمعده و کبد و سایر بیماری های مرتبط است [۱۱].

سلولز شکل (۱-۵-الف) که یکی از مهمترین ترکیبات آلی وعمده ترین کربوهیدرات شناخته شده در طبیعت است. این ترکیب یکی از اجزاء اصلی دیواره سلولی بیشتر گیاهان است در دستگاه گوارش انسان بدون تغییر دفع می شود به همین دلیل به عنوان فیبرهای رژیمی به کار می رود [۱۲].



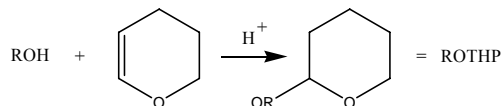
(الف)



(ب)

شکل (۱-۵): الف- سلولز وب- نشاسته

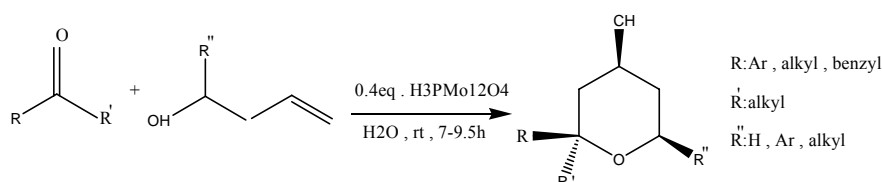
د) نشاسته (۵) ترکیب پیچیده‌ای از کربوهیدرات‌های باشد که غیر قابل انحلال در آب است. مونومرهای این پلی ساکاریدها واحدهای گلوکز هستند. از نشاسته برای تولید چسب و کاغذ و در صنایع نساجی استفاده می کنند. نشاسته در اغلب میوه‌ها، دانه‌ها، غلات و غده‌های گیاهی یافت می شود. چهار منبع عمده نشاسته عبارتند از: ذرت، سیب زمینی، گندم و برنج است [۱۳].
تتراهیدروپیران (THP) با عملکرد محافظت کنندگی گروه های الکلی به عنوان کاتالیزور کاربرد دارد.
طرح (۱۱-۱) [۶]



طرح (۱۱-۱) تتراهیدرو پیران و عملکرد کاتالیزوری آن

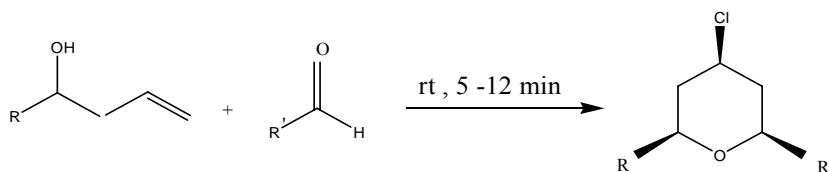
۱-۲-۲ واکنش های پیران و مشتقات آن

واکنش انتخابی آلدهیدها با هموالیلیک الکل با کاتالیزور فسفومولیبدیک اسید در حلال آب و دمای اتاق منجر به تولید مشتقات تتراهیدروپیران-۴-ال می شود طرح (۱۲-۱) [۱۴].



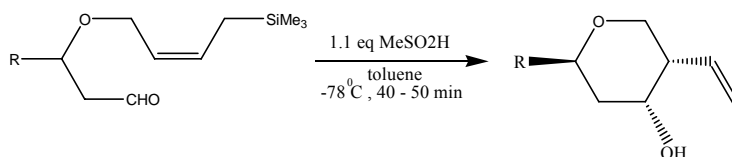
طرح (۱۲-۱) سنتز مشتقات تتراهیدرو پیران-۴-ال

۱-n بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلروآلومینات به همراه کلرید آلومینیوم به عنوان کاتالیزور در تهیه مشتقات ۴-کلروتترا هیدرو پیران استفاده می شود طرح (۱۳-۱) [۱۵].



طرح (۱۳-۱) سنتز مشتقات ۴-کلروتترا هیدرو پیران

یک واکنش درون مولکولی برای تولید تتراهیدرو پیران از آلیل سیلان در حضور اسید برونشده انجام می شود طرح (۱۴-۱) [۱۶].



طرح (۱۴-۱) یک واکنش درون مولکولی برای سنتز تتراهیدروپیران