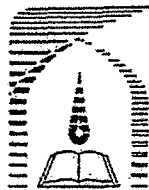


1.99.7

۸۸/۱۰۸۹۵۸
۸۸/۱۵



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی (آلی)

عنوان

استفاده از نیترو آلکانها در واکنشهای چند جزئی برای سنتز
ترکیبات هتروسیکل

نگارش

لقمان مرادی

استاد راهنما

دکتر عیسی یآوری

کتابخانه تخصصی شیمی
دانشگاه تربیت مدرس

۹۳۸۸ / ۱ / ۱۷

مهر ۱۳۸۷

۱۰۹۹۰۲

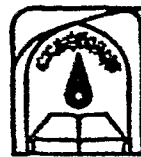


تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای لقمان مرادی رساله واحدی خود را با عنوان: «استفاده از نیتروآلکانها در واکنشهای چند جزئی برای سنتز ترکیبات هتروسیکل» در تاریخ ۸۷/۷/۷ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	آقای دکتر عیسی یآوری	استاد	
۲- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر عبدالعلی علیزاده	دانشیار	
۳- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر محمدزمان کسائی	دانشیار	
۴- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر ایوب بازگیر	استادیار	
۵- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر ابوالقاسم مقیمی	استاد	
۶- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر عبدالعلی علیزاده	دانشیار	



بسمه تعالی

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته
که در سال در دانشکده دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب
آقای دکتر ، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر و مشاوره سرکار
خانم / جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب دانشجوی رشته مقطع تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:

۱۳۸۷/۱۱/۱۲

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آیین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

تقدیم به

استادان شیمی دکتر عبدالجلیل مستشاری و دکتر عیسی یاوری

تقدیم به

رفقایم در آزمایشگاه دکتر عیسی یاوری به خاطر همه مهربانی هایشان

شکر پروردگار یگانه‌ای که رحمت بی‌دریغش چون ابر بهار، شادی بخش تمامی مراحل زندگیم بوده است. اکنون به مدد لطف و نظر عنایت آن قادر متعال توفیق آن را یافته‌ام، تا این مجموعه را به عنوان رساله دکتری ارائه نمایم، بر خود لازم می‌دانم تا به رسم ادب و حق‌شناسی کمال امتنان و نهایت ارادت قلبی‌ام را نسبت به استادان بزرگوار و ارجمندم **دکتر عبدالجلیل مستشاری و دکتر عیسی یآوری** که با غنای علمی و انگیزه بالای خود همواره الهام بخش اینجانب در کلیه مراحل تحصیل بوده‌اند، ابراز نمایم.

صمیمانه‌ترین سپاس‌ها را تقدیم دوستان مستعد خود خانم‌ها: مریم صباغان، ساناز سوری، نرگس حسینی، سامره سیفی، فائزه شیرگاهی، الهه کوثری و آقایان: مجید غضنفرپور، زینت حسینی، مهدی سیروس‌پور، انور میرزایی، آکو مختارپوریانی سنندج و غلامرضا خلیلی نموده و از یکتای عالم پیروزی و شکوفایی ایشان را خواهانم.

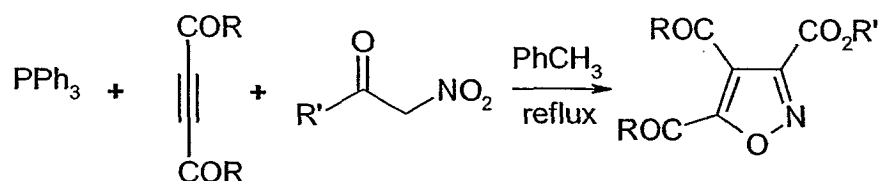
از آقایان حمیدرضا بیژن‌زاده، هدایت حدادی، نجف آهوپای و خانم فراهانی که همواره مساعدت و همکاری داشته‌اند، سپاسگزارم.

جا دارد تا مراتب قدردانی خود را نسبت به گروه شیمی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر حمایت و همکاری‌شان که سهم قابل توجهی در این توفیق داشته‌اند، اعلام نمایم.

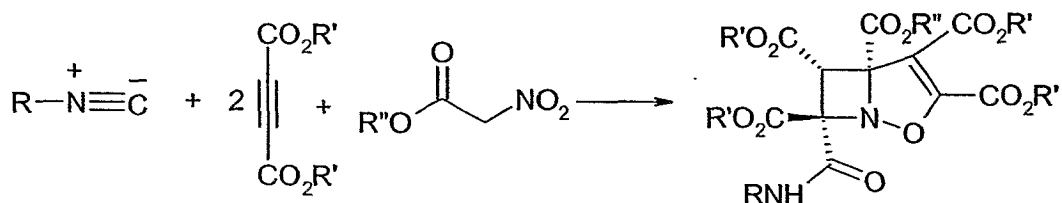
و در خاتمه از تمامی عزیزانی که هر یک به نحو مقتضی در تدوین این مجموعه مرا یاری رسانده و موجب دلگرمی‌ام بوده‌اند، سپاسگزارم.

چکیده

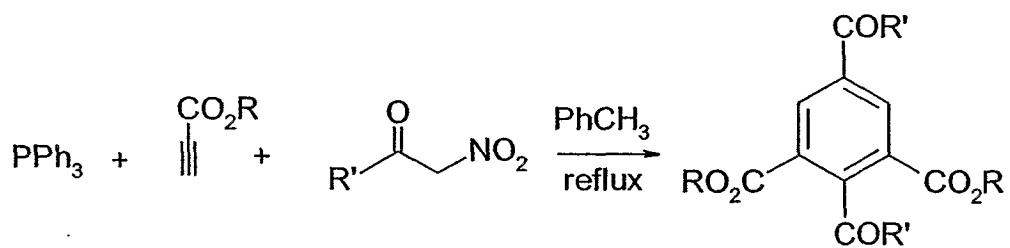
واکنش بین استیلن‌های فعال شده و آلکیل نیترواستات‌های در مجاورت تری‌فنیل‌فسفین در حلال تولوئن جوشان منجر به تولید ایزوکسازولهای پراستخلاف با بازده بالا می‌شود.



واکنش بین استیلن‌های فعال شده و آلکیل نیترواستات‌های در مجاورت آلکیل ایزوسیانیدهای در حلال دی‌کلرومتان منجر به تولید ایزوکسازولین‌های پراستخلاف با بازده بالا می‌شود.



واکنش بین پروپیولات‌های و آلکیل نیترواستات‌های در مجاورت تری‌فنیل‌فسفین در حلال تولوئن جوشان منجر به تولید بنزن‌های پراستخلاف می‌شود.



کلید واژه ها: واکنش چند جزئی، آلکیل نیترواستات ها، تری فنیل فسفین، دی متیل استیلن دی

کربوکسیلات، ایزوسیانید، دی بنزئیل استیلن، آلکیل پروپیولات

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۱	استفاده از نیترو آلکانها در سنتز مواد آلی
۲	۱-۱- مقدمه
۵	۲-۱- سنتز مشتقات ترکیبات ۱،۳-دو عاملی با استفاده از نیترو آلکانها
۵	۱-۲-۱- سنتز تک مرحله ای ۱،۳-دی ال های پر استخلاف
۶	۲-۲-۱- سنتز تک مرحله ای مشتقات ۱،۳-دی نیترو پروپان
۷	۳-۱- سنتز مشتقات ۱،۴ دو عاملی
	۱-۳-۱- سنتز تک مرحله ای ۱،۴-دی کتونها، - γ اکسو آلدییدها و - γ کتو استرها از α -نیترو سیکلو
۷	آلکانونها
	۲-۳-۱- سنتز یک مرحله ای ۱،۴-دی کتونها و γ -کتو استرها از نیترو آلکانها در مجاورت باز DBU
۹	۳-۳-۱- سنتز تک مرحله ای δ -نیترو آلکانولها از نیترو آلکانها و پذیرنده های مایکل
۱۰	۴-۳-۱- سنتز یک مرحله ای α -هیدروکسی تترا هیدرو فورانها از نیترو آلکانها در محیط آبی
۱۰	۵-۳-۱- سنتز یک مرحله ای ۱،۴-دی کتونها
۱۱	۶-۳-۱- سنتز ۱،۴-دی الها
۱۱	۴-۱- سنتز مشتقات ω, α -دی کربونیلها
۱۱	۱-۴-۱- سنتز یک مرحله ای ω, α -دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۴	۱-۴-۲- سنتز یک مرحله ای ω, α -دی کربوکسیلیک اسیدها و ω, α -دی کربوکسیلیک اسید مونو متیل استرها.....
۱۵	۱-۴-۳- سنتز یک مرحله ای ω -اکسو آلکانوات ها.....
۱۶	۱-۵-۵- سنتز آلکنهای کم الکترون.....
۱۶	۱-۵-۱- سنتز یک مرحله ای آلکنهای پر استخلاف.....
۱۷	۱-۵-۲- سنتز یک مرحله ای نیتریلهای سیر نشده پر استخلاف.....
۱۸	۱-۶-۶- سنتز ترکیبات هومو سیکل.....
۱۸	۱-۶-۱- سنتز یک مرحله ای سیکلو پنتونها.....
۲۰	۱-۶-۲- سنتز یک مرحله ای مشتقات سیکلو هگزان.....
۲۳	۱-۷-۷- سنتز ترکیبات هترو سیکلی اکسیژن دار.....
۲۳	۱-۷-۱- سنتز یک مرحله ای مشتقات تترا هیدروفوران.....
۲۴	۱-۷-۲- سنتز دیاسترو ویژه دی هیدرو پیرانولها با استفاده از ترکیبات نیترو آلکان.....
۲۵	۱-۷-۳- سنتز دو مرحله ای سپیرو کتالها.....
۲۷	۱-۷-۴- تولید یک مرحله ای ۴-هیدروکسی ۴،۵-دی هیدرو ایزوکسازولها از نیترو آلکنهای فعال شده.....
۲۹	۱-۸-۸- سنتز مشتقات آروماتیک با استفاده از نیترو آلکانها.....

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۸-۱- واکنش تک ظرف برای تولید استو فنونها و متیل بنزوات استخلاف دار با استفاده از نیترو آلکانها.....	۳۰
۱-۸-۲- تولید بنزن ۲،۵،۱،۳- تراکربوکسیلات.....	۳۱
۱-۹- تولید آلکانها از نیترو آلکانها در یک واکنش تک ظرفی.....	۳۱
فصل دوم	
سنتز ایزوکسازولهای پر استخلاف.....	۳۵
۱-۲- مقدمه.....	۳۶
۲-۲- روشهای تولید حلقه‌های ایزوکسازول.....	۳۷
۳-۲- سنتز مشتقات ایزوکسازول با استفاده از واکنش استیلن‌های فعال شده و آلکیل نیترواستات‌ها در مجاورت تری‌فنیل فسفین در حلال تولوئن.....	۴۲
۲-۴- بحث و نتیجه‌گیری.....	۴۳
۲-۵- بخش تجربی.....	۴۴
۲-۵-۱- دستگاهها و موادشیمیایی.....	۴۴
۲-۵-۲- روش عمومی تهیه ایزوکسازولهای پر استخلاف.....	۴۴

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل سوم	
سنتر ایزوکسازولینهای پر استخلاف.....	۴۷
۱-۳- مقدمه.....	۵۷
۲-۳- روشهای تولید حلقه‌های ایزوکسازولین.....	۵۸
۳-۳- سنتز مشتقات ایزوکسازولین با استفاده از واکنش استیلن‌های فعال شده و آلکیل نیترواستات‌ها در مجاورت آلکیل ایزوسیانیدها در حلال دی کلرومتان.....	۶۷
۴-۳- بحث و نتیجه‌گیری.....	۶۷
۵-۳- بخش تجربی.....	۷۰
۱-۵-۳- دستگاهها و موادشیمیایی.....	۷۰
۲-۵-۳- روش عمومی تهیه ایزوکسازولینهای پر استخلاف.....	۷۱
فصل چهارم	
سنتر ۵،۳،۲،۱-بنزن تترا کربوکسیلاتها.....	۶۷
۱-۴- مقدمه.....	۸۴
۲-۴- روشهای تولید بنزنهای پر استخلاف.....	۸۵

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۳-۴- سنتز ۵،۳،۲،۱-بنزن تترا کربوکسیلاتهای پر استخلاف با استفاده از واکنش پروپیولاتها و آلکیل نیترواستات‌ها در مجاورت تری فنیل فسفین در حلال تولوئن جوشان.....	۹۸
۴-۴- بحث و نتیجه‌گیری.....	۹۸
۵-۴- بخش تجربی.....	۱۰۲
۱-۵-۴- دستگاهها و مواد شیمیایی.....	۱۰۲
۲-۵-۴- روش عمومی تهیه ۵،۳،۲،۱-بنزن تترا کربوکسیلاتهای پر استخلاف.....	۱۰۲
فصل پنجم	
ایمنی مواد و حلال‌های شیمیایی.....	۱۱۵
۱-۵- ایمنی مواد شیمیایی.....	۱۱۶
۱-۱-۶- ایزوسیانید.....	۱۱۶
۲-۱-۵- دی متیل استیلن دی کربوکسیلات.....	۱۱۷
۳-۱-۵- متیل پروپیولات.....	۱۱۷
۴-۱-۵- متیل نیترو استات.....	۱۱۷
۲-۵- ایمنی حلال‌ها.....	۱۱۸

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۱۸	۵-۲-۱- اتیل استات.....
۱۱۸	۵-۲-۲- دی کلرومتان.....
۱۱۸	۵-۲-۳- n-هگزان.....
۱۱۹	۵-۲-۴- تولوئن.....
۱۲۱	فهرست منابع.....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
فصل دوم	
۵۰	شکل ۱-۲- طیف IR ترکیب (۲۸a).....
۵۱	شکل ۲-۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲۸a).....
۵۲	شکل ۳-۲- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲۸a).....
۵۳	شکل ۴-۲- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۲۸ a).....
۵۴	شکل ۵-۲- طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۲۸ a).....
۵۵	شکل ۶-۲- طیف Mass ترکیب (۲۸a).....
فصل سوم	
۷۶	شکل ۱-۳- طیف IR ترکیب (۴۴a).....
۷۷	شکل ۲-۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۴۴a).....
۷۸	شکل ۳-۳- طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۴۴a).....
۷۹	شکل ۴-۳- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۴۴ a).....
۸۰	شکل ۵-۳- طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۴۴ a).....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۸۱	شکل ۳-۶- طیف Mass ترکیب (۴۴a)
۸۲	شکل ۳-۷- طیف X-ray ترکیب (۴۴a)
فصل چهارم	
۱۰۸	شکل ۴-۱- طیف IR ترکیب (۸۶ b)
۱۰۹	شکل ۴-۲- طیف ¹ H-NMR ترکیب (۸۶ b)
۱۱۰	شکل ۴-۳- طیف ¹³ C-NMR ترکیب (۸۶ b)
۱۱۱	شکل ۴-۴- طیف Mass ترکیب (۸۶ b)
۱۱۲	شکل ۴-۵- طیف X-ray ترکیب (۸۶ b)

جدول اختصارات

نام اختصاری	نام ماده
Cy	سیکلو هگزیل
DMAD	دی متیل استیلن دی کربوکسیلات
DEAD	دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات
DBA	دی بنزوئیل استیلن
DIAD	دی ایزوپروپیل استیلن دی کربوکسیلات
DTAD	دی ترشیوبوتیل استیلن دی کربوکسیلات

فصل اول

استفاده از نیترو آلکانها در سنتز مواد آلی

۱-۱- مقدمه

علیرغم موفقیت های علم شیمی برای بهبود کیفیت زندگی، تصور عامه مردم از شیمی خوشایند نیست چرا که بشر نگران است شیمی توازن محیط زیست را بهم بزند و سبب آلودگی محیط پیرامونش شود. تولید مواد شیمیایی سودمند معمولا همراه با محصولات جانبی و غیر مفید زیادی است که در اکثر موارد این محصولات جانبی برای محیط زیست خطرناک هستند و صدمات جبران ناپذیری وارد می سازند. با این وصف شیمیدانان نه فقط با مسئله سنتز مواد بلکه با چگونگی تولید روبه رو هستند. مشکل بزرگ شیمیدانان برای تولید مواد شیمیایی، کنترل میزان تولید محصولات فرعی و پیدا کردن راهی برای محیط دوست کردن^۱ واکنش های شیمیایی است [۱]. تولید مولکولهای پیچیده معمولا در چندین مرحله متوالی انجام می شود. در هر مرحله باید از شرایط خاص، حلالها و کاتالیست های ویژه استفاده نمود. در پایان هر مرحله سنتزی باید حلالها و محصولات جانبی را جدا نمود و ماده حد واسط را خالص سازی و سپس شناسایی کرد. فشارهای اقتصادی و زیست محیطی، شیمیدانان را مجبور می سازد که راههای کم هزینه تر و تمیز تری برای سنتز مواد شیمیایی پیدا کنند [۲]. بنابر این تشکیل دو یا چند پیوند یا تبدیلات شیمیایی در یک مرحله^۲ بدون جداسازی و خالص سازی حد واسط بسیار مهم است، به طوریکه این تکنیک، تولید محصولات جانبی و استفاده از حلالهای سمی را به حداقل می رساند، همچنین واکنشهای تک ظرف واکنشهای تعادلی را به مسیر

۱. Eco-friendly

۲. One-pot reaction