





دانشگاه تهران

پردیس علوم

دانشکده شیمی

عنوان پایان نامه:

سنتز سه جزئی و تک ظرفی  $\epsilon H$  - پیریدو [۱، ۲- $a$ ] پیریمیدین ها، پیرولوکینولین ها، پیرازولو پیرازولها و بررسی واکنش سه جزئی  $CH$  - اسیدها، آلدهیدها و ترکیبات استیلنی کم الکترون در مجاورت تری فنیل فسفین

نگارش:

محمدحسین سیاحی

استاد راهنما:

دکتر مهدی ادیب

رساله برای دریافت درجه دکتری در شیمی آلی

شهریور ماه ۱۳۸۸





## چکیده

پژوهش های انجام شده در این پایان نامه در چهار فصل گزارش شده است.

درفصل اول، روشی نو جهت تهیه ۲- آرویل-۹،۷- دی متیل-۴،۱- دی آریل-۹،۷- دی آزا

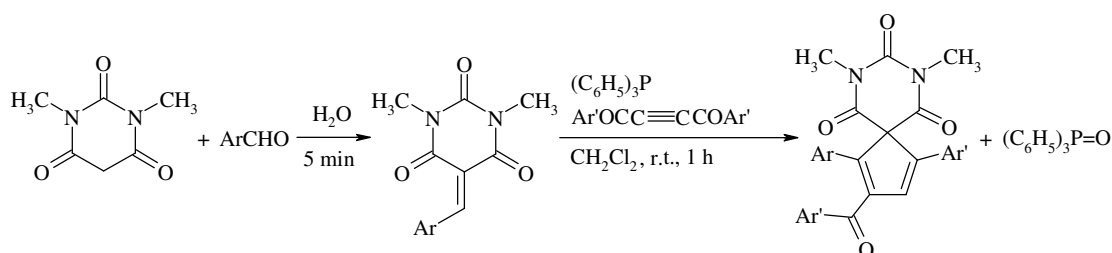
اسپیرو [۵.۴] دکا-۳،۱- دی ان-۱۰،۸،۶- تری اون ها گزارش شده است. واسطه جفت یونی ۱:۱

تشکیل شده از افزایش تری فنیل فسفین به دی آرویل استیلن توسط محصول سنتز شده از تراکم

نونانگل  $N,N$ - دی متیل باربیتوریک اسید و آلدهیدهای آروماتیک واکنش داده و با استفاده از این

فرایند محصول اسپيرو سيكلوپنتادی انیل- $N,N$ - دی متیل باربیتوریک اسید با راندمان بالا و در دمای

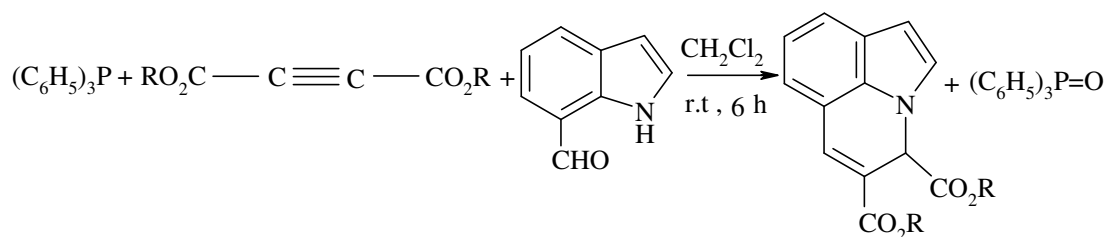
محیط و شرایط ملایم تشکیل می شود.



در فصل دوم، روشی نو جهت تهیه دی آلکیل  $H$ -۴- پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کونولین-۵،۴- دی

کربوکسیلات ها از واکنش افزایشی استرهای استیلنی و ایندول-۷- کربوکسالدهید در مجاورت تری

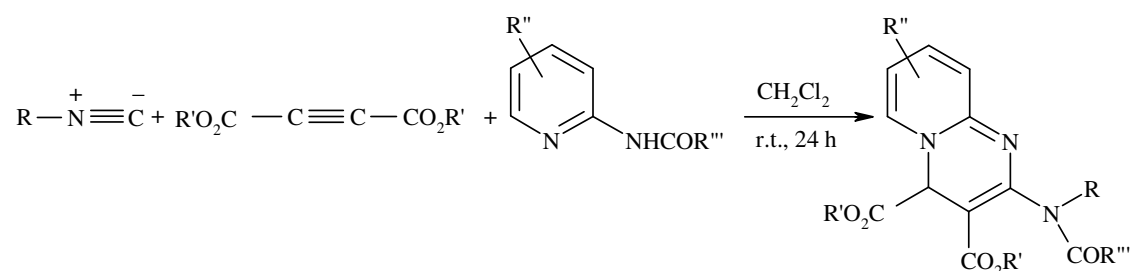
فنیل فسفین ارائه می شود.



در فصل سوم، واسطه فعال دو قطبی تشکیل شده از افزایش ۱:۱ ایزوسیانید به دی آلکیل استیلن

دی کربوکسیلات، با  $N$ - (۲- پیریدیل) آمید واکنش داده و ترکیبات  $H$ -۴- پیریدو [۱،۲- $a$ ]

پیریمیدین-۳،۴- دی کربوکسیلات با بازده بالا سنتز می شوند.

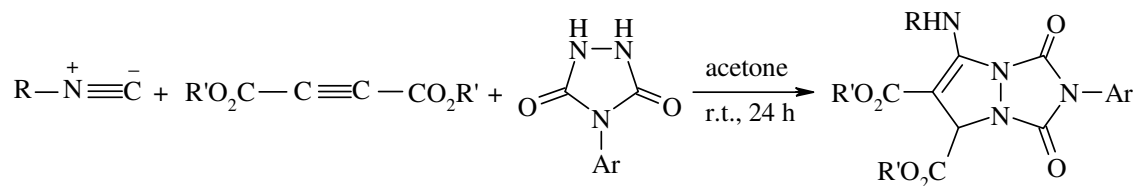
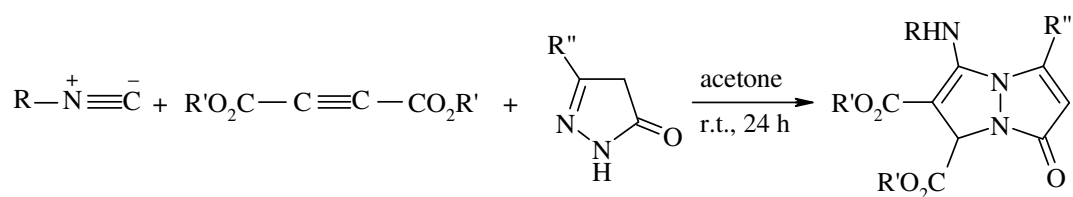


در فصل چهارم، واسطه فعال دو قطبی تشکیل شده از افزایش ۱:۱ ایزوسیانید به دی آلکیل

استیلن دی کربوکسیلات با ۴- دی هیدرو  $H$ -۳- پیرازول-۳- اون و ۴- آریل یورازول ها واکنش داده

و به ترتیب ترکیبات پر استخلاف ۷- اکسو- $H$ -۱،۷- پیرازولو [۱،۲- $a$ ] پیرازولها و ۲،۳- دی

هیدرو-۱،۳- دی اکسو- $H$ -۵،۱- پیرازولو [۱،۲- $a$ ] [۴،۲،۱] تری آزولها با بازده بالا سنتز می شوند.







فصل اول : سنتز اسپيرو سيكلوپنتادی انیل -N,N- دی متیل باربیتوریک اسید ها از واکنش سه جزئی و تک ظرفی C-H اسید (N,N- دی متیل باربیتوریک اسید)، آلدهیدها، دی آروئیل

۱	استیلن ها و تری فنیل فسفین
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۱-۱-۱ واکنشهای چند جزئی
۳	۲-۱-۱ سيكلوپنتادی ان ها و اهمیت آنها
۳	۳-۱-۱ روش های تهیه ی سيكلوپنتادی ان ها
۴	۱-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از ایجاد اتصال [۳+۲] آلیلیدن تری فنیل فسفوران و $\alpha$ - هالو کتون ها
۴	۲-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از ایزوسیانیدها، DMAD و استایرن های فعال
۵	۳-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از حلقوی شدن ۱،۲،۴- تری ان ها در مجاورت فلزات واسطه
۶	۴-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از آبگیری و حلقوی شدن همزمان ۱،۴- پنتادی-۳- اول ها
۶	۵-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از حلقوی شدن ۱،۱- دی برم-۲- وینیل سيكلو پروپان ها
۷	۶-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش آلیل کلریدها و ۱،۳- دی کربونیل ها
۸	۷-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش آروئیل سیانیدها با زیرکوناسيكلوپنتن ها
۸	۸-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش آلدهیدها با زیرکوناسيكلوپنتادی ان ها
۹	۹-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش پروپینوات ها با زیرکوناسيكلوپنتادی ان ها
۱۰	۱۰-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش ترکیبات ۱،۱- دی هالو با زیرکوناسيكلوپنتادی ان ها
۱۰	۱۱-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش ۱،۴- دی لیتو-۳،۱- دی ان ها با ترکیبات کربونیل دار
۱۱	۱۲-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش حلقه زایی [۳+۲] کمپلکسهای آلکینیل کاربن کروم و آلکین ها
۱۲	۱۳-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از حلقوی شدن ۱،۵- هگزا دی ان-۳- اول ها
۱۲	۱۴-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش کتون های سیر نشده و آلکین ها در مجاورت کاتالیزور $SmI_2$
۱۳	۱۵-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از واکنش نمکهای پیریلیم و بنزو تری آزول ها
۱۴	۱۶-۳-۱-۱ سنتز سيكلوپنتادی ان ها از نوآرایی ۳،۵- دی سیانو-۱،۴- دی هیدروپیریدین ها
۱۵	۴-۱-۱ اسپيرو باربیتوراتها

۱۶	۱-۴-۱-۱	روشهایی جهت تهیه ترکیبات اسپيرو باربیتوریک ها
۲۳	۲-۱	ارائه روشی نوین برای سنتز سیکلوپنتادی ان های پر استخلاف
	۱-۲-۱	سنتز ترکیبات پر استخلاف اسپيرو سیکلوپنتادی انیل - $N,N$ - دی متیل باربیتوریک اسید
		از واکنش سه جزئی و تک ظرفی C-H اسید ( $N,N$ - دی متیل باربیتوریک اسید)، آلدهیدها، دی
۲۳		آرویل استیلن و تری فنیل فسفین
	۱-۱-۲-۱	مکانیسم واکنش سنتز سیکلوپنتادی ان های پر استخلاف از واکنش سه جزئی و تک ظرفی
		C-H اسید، آلدهیدها، ترکیبات استیلنی فعال (دی آرویل استیلن) و تری فنیل فسفین و اثبات
۲۵		ساختار فراورده ها
۲۷	۳-۱	بخش تجربی
۲۷	۱-۳-۱	مشخصات دستگاه ها و مواد اولیه بکار رفته
	۲-۳-۱	روش کار سنتز ۲- آرویل-۴،۱- دی آریل-۹،۷- دی متیل-۹،۷- دی آزا سپيرو [۵،۴] دکا-
۲۷		۳،۱- دی ان-۱۰،۸،۶- تری اون ها
۲۸	۳-۳-۱	نتیجه گیری
	۴-۳-۱	داده های طیفی ۲- آرویل-۴،۱- دی آریل-۹،۷- دی متیل-۹،۷- دی آزا سپيرو [۵،۴] دکا-
۲۹		۳،۱- دی ان-۱۰،۸،۶- تری اون ها

### فصل دوم: سنتز تک ظرفی دی آلکیل $H$ -۴- پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کینولین -

		۵،۴- دی کربوکسیلات ها
۵۷		
۵۸	۱-۲	مقدمه
۶۱	۱-۱-۲	روش های سنتز ترکیبات پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کینولین
۶۱	۱-۱-۱-۲	تهیه لیلولیدین از ایندولین با استفاده از واکنش فریدل کرافتس
۶۱	۲-۱-۱-۲	تهیه ۴- اکسوپیرولوکینولین از آروئیل ایندولین ها با استفاده از واکنش پسچور
۶۲	۳-۱-۱-۲	تهیه $H$ -۴- پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کینولین از ایلیدهای آزا سولفنیم کلرید
	۴-۱-۱-۲	تهیه $H$ -۴- پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کینولین از نوآرایی سیگماتروپیک $N$ - اکسید تتراهیدرو
۶۳		کینولین
	۵-۱-۱-۲	تهیه $H$ -۴- پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کینولین با تشکیل ایندول به روش فیشر از هیدرازین
۶۴		تتراهیدروکینولین
۶۶	۶-۱-۱-۲	تهیه $H$ -۴- پیرولو [۳،۲،۱- $ij$ ] کینولین از بنزوتری آزولیل ایندولین ها و آلکن ها

۷-۱-۱-۲	تهیه $H\epsilon$ - پیرولو [ij-۳،۲،۱] کینولین از ۲- آلکینیل آنیلین ها در مجاورت کاتالیزور پالادیم کلرید	۶۶
۸-۱-۱-۲	تهیه ۶- اکسو پیرولو کینولین از چالکون ۷- ایندولیل	۶۷
۹-۱-۱-۲	تهیه ۴- اکسو پیرولو کینولین از ایندول ۷- کربالدهید	۶۸
۱۰-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین ها از دی آزو آمید تتراهیدروکینولین	۶۸
۱۱-۱-۱-۲	تهیه $H\epsilon$ - پیرولو [ij-۳،۲،۱] کینولین از $N$ - آلیل ۷- هالو ایندول	۶۹
۱۲-۱-۱-۲	تهیه $H\epsilon$ - پیرولو [ij-۳،۲،۱] کینولین با تشکیل حلقه کینولین از ایندولین	۶۹
۱۳-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین با آسپیل دار کردن کینولین	۷۰
۱۴-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین با سنتز ایندول به روش بیشلر- ملائو	۷۱
۱۵-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین از ۱- آروئیل ایندولین در مجاورت کاتالیزور پالادیم	۷۲
۱۶-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین از ۷- هالو ایندولین در مجاورت کاتالیزور پالادیم	۷۲
۱۷-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین از ۱- آلیل ایندولین-۷- کربالدهید ها	۷۳
۱۸-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین از سیکلو پروپن تیون	۷۴
۱۹-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین از $N$ - آلیل - ۷- برموا ایندولین	۷۵
۲۰-۱-۱-۲	تهیه پیرولوکینولین ها از $N$ - (۳،۳- دی اتوکسی پروپیل) ایندولین	۷۶
۲-۱-۲	سنتز آلکالوئیدهای آسپیدوسپرمیدین ها	۷۷
۲-۲	سنتز $H\epsilon$ - پیرولو [ij-۳،۲،۱] کینولین ها از واکنش استرهای استیلنی و ایندول-۷-	
۸۰	کربوکسالدید در مجاورت تری فنیل فسفین	
۱-۲-۲	مکانیسم واکنش استرهای استیلنی و ایندول-۷- کربوکسالدید در مجاورت تری فنیل فسفین و اثبات ساختار فراورده ها	۸۱
۳-۲	بخش تجربی	۸۲
۱-۳-۲	روش کار برای سنتز دی آلکیل $H\epsilon$ - پیرولو [ij-۳،۲،۱] کینولین-۴،۵- دی کربوکسیلات ها	۸۲
۲-۳-۲	نتیجه گیری	۸۲
۳-۳-۲	داده های طیفی دی آلکیل $H\epsilon$ - پیرولو [ij-۳،۲،۱] کینولین-۴،۵- دی کربوکسیلات ها	۸۳

فصل سوم: سنتز سه جزئی و تک ظرفی  $H-4$  - پیریدو [a-2,1] پیریمیدین -

## ۴-۳- دی کربوکسیلات ها

۱۰۰	۴-۳- دی کربوکسیلات ها
۱۰۱	۱-۳- مقدمه
۱۰۳	۱-۱-۳- روش های سنتز پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۰۳	۱-۱-۱-۳- تهیه $H-4$ - پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۰۴	۲-۱-۱-۳- تهیه نمکهای پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۰۶	۳-۱-۱-۳- تهیه ۲- اکسو- $H-2$ - پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۰۹	۴-۱-۱-۳- تهیه ۴- اکسو- $H-4$ - پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۱۵	۵-۱-۱-۳- تهیه ۶- اکسو- $H-4$ - پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۱۶	۶-۱-۱-۳- تهیه ۶- اکسو- $H-6$ - پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۱۶	۷-۱-۱-۳- تهیه ترکیبات سیرشده جزئی پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
۱۱۸	۲-۳- سنتز سه جزئی و تک ظرفی پیریدو [a-2,1] پیریمیدین ها
	۱-۲-۳- مکانیسم واکنش ایزوسیانیدها، استرهای استیلنی (دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها) و $N-(2-)$ پیریدیل) آمید و اثبات ساختار فرآورده ها
۱۱۹	
۱۲۱	۳-۳- بخش تجربی
	۱-۳-۳- روش کار برای سنتز دی متیل ۲- [سیکلوهگزیل (۲- اتوکسی-۲- اکسو استیل) آمینو]- $H-4$
۱۲۱	پیریدو [a-2,1] پیریمیدین-۴،۳- دی کربوکسیلات
۱۲۲	۲-۳-۳- نتیجه گیری
	۳-۳-۳- داده های طیفی دی آلکیل ۲- [ آلکیل (۲- اتوکسی-۲- اکسو استیل) آمینو]- $H-4$
۱۲۳	پیریدو [a-2,1] پیریمیدین-۴،۳- دی کربوکسیلات ها

فصل چهارم: سنتز سه جزئی و تک ظرفی ۷- اکسو- $H-1,7$  - پیرازولو [a-2,1] پیرازولها و ۳،۲-

۱۵۱	دی هیدرو-۳،۱- دی اکسو- $H-1,5$ - پیرازولو [a-2,1] [۴،۲،۱] تری آزولها
۱۵۲	۱-۴- مقدمه
۱۵۳	۱-۱-۴- روش های سنتز پیرازولو [a-2,1] پیرازولها
۱۵۳	۱-۱-۱-۴- تشکیل حلقه از اجزای غیر حلقوی
۱۵۵	۲-۱-۱-۴- تشکیل حلقه با تشکیل یک پیوند
۱۵۵	۱-۲-۱-۱-۴- تشکیل پیوند $\alpha$ نسبت به اتم نیتروژن سر پل

۱۵۷	۲-۲-۱-۱-۴	تشکیل پیوند $\beta$ نسبت به اتم نیتروژن سر پل
۱۵۸	۳-۱-۱-۴	سنتز حلقه با تشکیل دو پیوند
۱۵۸	۱-۳-۱-۱-۴	تشکیل دو پیوند متصل به اتمهای نیتروژن سر پل از اجزاء اتمی [۳+۲]
۱۶۰	۲-۳-۱-۱-۴	تشکیل یک پیوند متصل به اتم نیتروژن سر پل از اجزاء اتمی [۳+۲]
۱۶۳	۲-۴	سنتز ۷-اکسو- $7H, 1H$ -پیرازولو[ $a-2,1$ ] پیرازولها
	۱-۲-۴	مکانیسم واکنش ایزوسیانیدها، استرهای استیلنی (دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها)
۱۶۴	و ۴،۲-دی هیدرو- $3H$ -پیرازول-۳-اون و اثبات ساختار فرآورده ها	
۱۶۵	۳-۴	بخش تجربی
۱۶۵	۱-۳-۴	روش کار برای سنتز ۷-اکسو- $7H, 1H$ -پیرازولو[ $a-2,1$ ] پیرازولها
۱۶۶	۲-۳-۴	داده های طیفی ۷-اکسو- $7H, 1H$ -پیرازولو[ $a-2,1$ ] پیرازولها
۱۸۴	۴-۴	روشهای سنتز پیرازولو[ $a-2,1$ ][ $4,2,1$ ] تری آزول ها
۱۸۴	۱-۴-۴	تشکیل حلقه از اجزای غیر حلقوی
۱۸۴	۲-۴-۴	سنتز حلقه با تشکیل یک پیوند
۱۸۵	۳-۴-۴	سنتز حلقه با تشکیل دو پیوند
۱۸۵	۱-۳-۴-۴	تشکیل دو پیوند متصل به اتمهای نیتروژن سرپل از اجزاء اتمی [۳+۲]
۱۸۷	۲-۳-۴-۴	تشکیل یک پیوند متصل به اتم نیتروژن سرپل از اجزاء اتمی [۳+۲]
۱۹۰	۳-۳-۴-۴	تشکیل یک پیوند متصل به اتم نیتروژن سرپل از اجزاء اتمی [۴+۱]
۱۹۲	۵-۴	سنتز ۳،۲-دی هیدرو-۳،۱-دی اکسو- $5H, 1H$ -پیرازولو[ $a-2,1$ ][ $4,2,1$ ] تری آزولها
	۱-۵-۴	مکانیسم واکنش ایزوسیانیدها، استرهای استیلنی (دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها)
۱۹۳	و ۴-آریل یورآزول ها و اثبات ساختار فرآورده ها	
۱۹۴	۶-۴	بخش تجربی
	۱-۶-۴	روش کار برای سنتز ۳،۲-دی هیدرو-۳،۱-دی اکسو- $5H, 1H$ -پیرازولو[ $a-2,1$ ][ $4,2,1$ ]
۱۹۴		تری آزولها
۱۹۴	۲-۶-۴	نتیجه گیری
	۳-۶-۴	داده های طیفی ۳،۲-دی هیدرو-۳،۱-دی اکسو- $5H, 1H$ -پیرازولو[ $a-2,1$ ][ $4,2,1$ ] تری
۱۹۵		آزولها

فهرست شکلها	
۲۶	شکل ۱-۱- ساختار X-ray ترکیب ۵۶b
۳۸	شکل ۱-۲- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵۶a
۳۹	شکل ۱-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵۶a
۴۰	شکل ۱-۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶a
۴۱	شکل ۱-۵- گسترده طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶a
۴۲	شکل ۱-۶- طیف IR ترکیب ۵۶a
۴۳	شکل ۱-۷- طیف Mass ترکیب ۵۶a
۴۴	شکل ۱-۸- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵۶f
۴۵	شکل ۱-۹- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵۶f
۴۶	شکل ۱-۱۰- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶f
۴۷	شکل ۱-۱۱- گسترده طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶f
۴۸	شکل ۱-۱۲- طیف IR ترکیب ۵۶f
۴۹	شکل ۱-۱۳- طیف Mass ترکیب ۵۶f
۵۰	شکل ۱-۱۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵۶i
۵۱	شکل ۱-۱۵- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵۶i
۵۲	شکل ۱-۱۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶i
۵۳	شکل ۱-۱۷- گسترده طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶i
۵۴	شکل ۱-۱۸- گسترده طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵۶i
۵۵	شکل ۱-۱۹- طیف IR ترکیب ۵۶i
۵۶	شکل ۱-۲۰- طیف Mass ترکیب ۵۶i
۸۷	شکل ۲-۱- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۳۵a
۸۸	شکل ۲-۲- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۳۵a
۸۹	شکل ۲-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۳۵a
۹۰	شکل ۲-۴- گسترده طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۳۵a
۹۱	شکل ۲-۵- طیف IR ترکیب ۱۳۵a
۹۲	شکل ۲-۶- طیف Mass ترکیب ۱۳۵a

۹۳	شکل ۷-۲- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۳۵c
۹۴	شکل ۸-۲- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۳۵c
۹۵	شکل ۹-۲- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۳۵c
۹۶	شکل ۱۰-۲- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۳۵c
۹۷	شکل ۱۱-۲- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۳۵c
۹۸	شکل ۱۲-۲- طیف IR ترکیب ۱۳۵c
۹۹	شکل ۱۳-۲- طیف Mass ترکیب ۱۳۵c
۱۲۱	شکل ۱-۳- ساختار X-ray ترکیب ۲۱۷a
۱۳۰	شکل ۲-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷a
۱۳۱	شکل ۳-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷a
۱۳۲	شکل ۴-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷a
۱۳۳	شکل ۵-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷a
۱۳۴	شکل ۶-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷a
۱۳۵	شکل ۷-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۲۱۷a
۱۳۶	شکل ۸-۳- طیف IR ترکیب ۲۱۷a
۱۳۷	شکل ۹-۳- طیف Mass ترکیب ۲۱۷a
۱۳۸	شکل ۱۰-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷d
۱۳۹	شکل ۱۱-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷d
۱۴۰	شکل ۱۲-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷d
۱۴۱	شکل ۱۳-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷d
۱۴۲	شکل ۱۴-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۲۱۷d
۱۴۳	شکل ۱۵-۳- طیف IR ترکیب ۲۱۷d
۱۴۴	شکل ۱۶-۳- طیف Mass ترکیب ۲۱۷d
۱۴۵	شکل ۱۷-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷f
۱۴۶	شکل ۱۸-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷f
۱۴۷	شکل ۱۹-۳- گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲۱۷f
۱۴۸	شکل ۲۰-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۲۱۷f

۱۴۹	شکل ۳-۲۱- طیف IR ترکیب ۲۱۷f
۱۵۰	شکل ۳-۲۲- طیف Mass ترکیب ۲۱۷f
۱۷۴	شکل ۴-۱- طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۲۵۵e
۱۷۵	شکل ۴-۲- طیف $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۲۵۵e
۱۷۶	شکل ۴-۳- طیف IR ترکیب ۲۵۵e
۱۷۷	شکل ۴-۴- طیف Mass ترکیب ۲۵۵e
۱۷۸	شکل ۴-۵- طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۲۵۵h
۱۷۹	شکل ۴-۶- گسترده طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۲۵۵h
۱۸۰	شکل ۴-۷- گسترده طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۲۵۵h
۱۸۱	شکل ۴-۸- گسترده طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۲۵۵h
۱۸۲	شکل ۴-۹- طیف $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۲۵۵h
۱۸۳	شکل ۴-۱۰- طیف IR ترکیب ۲۵۵h
۲۰۳	شکل ۴-۱۱- طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۳۰۲a
۲۰۴	شکل ۴-۱۲- گسترده طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۳۰۲a
۲۰۵	شکل ۴-۱۳- طیف $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۳۰۲a
۲۰۶	شکل ۴-۱۴- طیف IR ترکیب ۳۰۲a
۲۰۷	شکل ۴-۱۵- طیف Mass ترکیب ۳۰۲a
۲۰۸	شکل ۴-۱۶- طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۳۰۲g
۲۰۹	شکل ۴-۱۷- گسترده طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۳۰۲g
۲۱۰	شکل ۴-۱۸- گسترده طیف $^1\text{H}$ NMR ترکیب ۳۰۲g
۲۱۱	شکل ۴-۱۹- طیف $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب ۳۰۲g
۲۱۲	شکل ۴-۲۰- طیف IR ترکیب ۳۰۲g
۲۱۳	شکل ۴-۲۱- طیف Mass ترکیب ۳۰۲g



## فهرست جدول

۲۴	جدول ۱-۱- ترکیبات اسپيروسیکلوپنتا دی انیل- $N,N$ - باربیتوریک اسید
۸۰	جدول ۱-۲- ترکیبات دی آلکیل $H_4$ - پیرولولو [ $ij-3,2,1$ ] کینولین- $5,4$ - دی کربوکسیلات
۱۱۹	جدول ۱-۳- ترکیبات $H_4$ - پیریدو [ $a-2,1$ ] پیریمیدین- $4,3$ - دی کربوکسیلات
۱۶۳	جدول ۱-۱-۴- ترکیبات ۷- اکسو- $H_7,1H$ - پیرازولو [ $a-2,1$ ] پیرازولها
	جدول ۲-۱-۴- ترکیبات ۲،۳- دی هیدرو- $3,1$ - دی اکسو- $H_5,1H$ - پیرازولو [ $a-2,1$ ] [ $4,2,1$ ] تری
۱۹۲	آزولها

# فصل اول

سنتز اسپرو سیکلوپنتادی انیل- $N,N$ -دی متیل باربیتوریک اسید ها از واکنش سه جزئی و تک ظرفی  $C-H$  اسید ( $N,N$ -دی متیل باربیتوریک اسید)، آلدهیدها، دی آروئیل استیلن ها و تری فنیل فسفین

### ۱-۱ مقدمه

#### ۱-۱-۱ واکنشهای چند جزئی

زمان انجام فرایند سنتز ترکیبات به میزان پیچیدگی ساختار و تعداد پیوندهای جدید مورد نیاز در ماده شیمیایی هدف بستگی دارد و در طراحی این فرایندها همواره مسیریابی مورد نظر هستند که در آنها حداکثر پیوندهای شیمیایی در حداقل مراحل از واکنش تشکیل شوند. در سنتز علاوه بر خواصی مانند فضا ویژه بودن، فضا گزین بودن، شیمی گزین بودن، جهت گزین بودن و غیره که امروزه به طور گسترده مورد توجه شیمیدان قرار گرفته اند. ویژگی هایی مانند سادگی دسترسی و استفاده از مواد اولیه در طول فرایند، صرفه جویی در زمان، تعداد افراد، هزینه و شرایط محیط زیست نیز مورد مطالعه قرار می گیرند. بنابراین سنتز ایده آل فرایندی است که در کمترین مراحل، با ساده ترین روش ها، به صورت تک ظرفی و با استفاده از واکنشگرهای ساده قابل دسترس و دوستدار محیط زیست، در کمترین زمان و کمترین هزینه و بیشترین درجه سلامتی، محصولات متنوع را با بازده مناسب تولید کند. لذا در سالهای اخیر از واکنشهای چند جزئی و تک ظرفی به فراوانی در مقالات مختلف شیمی سنتز استفاده می شود.

واکنش های چند جزئی فرآیندهایی هستند که در آنها به تعداد سه یا بیشتر از مواد اولیه در یک مرحله از واکنش، در یک ظرف شرکت کرده و محصولی را تولید نمایند که بخشهایی از هر یک از مواد اولیه در آن موجود باشند. این نام، واکنشهایی را که در آنها حداقل سه گروه عاملی که برخی از آنها بخشهایی از یک مولکول باشند را نیز در بر می گیرد.

تاریخچه کاربرد این واکنشها به بیش از یک قرن گذشته برمی گردد. مهمترین آنها مانند سنتز اسید آمینه استریکر<sup>۱</sup> (۱۸۵۰)، سنتز دی هیدروپیریدین هانتچ<sup>۲</sup> (۱۸۸۲)، سنتز دی هیدرو پیریمیدین بیگینلی<sup>۳</sup> (۱۸۹۱)، واکنش مانیخ<sup>۴</sup> (۱۹۱۲)، واکنش پسرینی<sup>۵</sup> (۱۹۲۱) و واکنش یوگی<sup>۶</sup> (۱۹۵۹) که تا به امروز نیز در سنتز انواع ترکیبات دارویی همچنان کاربرد دارند.

امروزه در توسعه و طراحی واکنش های چند جزئی نه تنها میزان فعال بودن مواد اولیه مطالعه می شود، بلکه به ساختار و فعالیت واسطه های ایجاد شده در ظرف واکنش نیز توجه ویژه می شود. واسطه های فعال کربوکاتیونی، کربانیونی، کاربونی، رادیکالی و غیره که از واکنش اولیه بوجود می آیند می توانند با مواد اولیه دیگر بلافاصله ترکیب شده و ساختارهای پیچیده ای را بوجود آورند. امروزه از این روش در سنتز انواع داروها و ترکیبات طبیعی با ساختارهای پیچیده استفاده می شود [۱].

### ۲-۱-۱ سیکلوپنتادی ان ها و اهمیت آنها

سیکلوپنتادی ان ها حد واسطه های سنتزی بسیار مفیدی هستند. از این ترکیبات برای سنتز سیستم های حلقوی از طریق واکنش دیلز-آلدر بین مولکولی و درون مولکولی استفاده شده است. همچنین این ترکیبات به عنوان لیگاند در شیمی کئوردیناسیون و کاتالیزور همگن در پلیمریزاسیون آلکن ها به کار می روند [۱].

### ۳-۱-۱ روش های تهیه ی سیکلوپنتادی ان ها

در متون شیمی روشهای زیادی برای تهیه سیکلوپنتادی ان ها و مشتقات آنها گزارش شده است که در اینجا به تعدادی از آنها اشاره می کنیم.

---

<sup>1</sup>- Strecker  
<sup>2</sup>-Hantsch  
<sup>3</sup>-Biginelli  
<sup>4</sup>-Mannich  
<sup>5</sup>-Passerini  
<sup>6</sup>-Ugi