

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

٢٧٠٤١

# دانشگاه شهید بهشتی



## دانشگاه شهید بهشتی دانشکده علوم گروه شیمی

### بایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی آلی

### عنوان:

اندازه گیری قدرت اسیدی گروه NH انامینونها با استفاده از طیف بینی  
رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و شبیه سازی کامپیوتری

### استاد راهنما:

جناب آقای دکتر احمد شعبانی

### استاد مشاور:

جناب آقای دکتر عیسی یآوری

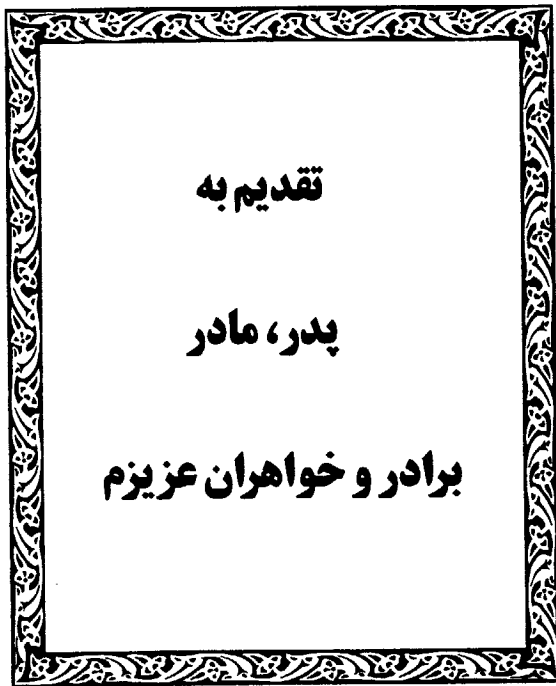
### نگارش:

فائزه صادقی نجات

تیرماه ۱۳۷۷

۳۵۶۶۲

۲۷۰۴۸



تقدیم به

پدر، مادر

برادر و خواهران عزیزم

در ابتدا لازم است تا لزحمات بی‌شائبه استاد لرجه‌ندم جناب آقای دکتر شعبانی که در اجرای این پروژه مرا یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی را بنمایم. همچنین لز جناب آقای دکتر یاوری به خاطر راهنمایی‌های مفیدشان سپاسگزارم. لز ریاست محترم دانشکده علوم جناب آقای دکتر صفری، رئیس گروه دانشکده شیمی، جناب آقای دکتر زهدی به خاطر فراهم نمودن امکانات این تحقیق کمال تشکر را دارم. لز جناب آقای بیژن‌زاده به خاطر زحماتی که در گرفتن طیفهای *NMR* این پروژه متحمل شده‌اند نیز بسیار سپاسگزارم.

چکیده پایان نامه / رساله

نطفه "تایب شود"

نام خانوادگی دانشجو: مادقی نجات، فائضه	
عنوان پایان نامه: اندازه گیری قدرت اسیدی گروه NH انا مینونها با استفاده از طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و شبیه سازی کامپیوتری	
استاد راهنما: جناب آقای دکتر احمد شعبانی	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
محل تحصیل (دانشگاه): شهید بهشتی	
دانشکده: علوم	تاریخ فارغ التحصیلی: تیر ۱۳۷۷
تعداد صفحات: ۹۱	
کلید واژه ها: (واژه ها ترکیب بیانگر موضوع های پایان نامه است) انامینون، تبادل پروتون NH، $^1\text{H NMR}$ ، شبیه سازی	
چکیده: (حد اکثر دو صفحه)	
<p>تبادل پروتون یکی از واکنشهای بنیادی شیمی بوده و روشی قدرتمند جهت مطالعه ساختار رودینا میک پپتیدها و پروتئینها محسوب می شود. بررسی مستقیم فرآیند تبادل در این ترکیبات، به علت حجیم بودن ساختمان آنها دشوار می باشد. فلذا، در این تحقیق، انا مینونها به عنوان مدلی جهت بررسی اثرات فضایی، پیوند هیدروژنی درون ملکولی و بین ملکولی، حلال، استخلاف، در سرعت تبادل پروتون گروه NH کاتالیزه شده با اسید، انتخاب شده اند. داده های سینتیکی با استفاده از روش <math>^1\text{H NMR}</math> و شبیه سازی کامپیوتری محاسبه شده است.</p>	

## فهرست

صفحه	عنوان
فصل اول - ساختار انامینون‌ها	
۱-۱	مقدمه
۲-۱	ساختار ملکولی انامینونها
۳-۱	خواص طیفی انامینونها
۱-۳-۱	طیف ماوراء بنفش (UV)
۲-۳-۱	طیف مادون قرمز (IR)
۳-۳-۱	طیف رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
۴-۱	خواص فیزیکوشیمیایی انامینونها
۱-۴-۱	پیکربندی و صورتبندی انامینونها
۵-۱	واکنشهای شیمیایی
۱-۵-۱	واکنش با یک الکترون دوست
۲-۵-۱	واکنش با یک هسته دوست
فصل دوم - سنتز انامینونها	
۱-۲	مقدمه
۲-۲	واکنش آمینها با ترکیبات کربونیل دار
۱-۲-۲	استفاده از آمونیوم استات
۱-۲-۲	استفاده از کاتالیزور بازی
۳-۲	استفاده از استرهای استیلنی یا کتونهای استیلنی
۴-۲	استفاده از نمکهای نیتریل
۵-۲	بهره‌گیری از واکنش مانیخ

۳۲	۶-۲ حلقوی شدن انامینها.....
۳۳	۷-۲ استفاده از امواج میکروویو.....
۳۷	۸-۲ روشهای اختصاصی سنتز انامینونها.....
	فصل سوم - روشهای اندازه گیری قدرت اسیدی با استفاده از طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته
۴۰	۱-۳ مقدمه.....
۴۱	۲-۳ استفاده از تکنیک اشباع - انتقال.....
۴۵	۱-۲-۳ محاسبه ثابت های سرعت.....
۵۰	۳-۳ روش تبادل پروتون - دوتریم.....
۵۳	۴-۳ اندازه گیری سرعت نسبی تبادل در واکنش کاتالیز شده با باز.....
۵۶	۵-۳ اندازه گیری سرعت مطلق تبادل در واکنش کاتالیز شده با اسید.....
	فصل چهارم - کاربرد طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته در مطالعه سرعت واکنش تبادل پروتون NH در سری انامینونها
۶۰	۱-۴ مقدمه.....
۶۱	۲-۴ رزونانس مغناطیسی هسته پویا (D NMR).....
۶۵	۳-۴ اندازه گیری ثابت سرعت فرآیندهای کاتالیز شده با اسید یا باز.....
۶۶	الف - اندازه گیری سرعت نسبی تبادل.....
۶۷	ب - اندازه گیری سرعت مطلق تبادل.....
	بخش تجربی
	فصل پنجم - مطالعه سرعت واکنش تبادل پروتون NH در انامینونها با استفاده از $^1\text{H}$ NMR و شبیه سازی کامپیوتری
۷۵	۱-۵ تهیه انامینوکتونها.....

۷۵	۱-۱-۵ مقدمه
۷۵	۲-۱-۵ سنتز انامینونها با استفاده از امواج میکروویو
۷۶	۳-۱-۵ سنتز ۴-بنزیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون
۷۷	۴-۱-۵ سنتز ۱و۳-دی فنیل-۳-بنزیل آمینو-۲-پروپن-اون
۷۸	۵-۱-۵ سنتز ۴-بنزیل آمینو-۱،۱،۵،۵-هگزا فلئوئورو-۳-پنتن-۲-اون
۷۹	۶-۱-۵ سنتز ۳-بنزیل آمینو-۲-سیکلو هگزن-اون
۸۰	۷-۱-۵ سنتز ۳-بنزیل آمینو ۵و۵ دی متیل-۲-سیکلو هگزن-اون
۸۲	۲-۵ اندازه گیری قدرت اسیدی انامینوکتونهای (I) تا (V)
۸۲	۱-۲-۵ مقدمه
۸۲	۲-۲-۵ روش آزمایش
۸۳	۳-۲-۵ آنالیز ریخت خطها
۸۷	۴-۲-۵ محاسبات نیمه تجربی مکانیک کوانتومی AM۱ و MNDO
۹۰	۵-۲-۵ بحث و نتیجه گیری
۹۰	الف- اثر پیوند هیدروژنی
۹۰	ب- اثر حلال
۹۱	ج- اثر استخلاف
۹۱	د- اثر فضایی

پیوست ۱: مواد شیمیایی و حلالها

پیوست ۲: وسایل و دستگاهها

پیوست ۳: متن برنامه ۱ D NMR و ۲ D NMR

پیوست ۴: طیفهای IR و <sup>1</sup>H NMR

مراجع

چکیده

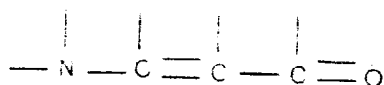


# فصل اول

# ساختار انامینونها

## ۱-۱ مقدمه

برای اولین بار کلمه انامینون<sup>(۱)</sup> توسط گرین هیل<sup>(۲)</sup> [۱] به ترکیبات منوآمینه ۳و۱ دی کتونها و یا ۳-کتواسترها اطلاق شد. این ترکیبات دارای ساختمان کلی زیر می‌باشند.



(۱-۱)

وجود سیستم مزدوج  $\text{O} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{NH}$ ، خواص شیمیایی ویژه‌ای به این ترکیبات بخشیده و آنها را در یک طبقه جداگانه از ترکیبات آلی قرار داده است. ترکیبات ۳-کتونیتریلها نیز به علت واکنش پذیری مشابهی که با این ترکیبات دارند می‌توانند در این طبقه قرار داده شوند [۲].

$\beta$ -کتوانامینها، متداولترین انامینون‌هایی هستند که در سنتز مواد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات از یک آمین و ترکیبات ۳و۱-دی‌کربونیل‌دار و یا یک آمین و استراستیلنی بدست می‌آیند. فعالترین موقعیت آنها اتم نیتروژن و کربن بتا می‌باشد، که بعنوان یک هسته دوست دوتایی<sup>(۳)</sup> در سنتز بسیاری از ترکیبات هتروسیکل مثل پیریدین‌ها، پیرولها، پیریمیدین‌ها، ایزوکسازولها مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگر چه در بعضی موارد گروه متیل یا متیلن موقعیت  $\alpha$  نیز از خود خصلت هسته دوستی نشان می‌دهد.

از طرف دیگر، در واکنشهای حلقه زائی بسته به نوع ماده اولیه، گروه کربونیل یا کربن  $\alpha$  از

---

1- Enaminone

2- Greenhill

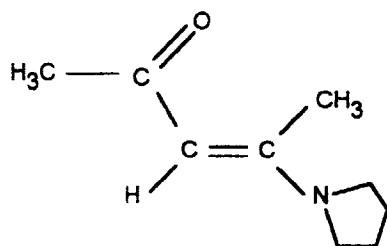
3- Bisnucleophiles

خود می تواند خصلت الکتروفیلی نشان دهد. مسیر واکنش بسته به شرایط واکنش تغییر می کند و تا حدودی می توان مکان گزینی<sup>(۱)</sup> واکنش را تحت کنترل درآورد.

از انامینونهایی با استخلافات مناسب می توان در تهیه ترکیباتی مانند: ایندولها، کاربازولها، کوئینولینها، آکریدینها و فنانتريدینها و حلقه های آروماتیک استفاده نمود.

## ۲-۱ ساختار ملکولی انامینونها

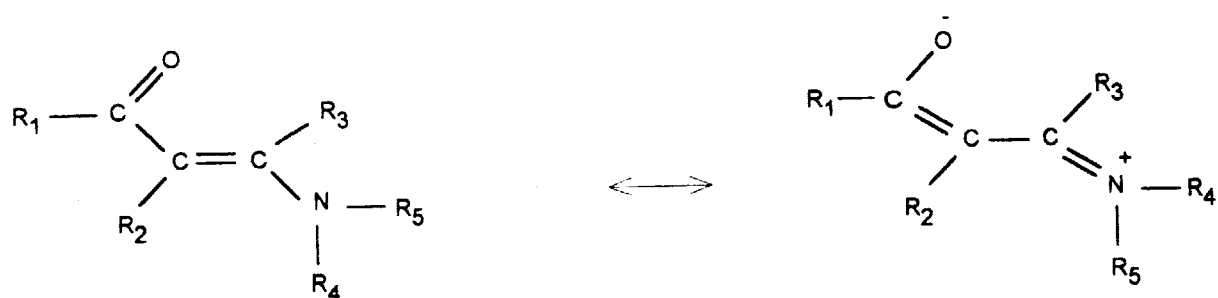
طبق اطلاعات بدست آمده از مطالعه تفرق اشعه x در انامینونهای مختلف، طول پیوند C=C بلندتر و C-N کوتاهتر از مقدار متداول برای پیوند دوگانه و یک گانه می باشد. برای مثال در ترکیب (۲-۱)، که یک الگوی بدون پیوند هیدروژنی می باشد، کل ملکول مسطح است. وجود سیستم بخشنده - پذیرنده از طریق پیوندهای مزدوج به خوبی در فرمهای مزومری (۳-۱) نشان داده شده است.



(۲-۱) E - ۴ - N - پیرولیدیل - ۳ - پنتن - ۲ - اون

---

### 1- Regioselectivity



(۳-۱)

به علت وجود فرمهای مزومری (۳-۱) طول پیوند C=C بلندتر از حد معمول حدود

$1/380 \text{ \AA}$  و پیوند C-N کوتاهتر از حد معمول  $1/348 \text{ \AA}$  می باشد [۳].

وجود یک گروه الکترون کشنده مانند کریوکسیل در موقعیت  $\beta$  می تواند به مقدار قابل

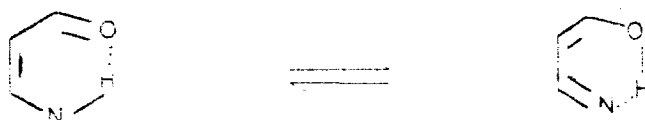
ملاحظه ای قدرت بازی اتم نیتروژن انامین را کاهش داده و بر قدرت اسیدی گروه NH آن

ببفزاید [۴].

مطالعاتی که با استفاده از طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته صورت گرفته، نشان

می دهد که در انامینهایی که با گروه کتون، استر و یا نیتریل مزدوج باشند، تا توتومرایمین - انول

سهم قابل ملاحظه ای در ساختار هیبریدی پیدا می کند.

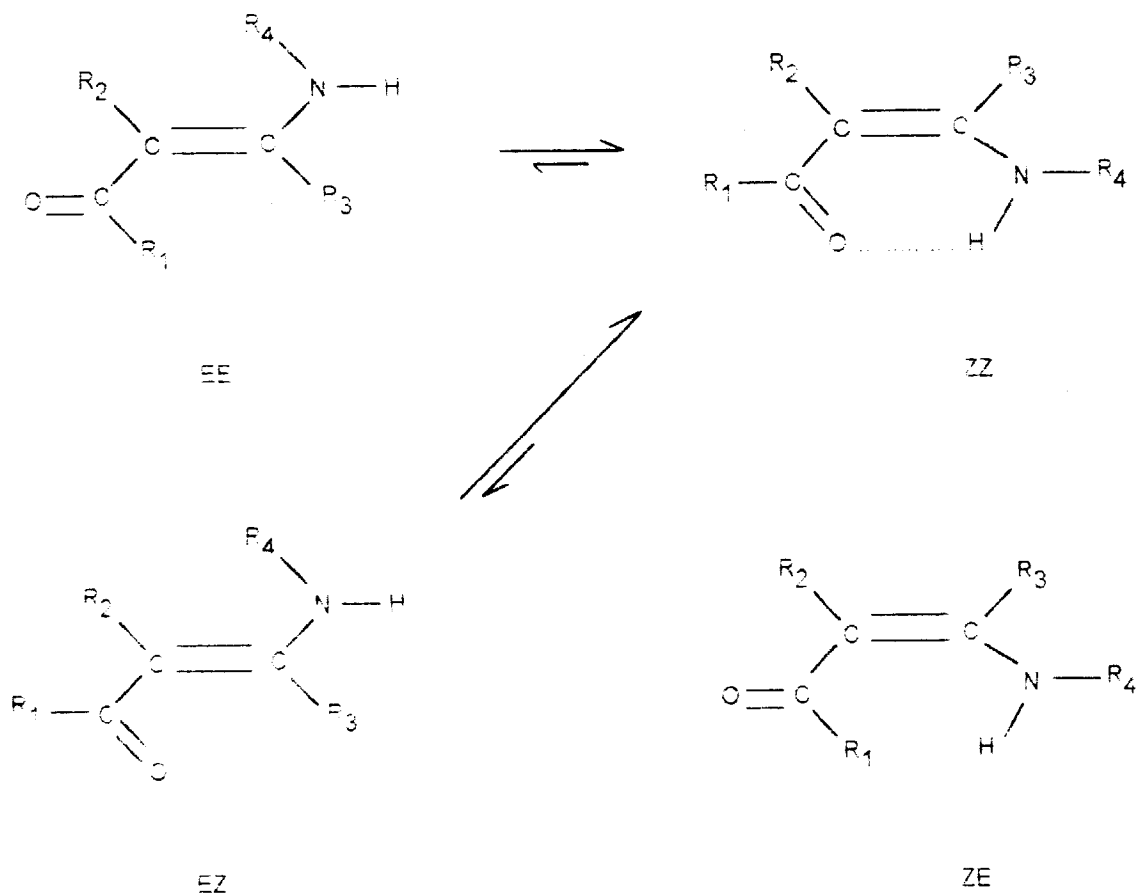


(۴-۱)

### ۳-۱- خواص طیفی انامینونها

۱-۳-۱ طیف ماوراء بنفش (UV)

انامینونهایی که در موقعیت بتای خود استخلاف دارند، وابستگی شدیدی در طیف UV آنها با نوع استخلاف در این سری از ترکیبات دیده می شود. ایزومریزاسیون سیس-ترانس انامینو آلدئیدها یا کتونهای نوع دوم (۱-۵)، در سال ۱۹۷۶ توسط دابروسکی<sup>(۱)</sup> با استفاده از طیف UV مورد مطالعه قرار گرفت [۵]. طیف آنها در توافق کامل با قواعد وود وارد-فیزر بود و به خوبی تغییرات طیفی ناشی از ایزومریزاسیون را نشان می داد.



(۵-۱)

بطور کلی انامینونهایی با صورت بندی ثابت ترانس -s- ترانس معمولاً در ناحیه با

$\epsilon = 25000-35000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$   $285-305 \text{ nm}$  و سیستمهای سیس -s- سیس در طول موج