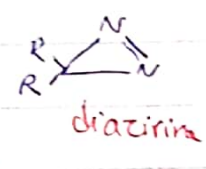
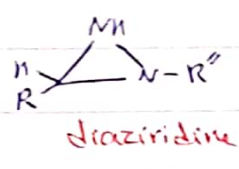
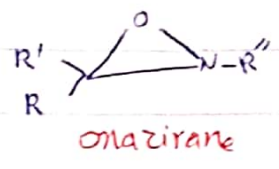


حلقه های هتروسیکلی سه تایی با دو هترو اتم

حاصل درام :

در حالی که حلقه های سه تایی نایب هترو اتم از نظر فراوانی و تنوع ساختاری بوده ولی حلقه های سه تایی با دو هترو اتم قابل ازشان ۱۹۵۰ قیمت شده بود.

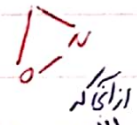
ترکیبات مهم این خانواده عبارتند از



این حلقه ها نیز به علت فشار زیاد برای بسیار ناپایدار و واکنش پذیر هستند لذا اضافه نامدوی از حذف پروژنی دهد.

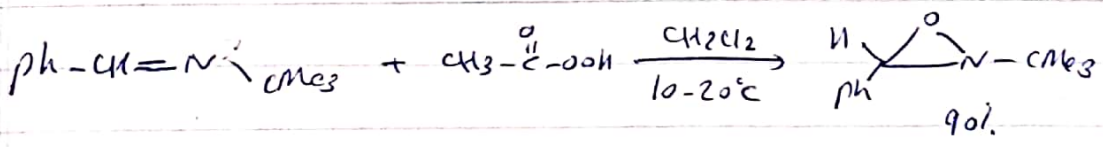
Synthesis Approches روش های سنتز :

این ترکیبات با وارد کردن مستقیم یک هترو اتم مناسب (direct insertion) در پیوندهای کربن یا آمین حاصل می شوند :



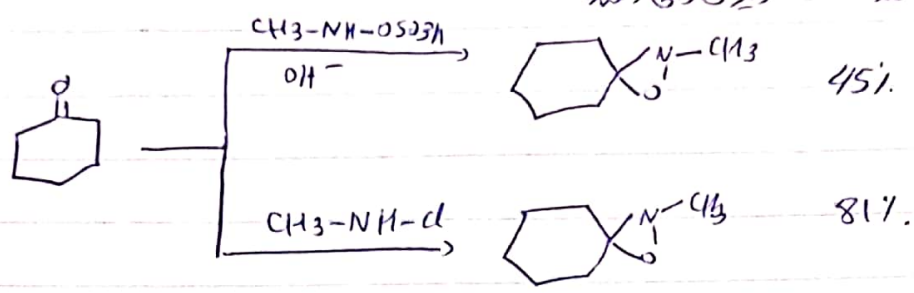
۱- سنتز ~~کربن~~ اکسازیران  
الف) معمولاً از اکسید آمین آمین ها با پراکسیدهای آلی حاصل می شوند. (البته حاکاز

واکنش آمین های نوع اول و دوم یا کتون حاصل هم لوزر و اکسید آمین با پراکسید نیز کاربرد زیادی دارند از اینرو این روش سنتز کاربرد گسترده ای دارد.)



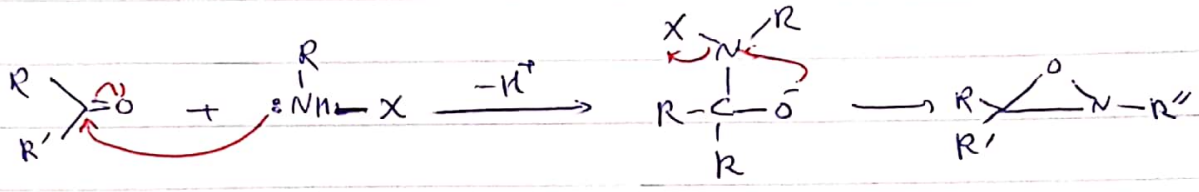
محدودیت این روش — ناپایداری برخی آمین های خاص و فرار بودن اکسازیران در شرایط آمین واکنش است.

ب) الهمید و کتون ها با هیدروکسیل آمین  $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$  سولفونیک اسیدها یا سدو آمینها در مجاورت باز، فراورده اکسازیران را می دهند.



مطابق منبع: به نظریه رهمند ابتدای افزایش ۲۰۱- (addition-۱و۲) بین جزیء متقابل سیران

و کرده در برین اتفاق افتد، سیو با یک واکنش هاگنرینی دروه سوکوهی  $\text{S}_{\text{N}}2$  فرارون حاصل شود:



\* این روش، نسخه روش (ایسوزیوالید) ارزش دیگری دارد، چون با این روش می توان اکسازیرانهای بدون استخفاف روی N را نیز تهیه کرد.

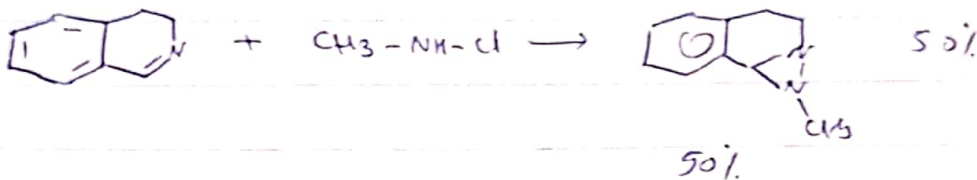
در حال مطالعه است

\* ازطالسی Schiff bases با  $\text{H}_2\text{O}_2$  یا  $\text{O}_3$  نیز اکسازیرانها

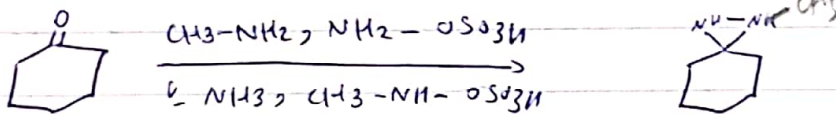
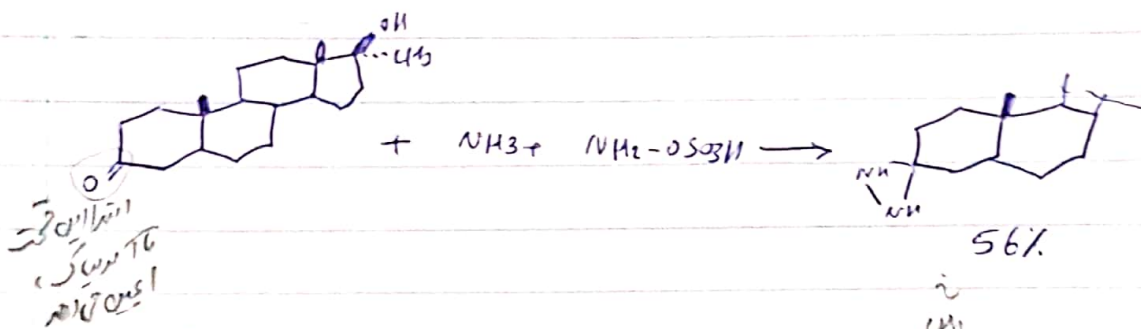
صالحه می شود، ولی خیلی سخت است.

۲. سنتز دی آزیرویدها (diaziridine)

اراقزایی و جبره کوکبیل آمین - ۵ - سولفونیک اسیدها با کربوآمین ها ، به  
 مدارها و سبب فراردهای دی آزیرویدها (diaziridine) می آید.

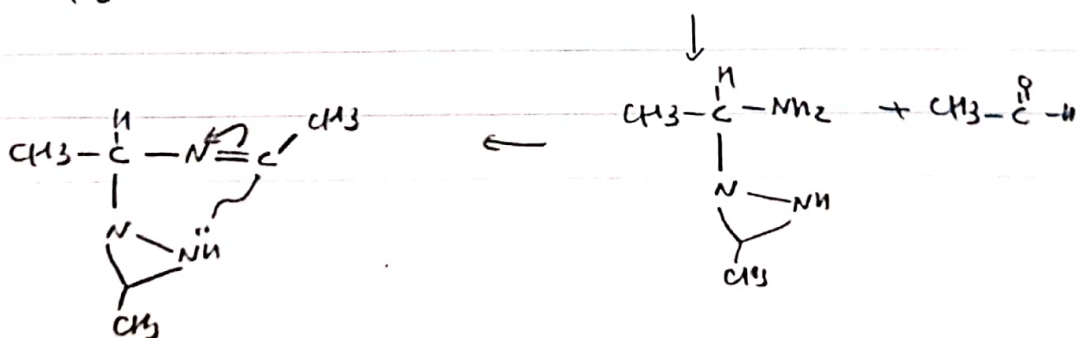
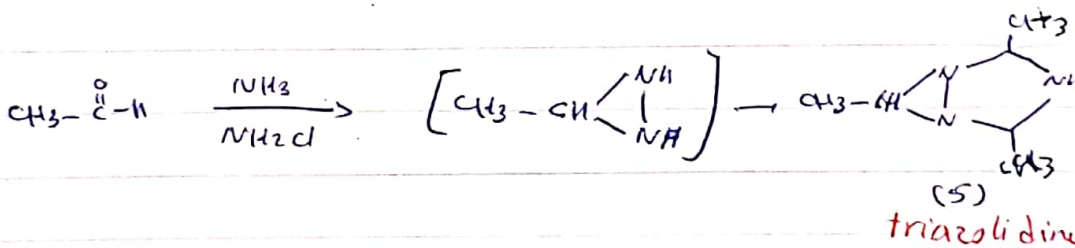


مثال دیگر:



نکته : وقتی الیهها با آموغیاک و کلوآمین و اکسیدده ، اغلب دی آزیرویدهای حاصل  
 جدا سازی نمی شوند - زیرا به سرعت متشکله سرد و فرارده friazolidine نظیر ۵

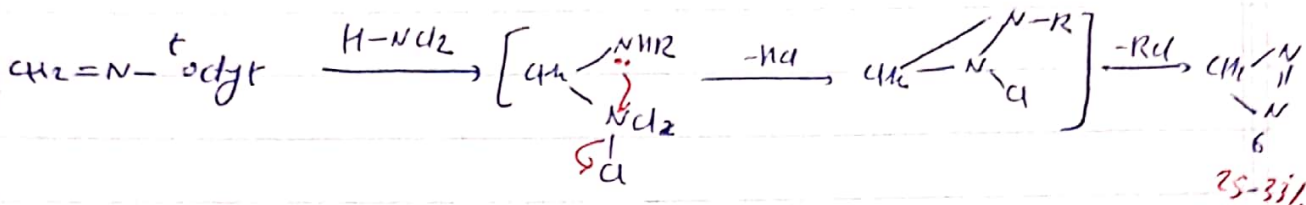
حاصل می شود!



۳- مشتق دی آزیروین ها:

انف واکنش آروماتی - آنتی آروماتی (tert-octyl azome Thine) با دی سولفیدی

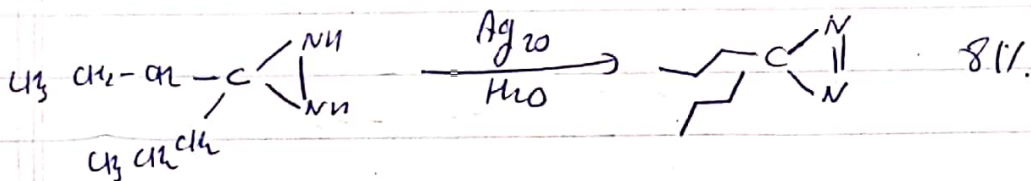
محصول دی آزیروین ها (Diazirine) به دست می آید



(Diaziridine)

ب- به طور کلی ، دی آزیروین ها ، در تجارت اکسید کننده های فیلد (Ag<sub>2</sub>O) (اکسید کننده ، عملون

قدیمی پر شدن است ایسیم و اکسید کننده (زرد رنگ) به آن بی به دی آزیروین ها diazirine اکسید کننده سودر ، این رنگ ، یک رنگ جامع با بارده بالا برای سنتز آزیروین ها می باشد .



واکنش ها

Reactions

\* **اکسازیران ها** ترکیباتی با اکسیژن فعال هستند (در مقابل با جسیای از پراکسید های آبی که با KI/AcOH به روش یودومتری تشخیص داده می شود . این حلقه ها همچنین در محیط آلدیدی به آردی تجزیه می شود ولی در محیط بازی پایداره . میزان پایداری مشتقات اکسازیران ها به **طبقت القوت** و تعداد آن بستگی دارد .

\* **دی آزیروین ها** - در برابر اکسید کننده ها از اکسازیران ها پایدار ترند .

- در محیط آلدیدی به ترکیبات کربونیل دار و هیدرازین ، هیدروکسیل می شوند .
- در برابر املف های بازی ، پایدارند .
- این ترکیبات بازهای و یونی هستند که می توانند یک لیگند دهند .

\* **دی آزیروین ها** - اسید و بازها تا نیمی در آن ها ندرند .

این ترکیبات که با ترکیبات دی آزو اینزومند ولی اختلاف فاعلی با آن ها ندارند به طوری که فاعلیت بسیار کتری نسبت به دی آزو با ترکیب ده آرد و آلفا سیکل در رند (التمر صفتی با بزرگ بودن آن آزا ، صلیبت انفورم دارد .

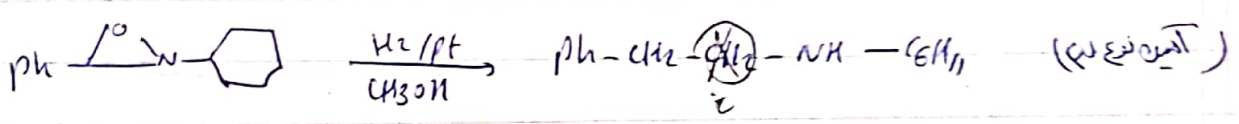
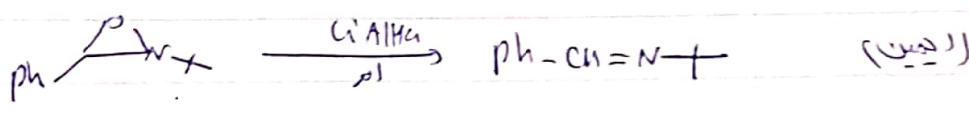
مطرحی واکنش‌های این ترکیبات، امی و آن در ادامه قرار داد.

الف - واکنش‌های شامل شکسته شدن حلقه  
 Reactions involving Fission of the ring

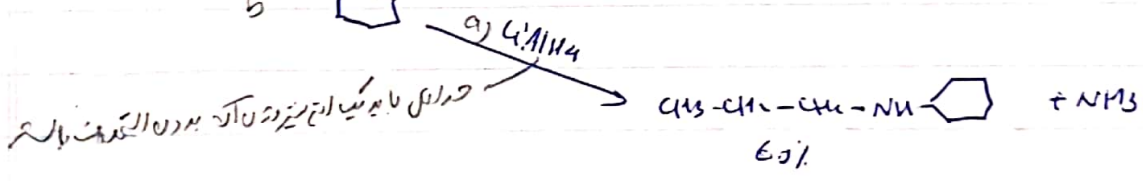
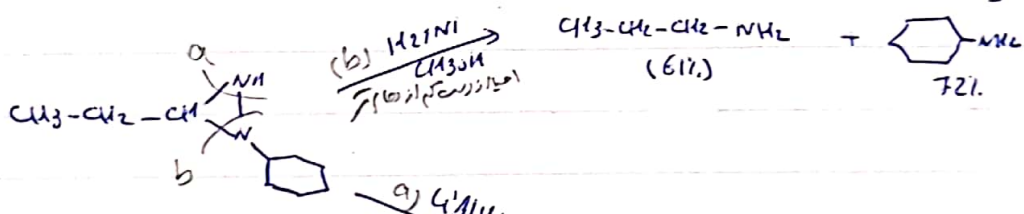
ب - واکنش‌های با حفظ حلقه  
 Reactions involving Retention of the ring

الف - واکنش‌های شامل شکسته شدن حلقه

\* اغلب واکنش‌های آکسازیران‌ها، حزام با شکستن حلقه است. برخلاف حلقه‌های دی‌آزیریدین و آزیرین که امکان جاگزینی (استحلاف) روی نیتروژن آنها می‌رود.



• هیپروکسانسیون کاتالیزوری دی‌آزیریدین‌ها و با استفاده از دی‌پول (هیدروژن)، منجر به دو فرآورده آمین می‌دهد.

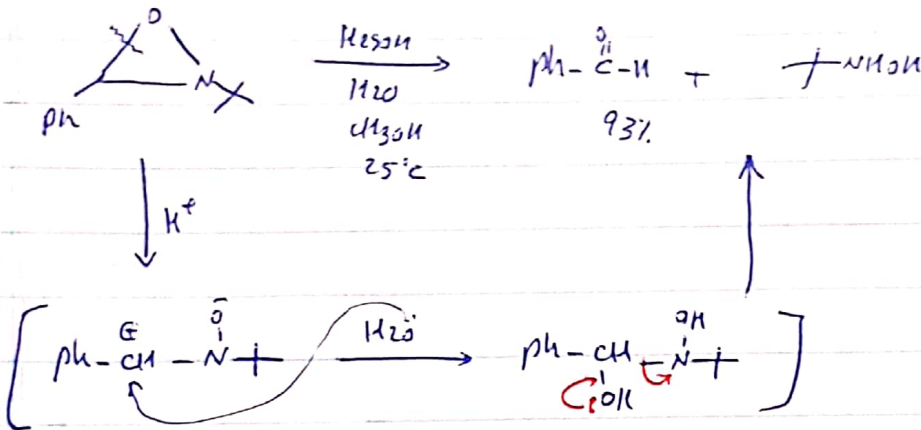


(برعکس احیاء کننده  $\text{LiAlH}_4$  فقط دی‌آزیریدین‌هایی که حلقه‌ای یک‌انه نیتروژن آن بدون استخلاص باشند با احیای کند، در این حالت نیز دی‌پول  $N-N$  می‌شکند ولی معمولاً می‌دهد که از فرآورده حاصل از هیپروکسانسیون کاتالیزوری فرقی می‌کند.)

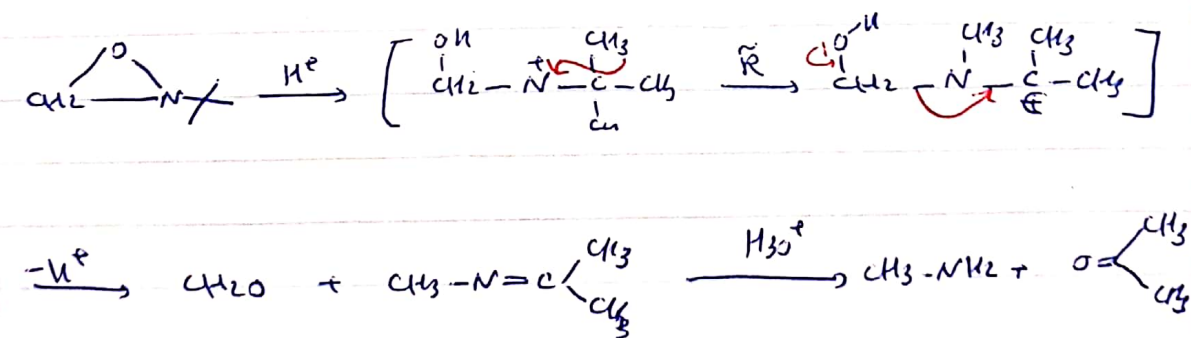
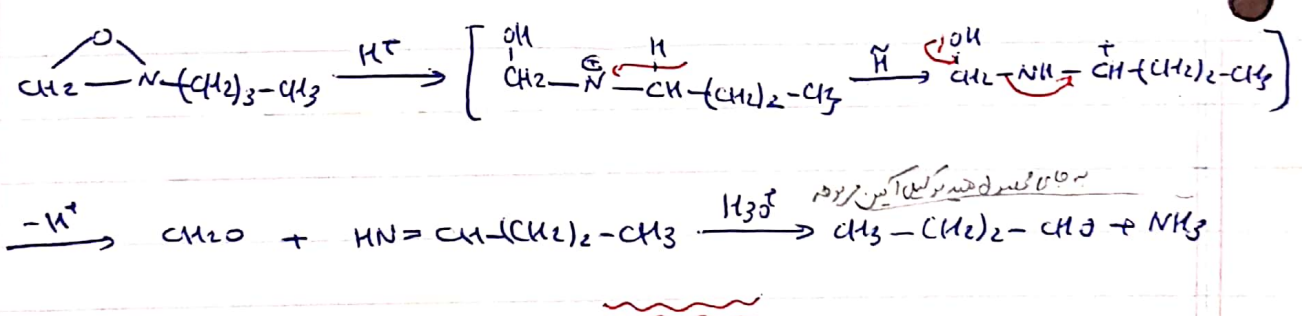
$\text{LiAlH}_4$  به ۲-۱ دی‌آکسیدین‌ها حمله نمی‌کند → Ref 19: page 741

هیدرولیز آمیدین اکسازیرانها

هیدرولیز ۲-آریل اکسازیرانها، منجر به الیهید آروماتیک و هیدروکسیل آمین می شود.  
 به طوری که ابتدا اکسیژن آن پروتونه شده، سپس با شکسته شدن پیوند C-O، یک کاتیون یابدار  
 بنزین حاصل می شود که با حمله یک مولکول آب و ادا نه واکنش، فرآورده های مورد نظر به دست می آیند.

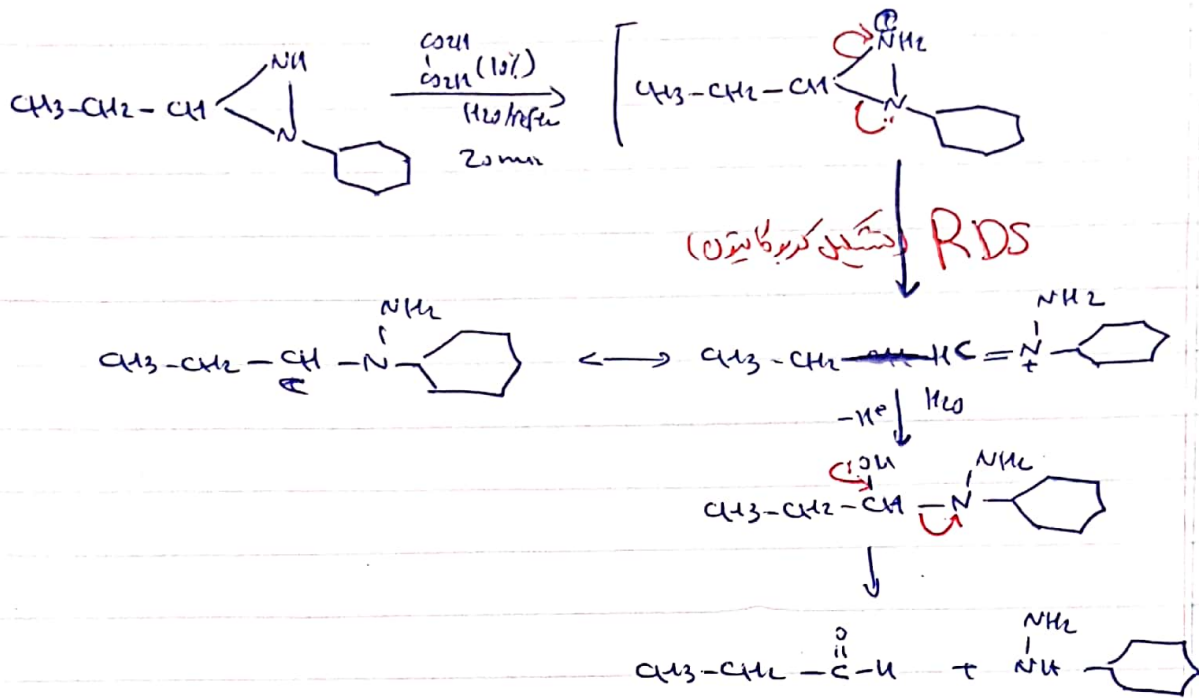


\* درحالی که اگر ۴-آریل اکسازیران داشته باشیم، امکان تشکیل گروه هایی که دارای ستروژن  
 با کمبود الکترون می باشد می رود. در آن صورت یک هیدرولیز از اتم کربن همسایه روی آن صورت می گیرد  
 و بی اثران مجاور آن، هیدروژن خادسته باشد یک آکسید اتفاق می افتد.



## هیدرولیز اسیدی دی‌آزیدین‌ها

هیدرولیز اسیدی دی‌آزیدین‌ها به البرید یا کتون و هیدرازین‌ها از مرتبهٔ سینتیکی یکا پیروی می‌کنند و این با افزایش سرعت این واکنش وقتی که تعداد استخلاف آکسیل روی کربن زیاد می‌شود تا آیرمی دستورالایقه استخلاف روی نیتروژن چندان تأثیری بر سرعت انجام واکنش ندارد.



x اثر استخلاف آکسیل روی کربن

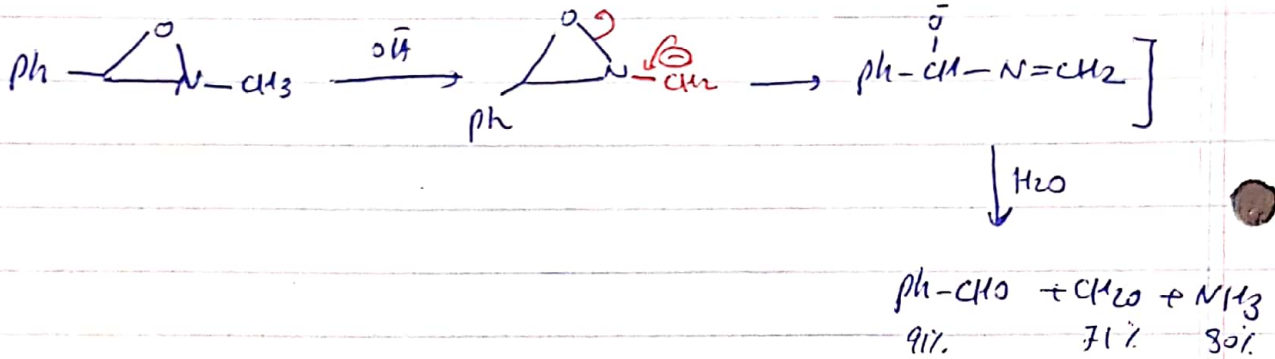
Structure	Half-life (دقیقه)
<chem>CC1=CN(C1)C2=CCCCC2</chem>	351000
<chem>CC(C)1=CN(C1)C2=CCCCC2</chem>	1630
<chem>CC(C)(C)1=CN(C1)C2=CCCCC2</chem>	2

↓  
اثر آیرمی در واکنش

واکنش حلقه اکسازیران و مشتقات آن با باز:

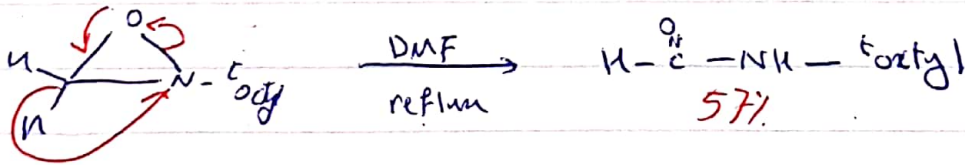
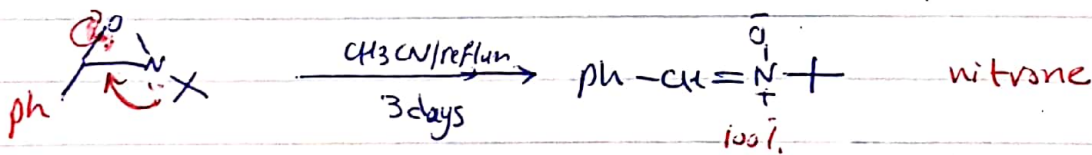
اگر خود حلقه اکسازیران در مقابل بازها غیرفعال هستند ولی اکسازیران های

مethyl یا که استخلاف متیلین در موقعیت 2 حلقه باشند در محلول قلیایی، کربان یون حاصل می کنند که در نهایت منجر به فولدره کربنیل داری شود.

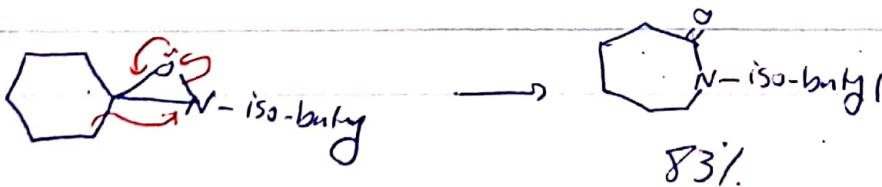


توزاری Rearrangement

اکسازیران ها در اثر گرما تزاری می کنند. به طوری که مشتقات آریل آنها به نیترون ها (nitrones) اینومیزه می شوند ولی مشتقات آلیکیل آنها به آمیدها، اینومیزه می شوند:



گاهی اوقات تزاری اکسازیرانها (مانند ابوکیدها) منجر به بزرگتر شدن حلقه می شود:

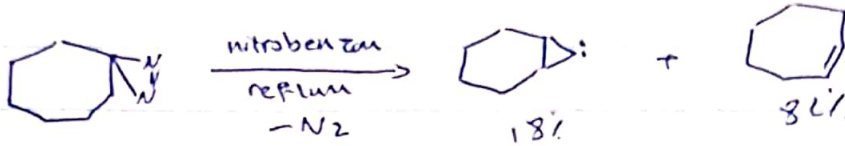




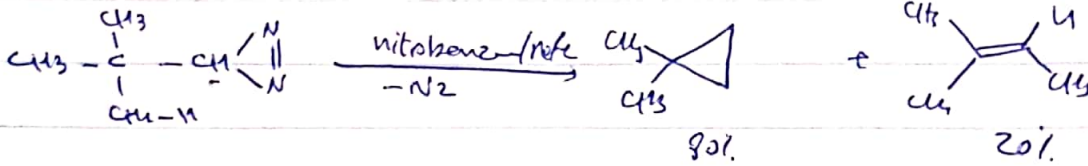
\* تهیه گریپ و نوری دی آزیرون ها (diazirines) و واکنش با آلدن ها  $N_2$

و همچنین حدوداً کاربونیلی و هیدروکسی می باشد که می تواند تبدیل به فامیت آکسید به ترکیب متونولی تبدیل

مثال ۱:

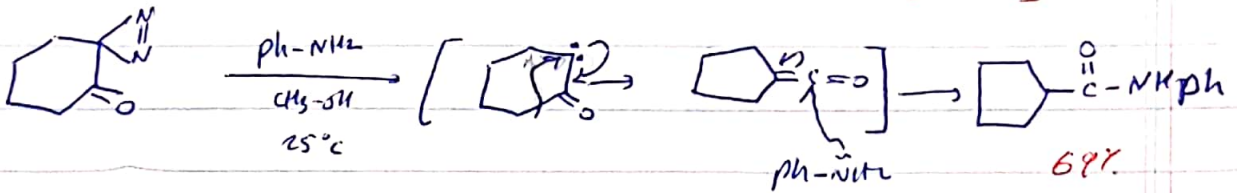


مثال ۲:



مثال ۳:

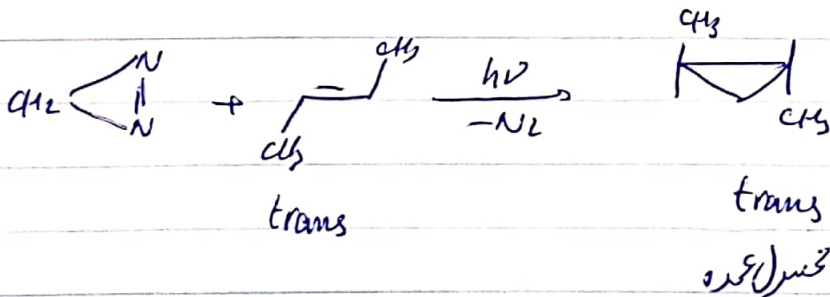
مثال ۴: (کدکسیلان سنتت)



\* فتولیز دی آزیرون ها در مجاورت ترانس ۲-۲-بوتن، به طور غالب فراورد ترانس

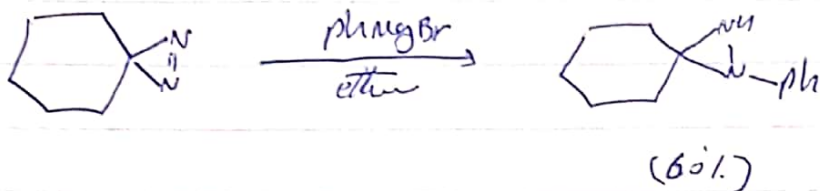
سکلی پروپان را می دهد، زیرا اثری به مانند گانه ضاوتی است (فرض بر این است که کاربن وصل

از دی آزیرون به صورت singlet باشد.)



واکنش‌هایی که، با حفظ حالت همبراند است:

دی‌آزیدها عموماً نامستقرند و در دمای  $0^{\circ}\text{C}$ ، فرارند. ایزومری حاصل می‌کند.



دی‌آزیدها عموماً نامستقرند و در دمای  $0^{\circ}\text{C}$ ، فرارند. ایزومری حاصل می‌کند.

