

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

عنوان پایان نامه:

مطالعه‌ی واکنش کتوآزیریدین‌ها با مشتقات تیواوره

و

واکنش ناحیه و فضا‌گزين N -آسیل کتوآزیریدین‌ها و سنتز ۴-بنزوئیل

اکسازولین‌ها

استاد راهنما:

دکتر حشمت الله صمیمی

استاد مشاور:

دکتر ابوالفضل سمنانی

توسط:

زهرا شمس فلاورجانی

مهر ماه ۱۳۹۰



**Shahrekord University
Faculty of Basic Sciences**

Study of reaction of keto aziridines with thiourea derivatives

&

**Regio and stereo controlled reaction of N-acyl keto aziridines
and synthesis of 4-benzoyl oxazolines**

M. Sc. thesis of organic chemistry

Supervisor:

Dr. Heshmat A. Samimi

Advisor:

Dr. Abolfazl Semnani

By:

Zahra Shams Falavarjani

2010

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه شهرکرد است.

پاسکزاری

منت خدای را عزوجل که طاعتش موجب قربت است و به سگزارش مزید نعمت.

تخت خدای را سگزارم که توفیق فراگیری و کسب علم را به زندگی ام هدیه نمود. اکنون که به لطف و یاری پروردگار دوره کارشناسی ارشد را به پایان رسانده ام، بر خود لازم می دانم که از کلیه افرادی که مراد این راه یاری نموده اند تشکر و قدردانی نمایم.

به استاد خوش فکر، منطقی، مهربان و کرانقدرم جناب آقای دکتر صمیمی که همواره از راهبانی های ارزنده و محبت-
های صمیمانه ایشان بهره مند بوده ام مراتب سپاس و قدردانی خود را تقدیم می نمایم. افتخارم این است که دانشجوی
ایشان بوده و، هتم و تا آخر عمر خود را دیدن محبت های ایشان می دانم. از جناب آقای دکتر سمنانی که استاد مشاوره
این پایان نامه بوده اند و تجارب ارزنده ای در اختیارم قرار داده اند پاسکزارم.

از اساتید بزرگوارسی که به عنوان داور مطالعه دقیق پایان نامه را به عهده داشته اند صمیمانه تشکر می نمایم. از اساتید
بزرگوار گروه شیمی تشکر و قدردانی می نمایم.

به پدر و مادر عزیزم که تا ابد و ابدار محبتشان، هتم صمیمانه ترین سپاس ها را تقدیم می نمایم.
سپاس فراوان از همسر مهربانم، که علیرغم سختی های بسیار همواره در طول تحصیل مشوق من بوده است.

تقدیم بہ

پدر بزرگوارم

مادر عزیزم

و

ہمسفر مہربانم

Abstract

N-heterocyclic compounds constitute an important class of compounds which has attracted chemists from various areas due to their unique processes and capacities to serve as synthetic precursor or mediator in a multitude of chemical processes. Aziridines have been classified as activated or nonactivated. Among the reactions of aziridines, deamination of aziridines have been attractive because of their Mechanistic, structural, thermodynamic, and theoretical aspects. Herein we report the reaction of *cis* and *trans* non-activated aziridines using I₂/diethyl thiourea that give sole corresponding *trans*-alkenes in high yields.

Several synthetic methods have been developed for the preparation of oxazolines in recent years. A great number of oxazoline with biological activities have also been isolated from marine organisms. Herein synthesis of keto-oxazolines in the presence of Fe(NO₃)₃ was developed. A proposal mechanism has been developed for ring expansion reaction in *N*-Acyl Aziridine to oxazolines.

Keyword: Aziridin, Oxazolin , Ring expansion reaction .

چکیده

ترکیب‌های هتروسیکل نیتروژن‌دار گروه مهمی از ترکیبات را تشکیل می‌دهند که به دلیل خواص منحصر به فرد و اهمیت آن‌ها به عنوان پیش ماده یا حدواسط‌های سنتز در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی توجه شیمیدان‌های زیادی را به خود جلب کرده‌اند. آزیپردین‌ها به دو دسته فعال و غیرفعال تقسیم‌بندی می‌شوند. در بین واکنش‌های آزیپردین‌ها، واکنش آمین‌زدایی به خاطر جنبه‌های مکانیسمی، ساختاری، ترمودینامیکی و جنبه تئوری جذاب بوده است. در اینجا واکنش آمین‌زدایی سپس و ترانس کتوآزیپردین‌های غیرفعال با ید و دی‌اتیل‌تیواوره گزارش شده است که ترانس الکن با بازده بالا تولید می‌شود.

چندین روش سنتزی برای تهیه اکسازولین‌ها به دلیل اهمیت این ترکیبات در سال‌های اخیر گزارش شده است و نیز تعداد زیادی از آن‌ها به خاطر فعالیت‌های بیولوژیکی از موجودات دریایی جداسازی شده‌اند. در اینجا سنتز ناحیه و فضاگزین کتوآکسازولین‌ها در حضور $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ارائه شده است یک مکانیسم پیشنهادی جهت واکنش گسترش حلقه در N -آسیل آزیپردین‌ها و تبدیل به اکسازولین‌ها ارائه شده است.

کلیدواژه‌ها: آزیپردین، اکسازولین، واکنش گسترش حلقه.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده
۱	۱- آزیردین
۲	۱-۱ ویژگی ساختاری در آزیردین‌های N -استخلاف شده
۳	۲-۱ کاربرد آزیردین
۳	۱-۲-۱ خواص بیولوژیکی آزیردین
۶	۲-۲-۱ کاربرد آزیردین در صنعت
۷	۳-۱ تهیه آزیردین‌ها
۷	۱-۳-۱ تهیه آزیردین‌ها از آمین‌الکل‌ها
۸	۲-۳-۱ تهیه آزیردین‌ها از اپوکسیدها
۹	۳-۳-۱ تهیه آزیردین‌ها از آلکن‌ها
۱۰	۴-۳-۱ تهیه آزیردین‌ها از ایمین‌ها
۱۲	۴-۱ واکنش‌های آزیردین
۱۳	۱-۴-۱ واکنش گسترش حلقه
۱۷	۲-۴-۱ واکنش باز شدن حلقه
۲۱	۳-۴-۱ واکنش آمین‌زدایی آزیردین
۲۲	۵-۱ هدف
	فصل دوم: بخش تجربی
۲۴	تکنیک‌های عمومی
۲۵	۱-۲ سنتز چالکون

۲۶	۲-۲ دی برم دار کردن چالکون
۲۶	۱-۲-۲ سنتز ۲،۳-دی برم-۱،۳-دی فنیل پروپان-۱-اون (۲،۳-دی برم چالکون)
۲۶	۲-۲-۲ سنتز ۲،۳-دی برم-۱-فنیل-۳-۳-نیتروفنیل پروپان-۱-اون
۲۶	۳-۲-۲ سنتز ۲،۳-دی برم-۱-فنیل-۳-۳-متوکسی پروپان-۱-اون
۲۶	۴-۲-۲ سنتز ۲،۳-دی برم-۱-فنیل-۳-۳-دی کلروفنیل پروپان-۱-اون
۲۷	۳-۲ سنتز ترانس-۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین
۲۷	۱-۳-۲ سنتز ترانس-۲-بنزوئیل-۳-۳-دی کلروفنیل آزیریدین
۲۷	۲-۳-۲ سنتز ترانس-۲-بنزوئیل-۳-۳-فنیل آزیریدین
۲۷	۳-۳-۲ سنتز ترانس-۲-بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل آزیریدین
۲۸	۴-۳-۲ سنتز ترانس-۲-بنزوئیل-۳-۳-متوکسی فنیل آزیریدین
۲۸	۴-۲ سنتز سیس-۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین
۲۸	۱-۴-۲ سنتز سیس-۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین
۲۸	۲-۴-۲ سنتز سیس-۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل آزیریدین
۲۸	۳-۴-۲ سنتز سیس-۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-۳-متوکسی فنیل آزیریدین
۲۸	۴-۴-۲ سنتز سیس-۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-۳-دی کلروفنیل آزیریدین
۲۹	۵-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین ها با مشتقات تیواوره
۲۹	۱-۵-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل آزیریدین با دی اتیل تیواوره
۲۹	۲-۵-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-دی کلرو فنیل آزیریدین با دی اتیل تیواوره
۲۹	۳-۵-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-متوکسی فنیل آزیریدین با دی اتیل تیواوره
۲۹	۴-۵-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-فنیل آزیریدین با دی اتیل تیواوره
۳۰	۶-۲ واکنش ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین ها با مشتقات تیواوره

- ۳۰ ۱-۶-۲ واکنش سیس ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین با دی اتیل تیواوره
- ۳۰ ۲-۶-۲ واکنش سیس ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل) آزیریدین با دی اتیل تیواوره
- ۳۰ ۳-۶-۲ واکنش سیس ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-۳-متوکسی فنیل) آزیریدین با دی اتیل تیواوره
- ۳۰ ۴-۶-۲ واکنش سیس ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-۳-(۴و۲-دی کلروفنیل) آزیریدین با دی اتیل تیواوره
- ۳۱ ۷-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین ها با بنزوئیل کلرید
- ۳۱ ۱-۷-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین با بنزوئیل کلرید
- ۳۱ ۲-۷-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل) آزیریدین با بنزوئیل کلرید
- ۳۲ ۸-۲ تهیه ترانس-کتواکسازولین ها
- ۳۲ ۱-۸-۲-۱ واکنش ۱و۲-دی بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین با نیترات آهن و تهیه ترانس-۴-بنزوئیل-۵و۲-دی فنیل اکسازولین
- ۳۲ ۲-۸-۲ واکنش ۱و۲-دی بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل) آزیریدین با نیترات آهن و تهیه ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-۳-نیتروفنیل) اکسازولین
- ۳۲ ۳-۸-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین با ۳-نیتروبنزوئیل کلرید و نیترات آهن و تهیه ترانس-۵-فنیل-۴-بنزوئیل-۲-۳-نیترو-فنیل) اکسازولین
- ۳۳ ۴-۸-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-۴-کلروفنیل) آزیریدین با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن و تهیه ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-۴-کلروفنیل) اکسازولین
- ۳۳ ۵-۸-۲ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۳-۴و۲-دی کلروفنیل) آزیریدین با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن و تهیه ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-۴و۲-دی کلروفنیل) اکسازولین

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۴ ۱-۳ سنتز چالکون ها
- ۳۵ ۱-۱-۳ سنتز ۳-۳-(۴و۲-دی کلروفنیل)-۱-فنیل پروپ-۲-ان-۱-اون

- ۳-۲ سنتز آزیریدین‌های N -استخلاف شده با آلکیل ۳۶
- ۳-۲-۱ مکانیسم پیشنهادی سنتز آزیریدین‌ها و N -آلکیل‌کتوآزیریدین ۳۸
- ۳-۳ واکنش کتو آزیریدین‌ها با مشتقات تیواوره ۳۸
- ۳-۳-۱ انتخاب کاتالیزگر مناسب جهت واکنش آزیریدین با مشتقات تیواوره ۳۸
- ۳-۳-۲ انتخاب حلال مناسب جهت واکنش آزیریدین‌ها با مشتقات تیواوره ۳۹
- ۳-۳-۳ واکنش ترانس-۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین با مشتقات تیواوره ۳۹
- ۳-۳-۴ واکنش ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین با مشتقات تیواوره ۴۰
- ۳-۴ تهیه ترانس-کتو اکسازولین‌ها ۴۱
- ۳-۴-۱ سنتز ۱ و ۲-دی‌بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین در حضور تری‌اتیل‌آمین ۴۱
- ۳-۴-۲ سنتز ۱ و ۲-دی‌بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل آزیریدین در حضور تری‌اتیل‌آمین ۴۲
- ۳-۴-۳ انتخاب کاتالیزگر مناسب جهت تبدیل ۱ و ۲-دی‌بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین‌ها به اکسازولین‌ها ۴۳
- ۳-۴-۴ انتخاب حلال مناسب جهت تبدیل ۱ و ۲-دی‌بنزوئیل-۳-آریل آزیریدین‌ها به اکسازولین‌ها ۴۴
- ۳-۴-۵ واکنش کتوآزیریدین‌های مختلف با آروئیل کلرید در حضور نیترات آهن ۴۴
- ۳-۴-۶ واکنش ۱ و ۲-دی‌بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین با نیترات آهن و تهیه ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-اکسازولین (الف) ۴۵
- ۳-۴-۷ واکنش ۱ و ۲-دی‌بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل آزیریدین با نیترات آهن و تهیه ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-اکسازولین (ب) ۴۶
- ۳-۴-۸ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین با ۳-نیتروبنزوئیل کلرید و نیترات آهن و تهیه ترانس-۵-فنیل-۴-بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل اکسازولین (ج) ۴۷
- ۳-۴-۹ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۴-کلروفنیل آزیریدین با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن (د) ۴۸
- ۳-۴-۱۰ واکنش ۲-بنزوئیل-۳-۴-دی‌کلروفنیل آزیریدین با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن (چ) ۴۹
- ۳-۴-۱۱ مکانیسم پیشنهادی واکنش کتوآزیریدین‌ها با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن ۵۰

فهرست شکل‌ها و شماها

صفحه	عنوان
۱	شکل (۱-۱) ترکیبات هتروسیکل سه عضوی
۲	شکل (۲-۱) آزیریدین‌های <i>N</i> -استخلاف شده
۲	شکل (۳-۱) رزونانس در آزیریدین غیرفعال
۳	شمای (۱-۱) آزیریدین‌ها عامل آلکیل‌دارکنندگی قوی در موجودات زنده
۴	شمای (۲-۱) خاصیت ضد سرطانی آزیریدین
۵	شکل (۴-۱) آنتی‌بیوتیک‌های تهیه شده از آزیریدین‌ها
۵	شمای (۳-۱) تهیه ترکیب (II) از آزیریدین
۶	شکل (۵-۱) آزیریدین‌های موجود در برخی محصولات طبیعی
۶	شمای (۴-۱) تهیه آلکالوئیدها از آزیریدین‌ها
۷	شمای (۵-۱) برخی روش‌های تهیه آزیریدین‌ها
۷	شمای (۶-۱) تهیه آزیریدین‌ها از آمین‌الکل‌ها
۸	شمای (۷-۱) تهیه آزیریدین‌های کایرال از آمینوالکل‌های کایرال
۸	شمای (۸-۱) تهیه آزیریدین‌ها از اپوکسیدها
۹	شمای (۹-۱) تهیه اپوکسیدهای کایرال
۹	شمای (۱۰-۱) تهیه آزیریدین‌های کایرال از اپوکسیدهای کایرال
۱۰	شمای (۱۱-۱) تهیه آزیریدین‌ها از آلکن‌ها با افزایش INCO یا IN_3
۱۰	شمای (۱۲-۱) تهیه آزیریدین‌ها از آلکن‌ها با افزایش مایکل
۱۰	شمای (۱۳-۱) تهیه آزیریدین‌ها از آلکن‌ها با افزایش نابترن
۱۰	شمای (۱۴-۱) تهیه آزیریدین‌ها از ایمین‌ها با افزایش ایلیدگوگرد
۱۱	شمای (۱۵-۱) تهیه آزیریدین‌ها از آلکن‌ها بوسیله واکنش دارزن

- ۱۲ شمای (۱-۱۶) تهیه آزیردین‌ها از ایلیدها
- ۱۲ شکل (۱-۶) انواع واکنش‌های آزیردین
- ۱۳ شمای (۱-۱۷) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی β -لاکتام
- ۱۳ شمای (۱-۱۸) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی γ -لاکتام
- ۱۴ شمای (۱-۱۹) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی تiazولین بوسیله یون تیوسیانات
- ۱۴ شمای (۱-۲۰) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی تiazولین در حضور سولفید هیدروژن
- ۱۴ شمای (۱-۲۱) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی تiazولیدین در حضور دی‌سولفیدکربن
- ۱۵ شمای (۱-۲۲) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی ایمیدازولین در حضور برمید روی
- ۱۵ شمای (۱-۲۳) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی ایمیدازولین در حضور سدیم یدید
- ۱۵ شمای (۱-۲۴) گسترش حلقه آزیردین به حلقه چهار‌عضوی آرتیدین
- ۱۶ شمای (۱-۲۵) گسترش حلقه آزیردین بوسیله اسیدها
- ۱۶ شمای (۱-۲۶) گسترش حلقه آزیردین بوسیله حرارت
- ۱۶ شمای (۱-۲۷) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی اکسازولیدین
- ۱۶ شمای (۱-۲۸) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی اکسازولین بوسیله واکنش هاین
- ۱۷ شمای (۱-۲۹) گسترش حلقه آزیردین به حلقه پنج‌عضوی اکسازولین
- ۱۷ شکل (۱-۷) دسته‌بندی آزیردین‌ها به دو دسته فعال و غیر فعال
- ۱۷ شکل (۱-۸) مکان حمله هسته‌دوست‌ها به حلقه آزیردین
- ۱۸ شمای (۱-۳۰) باز شدن حلقه آزیردین غیرفعال از طرف کربن پر استخلاف‌تر
- ۱۸ شمای (۱-۳۱) باز شدن حلقه آزیردین با استفاده از نوکلئوفیل N_3^-
- ۱۹ شمای (۱-۳۲) باز شدن حلقه آزیردین با استفاده از هالیدها و واکنشگر تری‌فنیل فسفین
- ۱۹ شمای (۱-۳۳) باز شدن حلقه آزیردین با استفاده از نیتریک اکسید

- ۱۹ شمای (۳۴-۱) باز شدن حلقه آزیردین با استفاده از آزید در حضور کاتالیست $AlCl_3$
- ۲۰ شمای (۳۵-۱) باز شدن حلقه آزیردین در حضور هالیدهای روی
- ۲۰ شمای (۳۶-۱) باز شدن حلقه آزیردین با استفاده از پتاسیم تیوسیانات در حضور پرکلرات لیتیم
- ۲۰ شمای (۳۷-۱) باز شدن حلقه آزیردین با استفاده از اسید لوئیس و ارگانوکوپرات‌ها
- ۲۱ شمای (۳۸-۱) آمین‌زدایی آزیردین بوسیله N_2O_4
- ۲۱ شمای (۳۹-۱) آمین‌زدایی آزیردین با نیتروزیل کلرید
- ۲۱ شمای (۴۰-۱) آمین‌زدایی آزیردین با استفاده از دی‌فلوئوروآمین
- ۲۲ شمای (۴۱-۱) آمین‌زدایی آزیردین با استفاده از ترکیبات آلی فلزی
- ۲۳ شمای (۴۲-۱) آمین‌زدایی آزیردین‌های غیرفعال
- ۲۳ شمای (۴۳-۱) گسترش حلقه آزیردین به اکسازولین‌ها
- ۳۴ شمای (۱-۳) سنتز چالکون‌ها
- ۳۵ شمای (۲-۳) سنتز ۳-(۲و۴-دی‌کلروفنیل)-۱-فنیل پروپ-۲-ان-۱-اون
- ۳۵ شکل (۱-۳) انواع چالکون‌ها
- ۳۶ شمای (۳-۳) سنتز دی‌برمو چالکون
- ۳۶ شکل (۲-۳) انواع دی‌برمو چالکون‌ها
- ۳۶ شمای (۴-۳) سنتز آزیردین‌های N -استخلاف شده با آلکیل
- ۳۷ شکل (۳-۳) انواع آزیردین‌های N -استخلاف شده
- ۳۸ شمای (۵-۳) سنتز N -آلکیل‌کتوآزیردین
- ۳۹ شمای (۶-۳) آمین‌زدایی کتو آزیردین‌ها
- ۴۰ شمای (۷-۳) واکنش ۱-بنزیل-۲-بنزوئیل-۳-آریل کتو آزیردین‌ها با مشتقات تیواوره
- ۴۲ شمای (۸-۳) سنتز ۱و۲-دی‌بنزوئیل-۳-فنیل آزیردین

۴۲	شمای (۹-۳) سنتز ۱ و ۲-دی بنزوئیل-۳-۳-نیتروفنیل) آزیریدین
۴۳	شمای (۱۰-۳) اثر کاتالیزگر مناسب جهت واکنش کتوآزیریدین ها با بنزوئیل کلرید
۴۴	شمای (۱۱-۳) واکنش کتوآزیریدین های مختلف با آروئیل کلرید در حضور نیترات آهن
۴۵	شمای (۱۲-۳) واکنش کتوآزیریدین ها با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن
۴۶	شکل (۴-۳) مقایسه اکسازولین (الف) با ایزومرش
۴۷	شکل (۵-۳) مقایسه اکسازولین (ب) با ایزومرش
۴۸	شکل (۶-۳) مقایسه اکسازولین (ج) با ایزومرش
۴۹	شکل (۷-۳) اطلاعات طیفی اکسازولین (د)
۵۰	شکل (۸-۳) اطلاعات طیفی اکسازولین (چ)
۵۱	شمای (۱۳-۳) مکانیسم پیشنهادی واکنش کتوآزیریدین ها با بنزوئیل کلرید و نیترات آهن
۵۱	شکل (۹-۳) چرخش پیوند C-C
۵۲	شکل ۱-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ۲،۴-دی کلروچالکون
۵۳	شکل ۲-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۲-بنزوئیل-۳-(۲ و ۴-دی کلروفنیل) آزیریدین
۵۴	شکل ۳-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱- بنزیل - ۲ - بنزوئیل - ۳ - فنیل آزیریدین
۵۵	شکل ۴-۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱- بنزیل - ۲ - بنزوئیل - ۳ - فنیل آزیریدین
۵۶	شکل ۵-۴: طیف IR ۳- نیترو چالکون
۵۷	شکل ۶-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ چالکون
۵۸	شکل ۷-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۱،۲-دی بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین
۵۹	شکل ۸-۴: طیف IR ترانس-۱،۲-دی بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین
۶۰	شکل ۹-۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترانس-۱،۲-دی بنزوئیل-۳-فنیل آزیریدین
۶۱	شکل ۱۰-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۱،۲-دی بنزوئیل-۳-(متا- نیترو فنیل) آزیریدین

- شکل ۴-۱۱ : طیف IR ترانس-۱،۲-دی بنزوئیل-۳-(متا-نیتروفنیل) آزیریدین ۶۲
- شکل ۴-۱۲ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۴-بنزوئیل-۲،۵-دی فنیل اکسازولین ۶۳
- شکل ۴-۱۳ : طیف IR ترانس-۴-بنزوئیل-۵و۲-دی فنیل اکسازولین ۶۴
- شکل ۴-۱۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۵-بنزوئیل-۲،۴-دی فنیل اکسازولین ۶۵
- شکل ۴-۱۵ : طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترانس-۵-بنزوئیل-۲،۴-دی فنیل اکسازولین ۶۶
- شکل ۴-۱۶ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۳-نیتروفنیل) اکسازولین ۶۷
- شکل ۴-۱۷ : طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۳-نیتروفنیل) اکسازولین ۶۸
- شکل ۴-۱۸ : طیف IR ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۳-نیتروفنیل) اکسازولین ۶۹
- شکل ۴-۱۹ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۵-بنزوئیل-۴-(۳-نیتروفنیل) اکسازولین ۷۰
- شکل ۴-۲۰ : طیف IR ترانس-۲-فنیل-۵-بنزوئیل-۴-(۳-نیتروفنیل) اکسازولین ۷۱
- شکل ۴-۲۱ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۵-فنیل-۴-بنزوئیل-۲-(۳-نیتروفنیل) اکسازولین ۷۲
- شکل ۴-۲۲ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۵-بنزوئیل-۲-(۳-نیتروفنیل) -۴-فنیل اکسازولین ۷۳
- شکل ۴-۲۳ : طیف IR ترانس-۵-بنزوئیل-۲-(۳-نیتروفنیل) -۴-فنیل اکسازولین ۷۴
- شکل ۴-۲۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۴-کلروفنیل) آزیریدین ۷۵
- شکل ۴-۲۵ : طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۴-کلروفنیل) آزیریدین ۷۶
- شکل ۴-۲۶ : طیف IR ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۴-کلروفنیل) آزیریدین ۷۷
- شکل ۴-۲۷ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۲و۴-دی کلروفنیل) اکسازولین ۷۸
- شکل ۴-۲۸ : طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترانس-۲-فنیل-۴-بنزوئیل-۵-(۲و۴-دی کلروفنیل) اکسازولین ۷۹

فهرست جداول

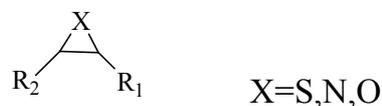
صفحه	عنوان
۳۹	جدول (۱-۳) واکنش آمین‌زدایی آزیریدین در حضور کاتالیزگرهای مختلف در حلال اتانول
۴۰	جدول (۲-۳) واکنش برخی کتو آزیریدین‌ها با مشتقات تیواوره
۴۱	جدول (۳-۳) واکنش ۲-بنزوئیل کتو آزیریدین‌ها با مشتقات تیواوره
۴۴	جدول (۴-۳) واکنش گسترش حلقه کتو آزیریدین‌ها در حضور کاتالیزگرهای مختلف
۴۵	جدول (۵-۳) واکنش کتو آزیریدین‌های مختلف با بنزوئیل کلرید در حضور نیترات آهن

فصل اول

مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده :

۱- آزیریدین

ترکیبات هتروسیکل سه عضوی^۱ با یک هترواتم (شکل ۱-۱) از نقطه نظر سنتزی و مکانیسمی جایگاه مهمی را در شیمی آلی به خود اختصاص داده‌اند. قرار دادن یک هترواتم به جای یکی از کربن-های حلقه سیکلو پروپان تغییرات وسیعی در خواص فیزیکی و شیمیایی ترکیب می‌گذارد که این تغییرات به علت تفاوت در مقدار زاویه موجود و مقدار مورد انتظار بر اساس هیبریداسیون است که نتیجه این امر ایجاد به فشار زاویه‌ای در حلقه است و منجر به ایجاد خواص ویژه‌ای در ترکیب می‌شود.



شکل (۱-۱) ترکیبات هتروسیکل سه عضوی

ترکیبات هتروسیکل سه عضوی نیتروژن‌دار که آزیریدین نامیده می‌شوند اهمیت بسزایی در شیمی آلی دارد. آزیریدین‌ها^۲ نه تنها به عنوان ترکیبات فعال بیولوژیکی، بلکه به عنوان حدواسط‌های مهمی در سنتز شیمی به کار می‌روند. این ترکیبات قابلیت‌های زیادی برای شرکت در انواع واکنش‌های باز شدن حلقه^۳، گسترش حلقه^۴، نوآرایی^۵، الکترون‌دوستی^۶، پلیمری شدن^۷، آمین‌زدایی^۸ و غیره دارند. انجام هر یک از این واکنش‌ها به استخلاف‌های روی حلقه و همچنین شرایط واکنش بستگی دارد. [۸-۱].

-
- 1- Three membered
 - 2-Aziridines
 - 3-Ring opening
 - 4-Ring expansion
 - 5-Rearrangement
 - 6-electrophilic
 - 7-Polimerization
 - 8-Deamination

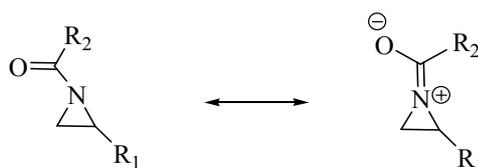
۱-۱ ویژگی ساختاری در آزیردین‌های *N*-استخلاف شده

شیمی آزیردین‌ها در مقایسه با اپوکسیدها به دلیل حضور یک ظرفیت بیشتر روی هترو اتم از پیچیدگی بیشتری برخوردار است. در واکنش‌های باز شدن حلقه [۲] اغلب به ویژه در مورد بازهای قوی، پیوند N-H باید برای جلوگیری از پروتون‌زدایی و واکنش‌های جانبی محافظت شود. به علاوه اگر استخلاف بتواند بار منفی روی نیتروژن را پایدار نماید ایده آل خواهد بود (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲) آزیردین‌های *N*-استخلاف شده

از سال ۱۹۶۰ با توجه به طبیعت استخلاف روی نیتروژن آزیردین‌ها به دو دسته تقسیم شده‌اند. گروه اول آزیردین‌های غیر فعال شده هستند که در این ترکیبات نیتروژن خاصیت بازی دارد و اغلب طی واکنش‌های باز شدن حلقه در حضور اسیدهای پروتونه یا لوئیس اسیدها منجر به تشکیل نمک-های آمونیوم نوع چهارم می‌شوند. گروه دوم آزیردین‌های فعال شده هستند که هنگام حمله هسته-دوست^۱ در باز شدن حلقه، استخلاف (سولفونیل، سولفینیل، فسفوریل، فسفینیل، کاربامیل یا آسیل) روی نیتروژن به واسطه رزونانس باعث پایداری حالت گذار^۲ می‌شود (شکل ۱-۳). در آزیردین‌ها رزونانس ضعیفی بین الکترون نیتروژن و پیوند X=O استخلاف روی نیتروژن وجود دارد که علت آن را می‌توان به افزایش فشار، که در ارتباط با ایزومر رزونانسی شبه آمیدی است مربوط داشت [۲].



شکل (۱-۳) رزونانس در آزیردین غیرفعال

1-Nucleophile
2-Transition state