

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه هرمز
دانشکده علوم پایه

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای غلامحسین خلیلی رساله واحدی خود را با عنوان: «استز چند جزئی ترکیبات آلی نیشروژن دار با استفاده از هیدرازونیل کلریدها» در تاریخ ۸۹/۷/۲۷ 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 باوری	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 ابوب بازگیر	استادیار	
۵- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر فیروز مطلوبی مقدم	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:
و کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی آلی است
که در سال ۱۳۸۹ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر علی بابا، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر علی بابا و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر علی بابا 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، تأديه 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 علی بابا دانشجوی رشته شیمی آلی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:

۱۹۷۷/۲



دانشگاه تربیت مدرس
معاونت پژوهشی

بسمتعالی
جمهوری اسلامی ایران

شماره
تاریخ
پست

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

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری 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 هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

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 با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها 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 معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ه ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

اینجانب، خلیلی، دانشجوی رشته فیزیک، ورودی سال تحصیلی ۱۳۸۰، مقطع دکتری دانشکده فیزیک، متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضاء:

تاریخ: ۱۳۹۰/۷/۲۰

تهران، جلال‌آباد، میدان خوارزمی

مردود پستی: ۳۱۸-۱۱۵

تلفن: ۸۸۰۱۱۰۰۱

دورنگار: ۸۸۰۰۵۰۲۵

res@modares.ac.ir

www.modares.ac.ir



دانشکده: علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی (آلی)

عنوان رساله:

سنتز چند جزئی ترکیبات آلی نیتروژن دار با استفاده از هیدرازونیل کلرید

نام دانشجو:

غلامحسین خلیلی

استاد راهنما:

دکتر عیسی یاوری

مهر ماه 1389

با سپاس قلبی از استاد علم و اخلاق جناب آقای دکتر عیسی یآوری

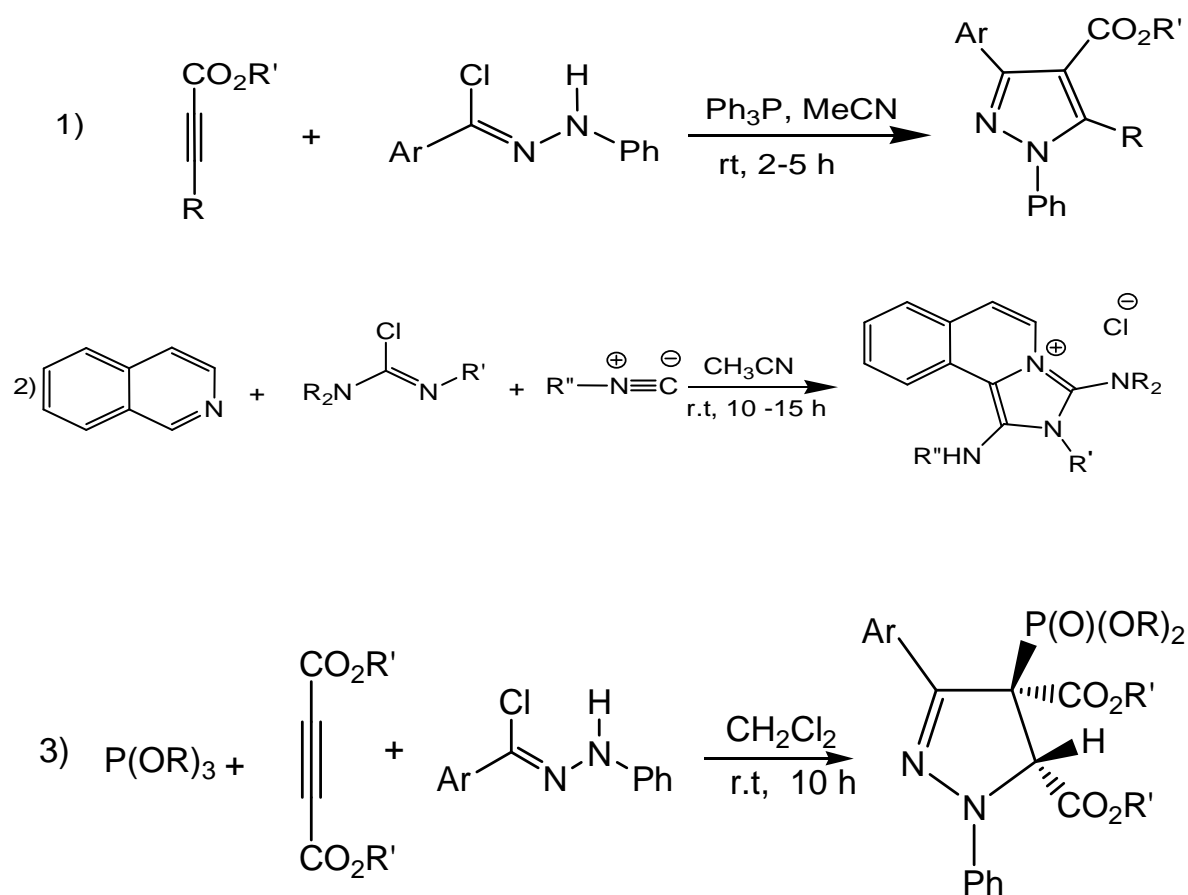
تقدیم به همسر عزیزم که صبوری تحسین بر انگیز او روشنی بخش من در این ایام
بوده است.

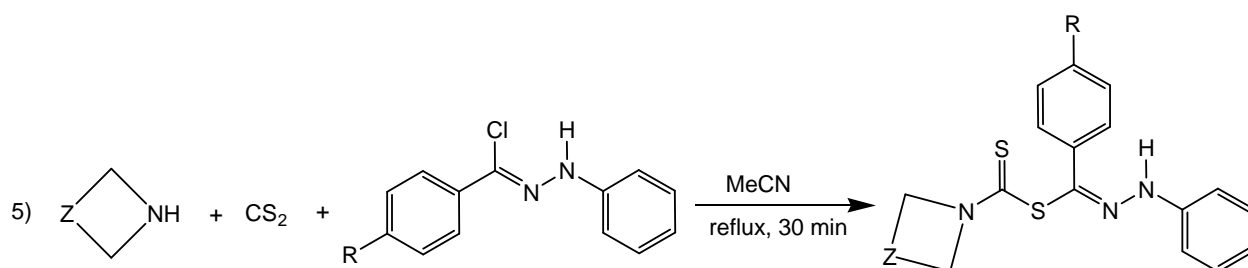
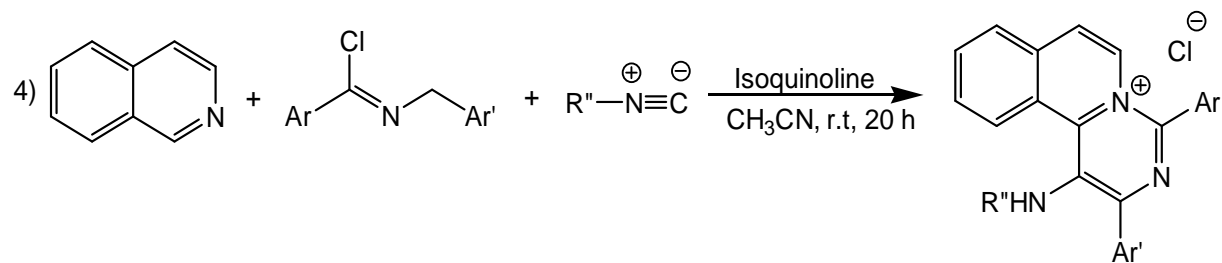
با سپاس قلبی از مادر فداکارم

با سپاس از دوستان عزیزم

چکیده

در این پژوهش سنتز چند جزیی برخی سیستم های هتروسیکلی جدید با استفاده از هیدرازونیل کلرید ها و ایمیدویل کلرید ها گزارش می شود. مشتق های گوناگون پیرازول (واکنش ۱ و ۳)، $2H$ -ایمیدازو[۵,۱- a] ایزوکینولینیوم کلرید (واکنش ۲) و پیریمیدو[۶,۱- a] ایزوکینولینیوم کلرید (واکنش ۴) با بازده خوب سنتز شده اند. مشتق های جدید بنزوکربوتیوهیدرازونات ها (واکنش ۵) نیز با استفاده از آمین های نوع دوم، CS_2 و هیدرازونیل کلرید ها تهیه شده اند.





کلید واژه: هیدرازونیل کلرید؛ تری فنیل فسفین؛ آلکیل پروپیولات؛ دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات؛ پیرازول؛ کلروفرمامیدین؛ ایمیدویل کلرید؛ ایزوسیانید؛ ایزوکینولین؛ 2H-ایمیدازو[5,1-a]ایزوکینولینیوم کلرید؛ پیریمیدو[6,1-a]ایزوکینولینیوم کلرید؛ فسفونیل پیرازول؛ تری آلکیل فسفیت؛ آمین؛ کربن دی سولفید؛ بنزو کربوتیوهیدرازونات.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ای بر واکنش پذیری هیدرازونیل کلرید

- 1-1 مقدمه ۲
- ۲-1 واکنش پذیری ۳
- 3-1 روش های سنتزی هیدرازونیل کلرید ۴
- ۴-1 واکنش های هیدرازونیل کلرید ۷
- 1-4-1 واکنش با هتروسیکل های 3 عضوی دارای یک هترواتم ۷
- ۲-۴-1 واکنش با هتروسیکل های ۴ عضوی ۸
- 3-4-1 واکنش با هتروسیکل های 5 عضوی ۸
- ۴-۴-1 واکنش هیدرازونیل کلرید با حلقه های ۶ تایی... ۱۱
- 5-4-1 واکنش هیدرازونیل کلرید با هتروسیکل های دو حلقه ای ۱۴
- 6-4-1 واکنش با ترکیبات متیلنی فعال ۱۷
- ۷-۴-1 واکنش با آمین ها ۱۸
- 8-4-1 واکنش با تیو اوره ۲۰
- ۹-۴-1 واکنش با آنیون تیوسیانات ۲۱
- 10-4-1 واکنش با آنیون استات ۲۲

۱۱-۴-۱ واکنش با آزید ۲۲

12-4-1 واکنش با فنول ها و تیو فنول ها ۲۳

۱۳-۴-۱ واکنش با سیانید ۲۴

14-4-1 واکنش با بنزن سولفینات ۲۵

فصل دوم: سنتز چند جزئی برخی مشتق های استخلاف دار

۳-(آریل)-۱- فنیل $-H$ - پیرازول با استفاده از هیدرازونیل کلرید، تری فنیل فسفین و استر های استیلنی

1-2 مقدمه ۲۷

2-2 روش های سنتز ترکیبات پیرازول ۲۷

1-2-2 روش سنتزی کنور ۲۸

2-2-2 روش حلقه زایی 1, 3-دو قطبی ۲۹

3-2 سنتز چند جزئی برخی مشتق های استخلاف دار ۳-(آریل)-۱- فنیل $-H$ - پیرازول

با استفاده از هیدرازونیل کلرید، تری فنیل فسفین و استر های

استیلنی ۳۹

4-2 نتایج و بحث ۴۰

5-2 بخش تجربی ۴۲

1-5-2 دستگا ها و مواد شیمیایی ۴۲

2-5-2 روش عمومی سنتز آریل هیدرازونیل ۴۳

3-5-2 روش عمومی سنتز هیدرازونیل کلرید ۴۳

4-5-2 روش عمومی سنتز ۳-(آریل)-۱-فنیل- H - پیرازول ۴۳

فصل سوم: سنتز $2H$ -ایمیدازو[5,1- a] ایزوکینولینیوم کلرید با استفاده از کلروفرامیدین،

ایزوسیانید و ایزوکینولین

1-3 مقدمه ۵۵

2-3 روش های سنتز ترکیبات ایمیدازو[5,1- a] ایزوکینولین ۵۵

3-3 روش های سنتز ترکیبات $2H$ - ایمیدازو[5,1- a] ایزوکینولینیوم کلرید با استفاده از

کلروفرامیدین، ایزوسیانید و ایزوکینولین ۶۰

4-3 بخش تجربی ۶۴

1-4-3 روش عمومی سنتز مستقات او ره ۶۴

2-4-3 روش عمومی سنتز ترکیبات هتروسیکل استخلاف دار $2H$ - ایمیدازو[5,1- a]

ایزوکینولینیوم کلرید ۶۵

فصل چهارم: سنتز فسفونیل پیرازول ها

1-4 مقدمه ۷۷

2-4 روش های سنتز فسفونیل پیرازول ۷۷

3-4 سنتز دیاستروگزین مشتقات 3-(آریل)-1-فنیل-4-(فسفوریل)- $1H$ -پیرازول
ت

با استفاده از هیدرازونیل کلرید، استرهای استیلنی و آلکیل فسفیت ها	۸۶
4-4 نتایج و بحث	۸۷
5-4 بخش تجربی	۹۱
1-5-4 روش سنتز مشتقات 3-(آریل)-1- فنیل-۴- (فسفوریل) - H -۱-پیرازول	۹۱
فصل پنجم: سنتز پیریمیدو [۶,۱- a] ایزوکینولینیوم کلرید پر استخلاف با استفاده از ایمیدویل کلرید، ایزو سیانید در مجاورت ایزوکینولین از طریق واکنش Cascade	
1-5-4 مقدمه	۱۰۸
2-5 نتایج و بحث	۱۱۰
3-5 روش عمومی سنتز پیریمیدو [۶,۱- a] ایزوکینولینیوم کلرید	۱۱۳
فصل ششم: سنتز 1- بنزو تیوکربوهیدرازونات با استفاده از واکنش آمین های نوع دوم با کربن دی سولفید در حضور هیدرازونیل کلرید	
1-6 مقدمه	۱۲۴
2-6 روش های سنتز دی تیوکاربامات	۱۲۴
3-6 سنتز 1-بنزو تیو کربوهیدرازونات	۱۲۶
4-6 روش عمومی سنتز مشتقات 1-بنزو تیوکربت یو هیدرازونات	۱۲۸
منابع و مراجع	۱۳۹

فهرست شکل ها

فصل دوم

- شکل 1-2 طیف Mass ترکیب **62f** ۵۰
- شکل 2-2 طیف ^{13}C NMR ترکیب **۶۲f** ۵۱
- شکل 3-2 طیف ^1H NMR ترکیب **۶۲f** ۵۲
- شکل 4-2 طیف IR ترکیب **62f** ۵۳

فصل سوم

- شکل 1-3 طیف Mass ترکیب **30a** ۷۰
- شکل 2-3 طیف Mass باز شده ترکیب **30a** ۷۱
- شکل 3-3 طیف ^{13}C NMR ترکیب **۳۰a** ۷۲
- شکل 4-3 طیف ^1H NMR ترکیب **۳۰a** ۷۳
- شکل 5-3 طیف ^1H NMR باز شده ترکیب **۳۰a** ۷۴
- شکل 6-3 طیف IR ترکیب **30a** ۷۵

ح

فصل چهارم

- شکل 1-4 طیف Mass ترکیب **44a** ۱۰۱
- شکل 5-4 طیف ^{31}P NMR ترکیب **44a** ۱۰۲

۱۰۳	شکل 2-4 طیف ^{13}C NMR ترکیب ۴۴a
۱۰۴	شکل 1-4 طیف ^1H NMR ترکیب ۴۴a
۱۰۵	شکل 3-4 طیف IR ترکیب 44a
۱۰۶	شکل 6-4 ساختار 44a براساس پراش پرتو ایکس
		شکل 7-4 ساختار سلول واحد بلورهای ترکیب 44a بر اساس نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس
۱۰۶	

فصل پنجم

۱۱۹	شکل 1-5 طیف Mass ترکیب 5a
۱۲۰	شکل 2-5 طیف ^{13}C NMR ترکیب ۵a
۱۲۱	شکل 3-5 طیف ^1H NMR ترکیب ۵a
۱۲۲	شکل 4-5 طیف IR ترکیب 5a

فصل ششم

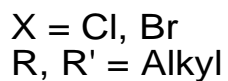
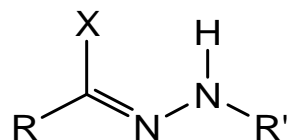
- ۱۳۴ 1-6 طیف Mass ترکیب **14c**
- ۱۳۵ 2-6 طیف Mass باز شده ترکیب **14c**
- ۱۳۶ 3-6 طیف ^{13}C NMR ترکیب **14c**
- ۱۳۷ 4-6 طیف ^1H NMR ترکیب **14c**
- ۱۳۸ 5-6 طیف IR ترکیب **14c**

فصل اول

مقدمه ای بر واکنش پذیری هیدرازونیل کلرید در سنتز ترکیبات آلی

1- مقدمه

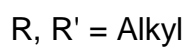
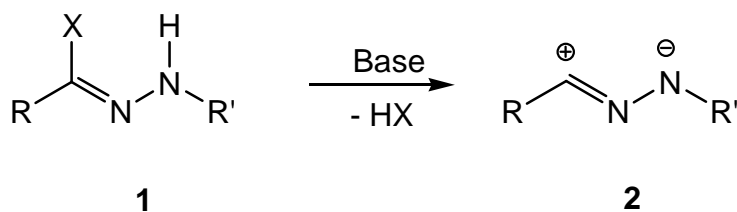
هیدرازونیل هالیدها (شکل 1-1)، بویژه هیدرازونیل کلرید به عنوان پیش ماده فعال در شیمی آلی و شیمی هتروسیکل به کار می روند. این دسته از ترکیبات از دهه های گذشته برای طراحی و سنتز ترکیبات جدید مورد توجه قرار گرفته اند. پیوند مهم ایمیدویل هالید (کلرید) آنها در بسیاری از واکنش های شیمیایی نقش دارد. علاوه بر این، هیدرازونیل کلرید دارای یک گروه عاملی NH است که در واکنش ها به عنوان پروتون اسیدی عمل می کند.



شکل 1-1

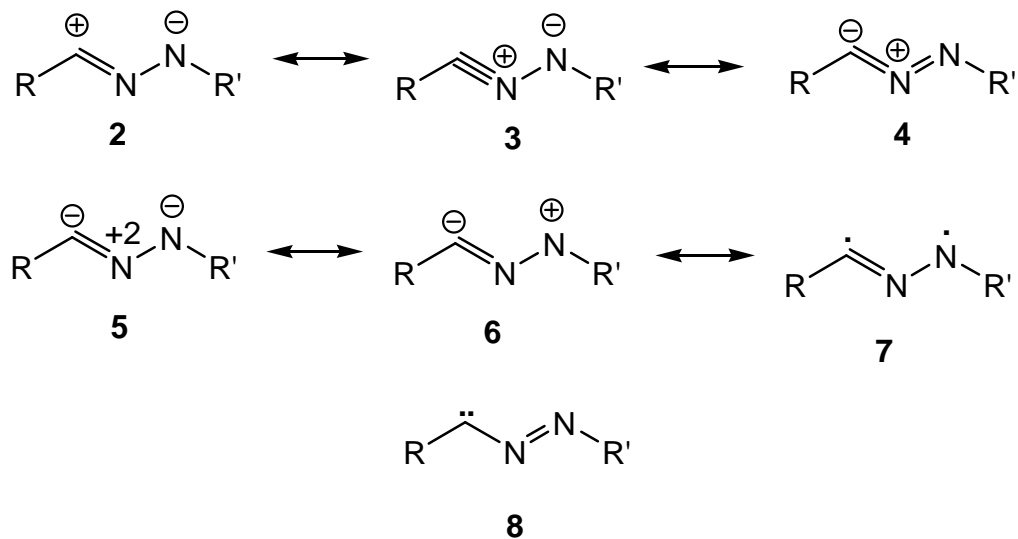
2-1 واکنش پذیری

با در نظر گرفتن اهداف سنتزی، می توان از هیدرازونیل هالیدها به عنوان واکنشگرهای فعال استفاده کرد. حذف 3,1 هیدروژن هالید از هیدرازونیل هالیدها با استفاده از باز، روشی عمومی برای تهیه نیتریل ایمین محسوب می شود [4-1]. هیدروهالوژن زدایی هیدرازونیل هالیدها با استفاده از نقره نیترات یا نقره کربنات امکان پذیر است [5-7].



شمای 1-1

نیتریل ایمین حاصل از حذف HCl از هیدرازونیل کلرید، شامل یک سیستم انعطاف پذیر 4 الکترونی π است که از لحاظ نظری فرم های رزونانسی زیر را دارد (شمای 2-1).



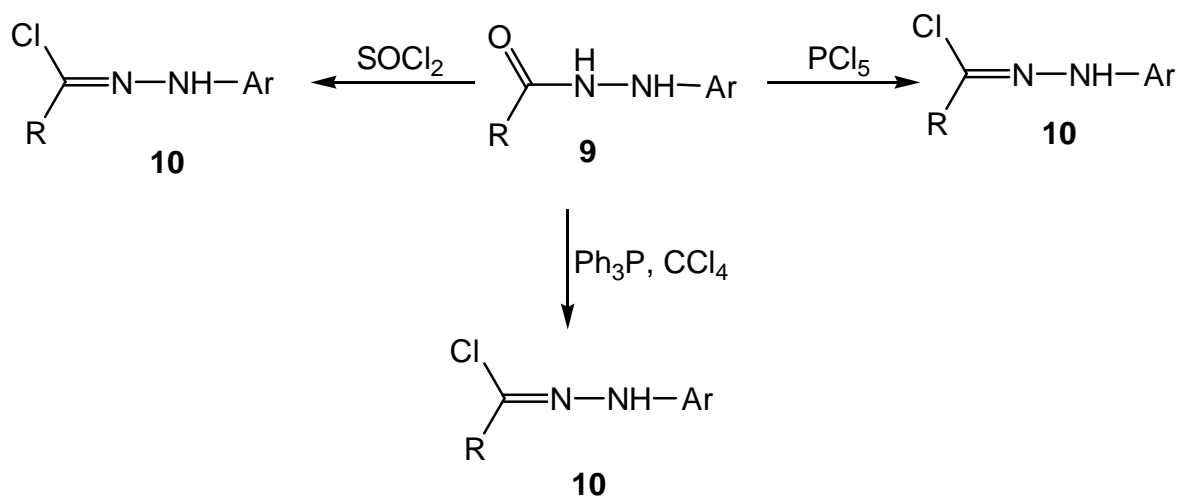
شمای 2-1

محاسبات نشان می دهد که فرم های رزونانسی (2) و (3) پایدارترند و سهم بیشتری در هیبرید رزونانسی دارند [8].

3-1 روشهای سنتزی هیدرازونیل کلرید

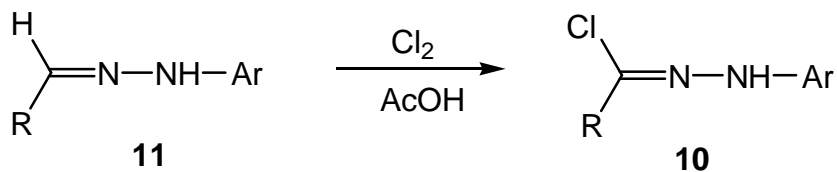
برای سنتز هیدرازونیل کلرید روش های متنوعی در منابع علمی گزارش شده است. با توجه به استفاده از واکنشگرهای متنوع در این سنتزها، دامنه این گونه واکنش ها گسترده است. در ادامه، روش های کلاسیک سنتز هیدرازونیل کلرید به اختصار آورده می شود [9].

آریل هیدرازین ها (9) طی 3 مسیر سنتزی جداگانه با استفاده از واکنشگر های کلردار کننده مختلف مطابق شمای (3-1) به هیدرازونیل کلرید تبدیل می شوند.



شمای 3-1

یکی از روش های رایج برای سنتز هیدرازونیل کلرید، استفاده از آریل هیدرازون (11) است. این ترکیب در مجاورت هالوژن (کلر) در استیک اسید با بازده بالا، هیدرازونیل کلرید به دست می دهد.



شمای 4-1