



دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در  
حضور کاتالیزورهای تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی  
سیلیکاژل و پاراتولوئن سولفونیک اسید در شرایط بدون حلال

استاد راهنما:

دکتر مسعود نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا سلیمی بنی

پژوهشگر:

فخرالدین رام‌نژاد

بهمن ۱۳۹۲

سَمِيعٌ عَلِيمٌ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی است که در بهمن ماه سال ۱۳۹۲ در دانشکده علوم پایه دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر مسعود نصر اصفهانی و مشاوره جناب آقای دکتر علیرضا سلیمی بنی از آن دفاع شده است و کلیه حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در  
حضور کاتالیزورهای تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی  
سیلیکاژل و پاراتولوئن سولفونیک اسید در شرایط بدون حلال

استاد راهنما:  
دکتر مسعود نصر اصفهانی

استاد مشاور:  
دکتر علیرضا سلیمی بنی

پژوهشگر:  
فخرالدین رام‌نژاد

بهمن ۱۳۹۲



سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دی اکسو-اکتاهیدروآکریدین در حضور کاتالیزورهای  
تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئن سولفونیک اسید  
در شرایط بدون حلال

به وسیله‌ی:

فخرالدین رام‌نژاد

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ  
درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی آلی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۲۸ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه ..... به تصویب نهایی رسید.

امضا	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	۱- استاد راهنما: دکتر مسعود نصر اصفهانی
امضا	با مرتبه‌ی علمی استادیار	۲- استاد مشاور: دکتر علیرضا سلیمی بنی
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد تمام	۳- استاد داور داخل گروه: دکتر بهادر کرمی
امضا	با مرتبه‌ی علمی استادیار	۴- استاد داور داخل گروه: دکتر زهرا رفیعی
امضا	با مرتبه‌ی علمی استادیار	۵- مدیر گروه: دکتر علیرضا سلیمی بنی

بهمن ماه ۱۳۹۲

### تقدیم به همه آنان که:

بزرگترین سرمایه زندگی خویش یعنی جان، جسم و عمرشان را در طبق اخلاص قرار داده و کیان و ناموس ایران اسلامی را حفظ کردند و در راه پیشرفت همه جانبه آن از هیچ کوششی دریغ نکرده و نمی‌کنند؛

تلاش بی وقفه را بر روزمرگی زندگی ترجیح می‌دهند؛

سعی می‌کنند بیشتر از دیگران بدانند، بیشتر از دیگران کار کنند و کمتر از دیگران انتظار داشته باشند.

همیشه از خود می‌پرسند من برای خانواده شهر میهن و آیینم چه کرده‌ام؟

و تقدیم به :

پدر ، مادر، همسر و فرزندانم سعید و پژمان.

## سپاسگزاری

به فضل و یاری خداوند متعال فرصتی دست داد که به مدت شش سال در دانشگاه یاسوج در خدمت اساتید گرانقدری باشم و همنشینی با دوستانی را تجربه کنم که وقتی آن را در آینه‌ی ذهنم مرور می‌کنم چیزی جز بزرگواری فداکاری صدق و صفا در آن نقش نمی‌بندد.

در اینجا وجدان و حس شاگردی به من حکم می‌کند که نهایت مراتب سپاسگزاری و تقدیر را از استاد عزیز و شکیبا جناب آقای دکتر مسعود نصر اصفهانی که راهنمایی این پروژه را بر عهده داشتند و انجام این پروژه مرهون راهنمایی‌های ایشان می‌باشد بعمل آورم.

استاد ارجمند جناب آقای دکتر علیرضا سلیمی که سمت مشاوره‌ی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند.

اساتید بزرگوار آقای دکتر بهادر کرمی و سرکار خانم دکتر زهرا رفیعی که داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند.

تمام اساتیدی که در طول دوران تحصیل از محضر ایشان کسب علم نمودم.

و در نهایت از اعضای خانواده‌ام که سختی‌های زیادی را متحمل شدند و آرامش بخش من بودند صمیمانه تشکر می‌کنم.

نام: فخرالدین

نام خانوادگی: رام‌نژاد

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی آلی

استاد راهنما: دکتر مسعود نصر اصفهانی

تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۱۱/۲۸

سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در حضور کاتالیزورهای تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئن سولفونیک اسید در شرایط بدون حلال

چکیده:

مشتقات مختلف آکریدین به دلیل خواص زیستی و کاربرد صنعتی که از خود نشان می‌دهند دارای اهمیت فراوانی می‌باشند. به دلیل کاربرد گسترده آنها توسعه‌ی روش‌های سنتز این ترکیبات با بازده بالاتر، هزینه کمتر و عوارض زیست محیطی کمتر همچنان مدنظر می‌باشد.

در این پروژه سعی شده‌است تکنیک جدید و موثری برای سنتز مشتقات ۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین با استفاده از مقادیر کاتالیزوری تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئن سولفونیک اسید در شرایط بدون حلال و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد ارایه شود که از مزایای قابل ملاحظه‌ای بویژه در زمینه زیست محیطی برخوردارند و همچنین محدودیت‌های موجود در روش‌های قبلی مرتفع گردد.

کاتالیزورهای اسیدی جامد به دلیل سازگاری با محیط زیست، قابلیت بازیافت، غیر سمی بودن، انتخاب پذیری بالا و کاربرد آسان در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. ویژگی فلورسانس مشتق‌های آکریدین و رنگ سبز تا زرد محلول آنها یک راه تشخیص خوب و سریع را با کمک TLC و لامپ فرابنفش فراهم می‌کند. ساختار محصولات سنتز شده بوسیله‌ی طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته، طیف‌سنجی مادون قرمز و روش‌های فیزیکی شناسایی می‌شوند.

واژگان: ۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین، تنگستوفسفریک اسید، پاراتولوئن سولفونیک اسید



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول .....	۱
مقدمه و تئوری .....	۱
۱-۱- شیمی سبز .....	۱
۱-۱-۱- اصول شیمی سبز .....	۱
۱-۱-۱-۱- پیشگیری .....	۱
۱-۱-۲- صرفه جویی اتمی .....	۲
۱-۱-۳- کاهش استفاده از مواد شیمیایی خطرناک .....	۲
۱-۱-۴- طراحی برای مواد شیمیایی ایمنتر .....	۲
۱-۱-۵- حلال ها و مواد کمکی ایمنتر .....	۲
۱-۱-۵-۱- انجام واکنشها در شرایط بدون حلال .....	۳
۱-۱-۶- طراحی برای بهره‌وری بیشتر در انرژی .....	۳
۱-۱-۷- استفاده از ذخایر تجدید پذیر .....	۴
۱-۱-۸- کاهش مشتقات .....	۴
۱-۱-۹- کاتالیزورها .....	۴
۱-۱-۱۰- طراحی برای تخریب پذیری .....	۵
۱-۱-۱۱- آنالیز لحظه به لحظه برای پیشگیری از آلودگی .....	۵
۱-۱-۱۲- شیمی ایمنتر برای پیشگیری از حادثه .....	۶
۱-۲- اهمیت اسیدهای جامد تثبیت شده در شیمی سبز .....	۶
۱-۲-۱- مروری بر کاربرد هتروپلی اسیدها در سنتزهای آلی .....	۶
۱-۲-۲- مثال هایی از کاربرد کاتالیزوری هتروپلی اسیدها .....	۷
۲-۱- پاراتولوننسولفونیک اسید .....	۱۱
۲-۱-۱- مثال هایی از کاربرد پاراتولوننسولفونیک اسید .....	۱۱
۳-۱- واکنش های چند جزئی (MCRs) .....	۱۳
۳-۱-۱- مثال هایی از واکنش های چندجزئی .....	۱۴
۴-۱- آکریدین ها .....	۱۷
۴-۱-۱- واکنش برنتس .....	۱۷

۱۸	۲-۱-۴-۱- سنتر آکریدین با استفاده از کاتالیزور فسفریک اسید
۱۸	۳-۲-۴-۱- سنتر آکریدین با استفاده از دیفنیلآمین-۲-کربوکسیلیک اسید
۱۸	۴-۲-۴-۱- سنتر آکریدین با استفاده از دیفنیلآمین-۲-کربوکسیلیک اسید
۱۹	۲-۴-۱- کاربردهای آکریدین
۲۲	۵- مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین
۱-۵-۱	روشهای سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین با تغییر در کاتالیزور و تغییرات ساختاری واکنشگرها
۲۳	
۳۰	<b>فصل دوم</b>
۳۰	بخش تجربی
۳۰	۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۳۰	۱-۱-۲- طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته
۳۰	۲-۱-۲- طیفسنجی مادون قرمز
۳۰	۳-۱-۲- دستگاه تعیین نقطه ذوب
۳۰	۴-۱-۲- جعبه حاوی لامپ ماوراء بنفش
۳۰	۲-۲- جداسازی و شناسایی ترکیبات
۳۱	۳-۲- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده
۳۱	مشتقات آلدهید
۳۱	مشتقات آنیلین:
۳۱	دیگر مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده
۳۱	۴-۲- تهیه تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل
۳۲	۵-۲- آزمایش برای مشخص کردن میزان اسید تثبیت شده
۳۲	۶-۲- روش تهیه مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دیاکسو-اکتاهیدرو(دودکاهیدرو)آکریدین در حضور کاتالیزورهای تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئیسولفونیک اسید
۳۲	۱-۶-۲- روش عمومی سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین به وسیله تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل در شرایط بدون حلال
۳۳	۱-۱-۶-۲- سنتر ۷،۶،۴،۳-تتراهیدرو-۶،۶،۳،۳-تترامتیل-۹-فنیلآکریدین-۸،۱-( $10H, 9H, 5H, 2H$ )-دیان
۳۳	۲-۶-۲- روش عمومی سنتز مشتقات ۹-آریل-۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین به وسیله پاراتولوئیسولفونیک اسید در شرایط بدون حلال
۳۳	۱-۲-۶-۲- سنتر ۹-(۴-کلروفنیل)-۷،۶،۴،۳-تتراهیدرو-۶،۶،۳،۳-تترامتیلآکریدین-۸،۱-( $10H, 9H, 5H, 2H$ )-دیان

۷-۲- اطلاعات طیفی محصولات تولید شده به وسیله‌ی کاتالیزورهای تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئوسولفونیک اسید ..... ۳۴

۱-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۳-برموفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۴

۲-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۴-متوکسیفنیل)آکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۵

۳-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۲-تیوفن-۲-ایل)آکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۵

۴-۷-۲- نتایج طیفی ۹-سیکلوهگزیل-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۶

۵-۷-۲- نتایج طیفی ۹-پروپیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۶

۶-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۲-دیکلروفنیل)- ..... ۳۷

۷-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۴,۲-دیکلروفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۷

۸-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۲-کلروفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۷

۹-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۴-برموفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۸

۱۰-۷-۲- نتایج طیفی ۹-فنیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۸

۱۱-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۴,۲-دیکلروفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدروآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۹

۱۲-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۴-متوکسیفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۹

۱۳-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۲-متوکسیفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۳۹

۱۴-۷-۲- نتایج طیفی ۹-(۴,۳-دیمتوکسیفنیل)-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۴۰

۱۵-۷-۲- نتایج طیفی ۹-۱۰,۹-تترامتیل-۷,۶,۴,۳-تتراهیدرو-۶,۶,۳,۳-تترامتیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان ..... ۴۰

۱۶-۷-۲- نتایج طیفی ۹-۱۰-پاراتولیلآکریدین-۸,۱-(۱۰H,۹H,۵H,۲H)-دیان (۱۸) ..... ۴۱

فصل سوم ..... ۴۲

بحث و نتیجه‌گیری ..... ۴۲

۱-۳- مقدمه ..... ۴۲

۲-۳- سنتز مشتقات ۸,۱-دیاکسو-دکا(اکتا)هیدروآکریدین با استفاده از تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل ..... ۴۳

- ۳-۲-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش به وسیله‌ی کاتالیزور تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل در حضور حلال و بدون حلال ..... ۴۳
- ۳-۲-۲- بهینه‌سازی مقدار آمونیوماستات ..... ۴۴
- ۳-۲-۳- بهینه‌سازی نسبت اسید به سیلیکاژل ..... ۴۴
- ۳-۲-۴- بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور ..... ۴۵
- ۳-۲-۵- بهینه‌سازی دمای واکنش ..... ۴۵
- ۳-۳- تهیه مشتقات ۸،۱-دیاکسو-دکا(اکتا)هیدروآکریدین در حضور مقدار مناسب از کاتالیزور تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل ..... ۴۶
- ۳-۴- بازیابی و استفاده مجدد از تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل در سنتز مشتقات ۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین ..... ۴۸
- ۳-۵- سنتز مشتقات ۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین با استفاده از تنگستوفسفریک اسید ..... ۴۹
- ۳-۶- سنتز مشتقات ۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین با استفاده از پاراتولوئیسولفونیک اسید ..... ۵۱
- ۳-۶-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش توسط کاتالیزور پاراتولوئیسولفونیک اسید در حضور حلال و بدون حلال ..... ۵۱
- ۳-۶-۲- بهینه‌سازی مقدار آمونیوماستات ..... ۵۲
- ۳-۶-۳- بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور ..... ۵۲
- ۳-۶-۴- بهینه‌سازی دمای واکنش ..... ۵۳
- ۳-۷- تهیه مشتقات ۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین در حضور مقدار مناسب از کاتالیزور پاراتولوئیسولفونیک اسید ..... ۵۴
- ۳-۸- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور پاراتولوئیسولفونیک اسید در سنتز مشتقات ۸،۱-دیاکسو-دکاهیدروآکریدین ..... ۵۶
- ۳-۹- مقایسه استفاده از کاتالیزورهای مختلف با تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئیسولفونیک اسید در سنتز مشتقات ۸،۱-دی اکسو- اکتاهیدرو(دودکاهیدرو)آکریدین ..... ۵۷
- ۳-۱۰- بررسی مکانیسم تهیه مشتقات آکریدین توسط کاتالیزورهای تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئیسولفونیک اسید ..... ۵۸
- ۳-۱۱- بررسی نتایج طیفی چند نمونه از ترکیبات ۹-آریل-۸،۱-دیاکسو-اکتاهیدروآکریدین ..... ۵۹
- ۳-۱۱-۱- سنتز ۹-(۳-برموفنیل)-۸،۱-دیاکسو-اکتاهیدروآکریدین ..... ۶۰
- ۳-۱۱-۲- سنتز ۹-(۴-متوکسیفنیل)-۸،۱-دیاکسو-دودکاهیدروآکریدین ..... ۶۱
- ۳-۱۱-۳- سنتز ۹-(تیوفن-۲-یل)-۸،۱-دیاکسو-اکتاهیدروآکریدین ..... ۶۲
- ۳-۱۱-۴- سنتز ۹-(سیکلو هگزیل)-۸،۱-دی اکسو- اکتاهیدروآکریدین ..... ۶۳
- ۳-۱۲- بحث و نتیجه گیری ..... ۶۴

## فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۳-۱: نتایج سنتز ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در شرایط بدون حلال و با استفاده از حلال در حضور ۰/۱ گرم کاتالیزور	۴۳
جدول ۳-۲: نتایج سنتز ترکیب ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در دماهای مختلف در حضور ۰/۱ گرم کاتالیزور	۴۴
جدول ۳-۳: بهینه‌سازی نسبت تنگستوفسفریک‌اسید به سیلیکاژل $H_3PW_{12}O_{40}-SiO_2$	۴۴
جدول ۳-۴: نتایج بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور $H_3PW_{12}O_{40}-SiO_2$	۴۵
جدول ۳-۵: بهینه‌سازی دمای واکنش	۴۵
جدول ۳-۶: نتایج سنتز مشتقات ۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین در حضور تنگستوفسفریک‌اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل با روش بدون حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد	۴۶
جدول ۳-۷: بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از تنگستوفسفریک‌اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل در سنتز مشتقات ۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین	۴۹
جدول ۳-۸: سنتز مشتقات ۸،۱-دی‌اکسودکاهیدروآکریدین در حضور تنگستوفسفریک‌اسید	۵۰
جدول ۳-۹: نتایج سنتز ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در شرایط بدون حلال و با استفاده از حلال در حضور ۰/۱ میلی‌مول کاتالیزور	۵۲
جدول ۳-۱۰: نتایج سنتز ترکیب ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین در دماهای مختلف در حضور ۰/۱ میلی‌مول کاتالیزور	۵۲
جدول ۳-۱۱: نتایج سنتز ترکیب ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین با مقادیر مختلف کاتالیزور	۵۳
جدول ۳-۱۲: بهینه‌سازی دمای واکنش	۵۳
جدول ۳-۱۳: نتایج سنتز مشتقات ۸،۱-دی‌اکسودکاهیدروآکریدین در حضور پاراتولوئن‌سولفونیک‌اسید با روش بدون حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد	۵۴
جدول ۳-۱۴: بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از پاراتولوئن‌سولفونیک‌اسید در سنتز مشتقات ۸،۱-دی‌اکسودکاهیدروآکریدین به روش بدون حلال و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد	۵۷

## فهرست شکل‌ها و تصاویر

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱	۷
نمودار ۱-۱	۲۱
شکل ۱-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۳-برموفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (KBr)	۷۰
شکل ۲-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹-(۳-برموفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۷۱
شکل ۳-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۹-(۳-برموفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۷۲
شکل ۴-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۴-متوکسی فنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (KBr)	۷۳
شکل ۵-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹-(۴-متوکسی فنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۷۴
شکل ۶-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۹-(۴-متوکسی فنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۷۵
شکل ۷-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(تیوفن-۲-ایل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (KBr)	۷۶
شکل ۸-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹-(تیوفن-۲-ایل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۷۷
شکل ۹-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۹-(تیوفن-۲-ایل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۷۸
شکل ۱۰-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(سیکلوهگزیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (KBr)	۷۹
شکل ۱۱-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹-(سیکلوهگزیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۸۰
شکل ۱۲-۳- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۹-(سیکلوهگزیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (حلال $\text{DMSO-d}_6$ )	۸۱
شکل ۱۳-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۶،۲-دی‌کلروفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدروآکریدین (KBr)	۸۲
شکل ۱۴-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۴،۲-دی‌کلروفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۳
شکل ۱۵-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۴،۳-دی‌متوکسی فنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۴
شکل ۱۶-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-پروپیل-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۵
شکل ۱۷-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۲-کلروفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۶
شکل ۱۸-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۴،۲-کلروفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۷
شکل ۱۹-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۲-متوکسی فنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۸
شکل ۲۰-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۸۹
شکل ۲۱-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-دودکاهیدروآکریدین (KBr)	۹۰
شکل ۲۲-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۴-برموفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۹۱
شکل ۲۳-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹-(۴-کلروفنیل)-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۹۲
شکل ۲۴-۳- طیف مادون قرمز ترکیب ۹،۱۰-دی‌فنیل-۸،۱-دی‌اکسو-دکاهیدروآکریدین (KBr)	۹۳

## فهرست شماها

صفحه	عنوان
۸	شمای ۱-۱
۸	شمای ۲-۱
۸	شمای ۳-۱
۹	شمای ۴-۱
۹	شمای ۵-۱
۹	شمای ۶-۱
۱۰	شمای ۷-۱
۱۰	شمای ۸-۱
۱۰	شمای ۹-۱
۱۰	شمای ۱۰-۱
۱۱	شمای ۱۱-۱
۱۱	شمای ۱۲-۱
۱۱	شمای ۱۳-۱
۱۲	شمای ۱۴-۱
۱۲	شمای ۱۵-۱
۱۲	شمای ۱۶-۱
۱۲	شمای ۱۷-۱
۱۳	شمای ۱۸-۱
۱۳	شمای ۱۹-۱
۱۴	شمای ۲۰-۱
۱۵	شمای ۲۱-۱
۱۵	شمای ۲۲-۱
۱۵	شمای ۲۳-۱
۱۶	شمای ۲۴-۱
۱۶	شمای ۲۵-۱
۱۷	شمای ۲۶-۱
۱۸	شمای ۲۷-۱
۱۸	شمای ۲۸-۱
۱۸	شمای ۲۹-۱
۱۸	شمای ۳۰-۱
۱۹	شمای ۳۱-۱
۱۹	شمای ۳۲-۱
۲۰	شمای ۳۳-۱

۲۰.....	شمای ۳۴-۱
۲۰.....	شمای ۳۵-۱
۲۱.....	شمای ۳۶-۱
۲۲.....	شمای ۳۷-۱
۲۳.....	شمای ۳۸-۱
۲۳.....	شمای ۳۹-۱
۲۴.....	شمای ۴۰-۱
۲۴.....	شمای ۴۱-۱
۲۵.....	شمای ۴۲-۱
۲۵.....	شمای ۴۳-۱
۲۶.....	شمای ۴۴-۱
۲۶.....	شمای ۴۵-۱
۲۶.....	شمای ۴۶-۱
۲۷.....	شمای ۴۷-۱
۲۷.....	شمای ۴۸-۱
۲۷.....	شمای ۴۹-۱
۲۸.....	شمای ۵۰-۱
۲۸.....	شمای ۵۱-۱
۲۸.....	شمای ۵۲-۱
۲۹.....	شمای ۵۳-۱



## فصل اول

### مقدمه و تئوری

#### ۱-۱- شیمی سبز<sup>۱</sup>

ما در جامعه‌ای زندگی می‌کنیم که بر پایه مواد می‌باشد. ما تقریباً برای هر جنبه از زندگی وابسته به محصولات شیمیایی هستیم. طراحی و اجرای فرایندهای شیمیایی سازگار با محیط زیست چالش بزرگی است که شیمی‌دان‌ها در قرن حاضر با آن دست و پنجه نرم می‌کنند. شیمی سبز اصطلاحی که برای اولین بار توسط پائول آناستاس<sup>۲</sup> پیشنهاد شد. امروزه فناوری‌های مبتنی بر شیمی سبز به عنوان نگرشی راهگشا در سطح بین‌المللی مطرح است. شیمی سبز درصد است از آلودگی منابع جلوگیری کرده یا میزان آن‌ها را کاهش دهد. شیمی سبز به طراحی محصولات و فرایندهای شیمیایی گفته می‌شود که باعث کاهش یا حذف استفاده و تولید مواد مضر برای محیط زیست گردند [۱].

#### ۱-۱-۱- اصول شیمی سبز<sup>۳</sup>

آناستاس و وارنر<sup>۴</sup>، یکسری اصول را تنظیم کرده‌اند که اهداف شیمی سبز را به روشنی می‌دهند. در ادامه با این اصول که به اصول دوازده گانه شیمی سبز معروف است آشنا می‌شوید [۱].

#### ۱-۱-۱-۱- پیش‌گیری<sup>۵</sup>

واکنش‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند که تا حد امکان از تولید مواد دور ریختنی جلوگیری شود. از نظر علمی، همواره پیش‌گیری راحت‌تر و کم هزینه‌تر از درمان است. اگر بتوان برای انجام یک واکنش، روشی سالم، کم‌خطر، بی‌خطر و یا واکنش‌گری با سمیت کمتر برگزید، اخلاق علمی حکم می‌کند که یک پژوهشگر حتماً این کار را انجام دهد.

---

<sup>1</sup>. Green Chemistry

<sup>2</sup>. Paul Anastas

<sup>3</sup>. principles of green chemistry

<sup>4</sup>. Warner

<sup>5</sup>. Prevention

### ۱-۱-۱-۲- صرفه‌جویی اتمی<sup>۱</sup>

روش‌های سنتزی باید به گونه‌ای طراحی شوند که اتم‌های واکنش دهنده‌ی استفاده شده در واکنش، در فرآورده پایانی بیشترین مشارکت را داشته باشند. بنابراین، اگر در یک مکانیسم سنتزی، بازده واکنش ۱۰۰ درصد (کمی) باشد ولی محصول جانبی نیز در خلال واکنش تولید شود و تعدادی از اتم‌های واکنش‌گرها در محصول به کار گرفته نشود، چنین واکنشی مطلوب نخواهد بود. حالتی که تمام اتم‌های اولیه در محصول نهایی حضور داشته باشند و هیچ اتمی هدر نرود حالت دلخواه و ایده‌آل است.

### ۱-۱-۱-۳- کاهش استفاده از مواد شیمیایی خطرناک

این اصل، استفاده از معرف‌ها، واسطه‌ها و تولید محصولات جانبی با سمیت کمتر را ترویج می‌کند. روش‌های سنتزی باید به گونه‌ای طراحی شوند که مواد شیمیایی واکنش دهنده و فرآورده، سمیت کمتری برای سلامتی انسان و محیط زیست داشته و یا هیچ گونه سمیتی نداشته باشند. استفاده از ذخایر دارای سمیت کمتر، نیازمند به کارگیری مواد خام تجدیدپذیر است. کاتالیزورهای مناسب و طراحی راکتورهای شیمیایی پر بازده نیز در توسعه و سنتز مواد کم خطر اثر گذار هستند. همچنین، پیش از به کارگیری هر ماده‌ای در واکنش باید به برجسب روی شیشه‌ی مواد اولیه و نیز به کتاب‌ها یا وبگاه‌های مرجع از جمله نمایه‌ی مرک<sup>۲</sup> مراجعه شود اطلاعات لازم در خصوص مواد اولیه به دست آید تا چگونگی حمل و نقل، نگهداری و توزین آن‌ها مشخص شود.

### ۱-۱-۱-۴- طراحی برای مواد شیمیایی ایمن‌تر:

فرآورده‌های شیمیایی باید طوری ساخته شوند که ضمن عملکرد بهتر و مؤثرتر، سمیت کمتری داشته باشند. بنابراین، هنگامی که صاحبان صنایع شیمیایی در مورد توسعه و عرضه یک فرآورده تصمیم‌گیری می‌نمایند باید ویژگی‌های زیست محیطی (کاهش سمیت، سرطان‌زایی و ...) را در حد استاندارد و همانند ویژگی‌های متداول (فشار بخار، رنگ، پایداری و ...) بررسی کنند، به گونه‌ای که حمل و نقل فرآورده کم‌خطر و یا بی‌خطر باشد، توزین آن راحت بوده و خاصیت انفجاری نداشته باشد.

### ۱-۱-۱-۵- حلال‌ها و مواد کمکی ایمن‌تر

حلال‌ها به طور وسیع در صنایع شیمیایی به عنوان واسطه واکنش، معرف‌های تفکیک و کمک فرآیند به کار برده می‌شوند. بسیاری از حلال‌ها ترکیباتی فرار، آلوده کننده‌های خطرناک هوا، قابل اشتعال یا سمی هستند. بنابراین باید از حلال تا آن جا که امکان دارد کمتر استفاده شود و در مواردی که بکارگیری حلال اجتناب ناپذیر است باید از حلال‌های استفاده شود که مشکلات زیست محیطی اندکی ایجاد می‌کنند. به این خاطر بررسی‌ها در حلال‌هایی صورت گرفته که مشکلات زیست محیطی اندکی ایجاد می‌کنند.

<sup>1</sup>. Atomic economy

<sup>2</sup>. Merck Index

گسترش روش‌های ملایم در فرایندهای شیمیایی به منظور تأمین اهداف شیمی سبز اهمیت فراوانی دارد. برای کاهش مقدار مواد دور ریختنی، حلال‌های سمی، فرار و آتش گیر و همچنین مصرف کمتر انرژی، روش‌های گوناگونی در دسترس است. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به استفاده نکردن از حلال‌های آلی خطرناک در واکنش‌های شیمیایی اشاره کرد. در شیمی سبز، جایگزین‌هایی برای حلال‌های آلی در نظر گرفته شده است که می‌توان از آن‌ها به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- استفاده از حلال‌های ایمن‌تر
- ۲- استفاده از آب به عنوان حلال
- ۳- انجام واکنش‌ها در شرایط بدون حلال
- ۴- استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول‌ها به عنوان محیط واکنش
- ۵- استفاده از مایعات یونی و سیال‌های فوق بحرانی
- ۶- استفاده از حلال‌های پرفلوئوره که ایجاد کننده‌ی محیط دو فازی می‌باشند.

### ۱-۱-۱-۵-۱- انجام واکنش‌ها در شرایط بدون حلال:

انجام واکنش‌ها در شرایط بدون حلال، در برخی از موارد برتری‌های گوناگونی نسبت به انجام واکنش‌ها در حلال‌های آلی دارد که عبارتند از:

- ۱- نیازی به جمع‌آوری، دفع، خالص‌سازی و بازیافت حلال واکنش وجود ندارد.
  - ۲- در مقیاس آزمایشگاهی، در بیشتر موارد به تجهیزات ویژه‌ای نیاز نیست.
  - ۳- به دلیل تشکیل مواد با خلوص زیاد، به روش‌های جداسازی سخت مانند کروماتوگرافی نیازی نیست.
  - ۴- در بیشتر موارد انتخاب پذیری بهتر مشاهده می‌شود.
  - ۵- زمان واکنش‌ها کاهش یافته و عمدتاً با افزایش بازده و کاهش مصرف انرژی همراه است.
  - ۶- از نظر اقتصادی بسیار سودمند است چون هزینه بازیافت یا دفع حلال، حذف می‌شود.
- بسیاری از واکنش‌هایی که در حالت محلول انجام می‌شوند در شرایط بدون حلال نیز انجام می‌شوند. در ادامه مثال‌هایی از واکنش‌های انجام شده در شرایط بدون حلال آورده شده است. واکنش افزایش مایکل<sup>۱</sup>، برم دار کردن فنول‌ها با استفاده از N-برموسوکسین ایمید (NBS)، واکنش آگیری الکل‌ها، برخی از واکنش‌های تراکمی آلدولی<sup>۲</sup> و... نمونه‌ای از معروف‌ترین واکنش‌های شیمی می‌باشند که در شرایط بدون حلال، به خوبی انجام می‌شوند [۱].

### ۱-۱-۱-۶- طراحی برای بهره‌وری بیشتر در انرژی

خاستگاه و میزان انرژی مورد نیاز فرآورده‌های شیمیایی باید اثرات زیست محیطی و اقتصادی استاندارد و قابل قبولی داشته باشد. تا جایی که امکان دارد فرآورده‌های سنتزی باید در فشار و دمای محیط انجام شوند. به ویژه در صنایع پتروشیمی و تولید مواد شیمیایی، وقتی دما برای انجام یک

<sup>۱</sup>. Micheal Addition

<sup>۲</sup>. Aldol Condensation

فرآیند شیمیایی افزایش می‌یابد، هزینه‌ی سیستم‌های خنک کننده نیز افزایش می‌یابد. ضمن اینکه برای بالا بردن دما و حرارت، به منبع انرژی و سوخت بیشتر نیاز می‌باشد که باعث افزایش هزینه‌های واکنش می‌شود. از این‌رو، طراحی واکنش‌های دارای انرژی فعال‌سازی کمتر، ضرورت می‌یابد. راهکار رسیدن به این هدف مهم با ابداع روش‌های جدید محقق می‌شود و استفاده از کاتالیزورها نیز منجر به کاهش مصرف انرژی در واکنش می‌شود.

### ۱-۱-۱-۷- استفاده از ذخایر تجدید پذیر<sup>۱</sup>

لازم است که در واکنش‌های شیمیایی از مواد خام تجدید پذیر استفاده شود. در زمینه‌ی انرژی بهتر است که از منابع فسیلی کمتر استفاده شود و به جای آن از پیل‌های سوختی، انرژی بادی، خورشیدی و ... استفاده شود. در مورد مواد اولیه نیز بهتر است که زیست‌گازها<sup>۲</sup> جایگزین سوخت‌های فسیلی و گاز طبیعی گردند. کشف و ابداع منابع تجدیدپذیر، یک موضوع پژوهشی مهم برای همه‌ی جوامع و در همه‌ی زمان‌ها می‌باشد. لازم به یادآوری است که باید هزینه زمان، سرعت و دسترسی به منابع جدید انرژی تجدید پذیر نیز در نظر گرفته شود؛ زیرا در مبحث انرژی نیز مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی اهمیت دارد.

### ۱-۱-۱-۸- کاهش مشتقات

در یک فرآیند سنتزی باید تا حد امکان از مشتق‌سازی غیر ضروری، محافظت‌زدایی و ... دوری شود؛ زیرا این مراحل نیازمند مواد اضافی، استفاده از حلال و انرژی بیشتر می‌باشند. به همین دلیل، واکنش‌های دومینو<sup>۳</sup> و تک‌ظرفی<sup>۴</sup> از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در این واکنش‌ها، در هر مرحله از واکنش بدون نیاز به جداسازی و خالص‌سازی، همه مراحل واکنش در یک ظرف انجام می‌پذیرد.

### ۱-۱-۱-۹- کاتالیزورها

استفاده از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن یکی از اصول اساسی شیمی سبز به حساب می‌آید؛ زیرا کاتالیزورها می‌توانند دسترسی به تعدادی از اهداف شیمی سبز شامل کاهش استفاده از مواد، افزایش صرفه‌جویی اتمی و کاهش مصرف انرژی را ممکن سازند. کاتالیزورها موادی هستند که انرژی فعال-سازی واکنش‌های شیمیایی را کاهش داده و سرعت واکنش‌ها را افزایش می‌دهند. همچنین، در واکنش‌های تعادلی، سرعت رسیدن به تعادل را افزایش می‌دهند. با این وجود آن‌ها موقعیت تعادل و نسبت مولی مواد اولیه به محصولات را تغییر نمی‌دهند. کاتالیزورها در فرآورده‌های شیمیایی مصرف نشده و دست نخورده باقی می‌مانند. به همین خاطر، جداسازی و بازیابی آن‌ها در بسیاری از موارد آسان نیست. به همین دلیل، طراحی کاتالیزورهایی که بازیافت آن‌ها آسان باشد، هدف ارزشمندی برای شیمی‌دان‌ها به شمار آمده و انگیزه‌ی لازم و کافی را برای ابداع و کشف کاتالیزورهای جدید ایجاد

<sup>1</sup>. Renewable Resources

<sup>2</sup>. Biogases

<sup>3</sup>. Domino Reactions

<sup>4</sup>. One- Pot