



پایان نامه دکتری شیمی آلی

عنوان:

واکنش چند جزئی سنتز ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل-  
۲- نفتول، ۱- کارباماتو آلکیل-۲- نفتول و ترکیبات  
 $\beta$ -آمیدو کربونیل

استاد راهنما:

دکتر حمیدرضا شاطریان

استاد مشاور:

دکتر رضا حیدری

تحقیق و نگارش:

اصغر حسینیان

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره‌مند شده است)

اسفندماه ۱۳۹۰

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان واکنش چند جزئی سنتز ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل-۲- نفتول، ۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول و ترکیبات  $\beta$ -آمیدو کربونیل قسمتی از برنامه آموزشی دوره دکتری شیمی آلی توسط دانشجو اصغر حسینیان با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر حمیدرضا شاطریان تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

اصغر حسینیان

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر حمیدرضا شاطریان	
استاد مشاور:	دکتر رضا حیدری	
داور:	دکتر خدابخش نیکنام	
داور:	دکتر ملک طاهر مقصدلو	
داور:	دکتر نوراله حاضری	
داور:	دکتر ابراهیم ملاشاهی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر حمیده سراوانی	



### تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب اصغر حسینیان تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: اصغر حسینیان

امضاء

## زندگی با همه وسعت خویش

### محفل ساکت غم خوردن نیست

### حاصلش تن به قضا دادن و

### پژمردن نیست

با سپاس از:

دکتر حمیدرضا شاطریان که صبورانه در این راه مرا یاری فرمودند  
دکتر رضا حیدری که به تمام معنا سنگ صبوری در این سالها بودند  
دکتر خدابخش نیکنام که مفاهیم اولیه شیمی آلی را به آموزاندند  
دکتر ملک‌طاهر مقصودلو که از ایشان علاوه بر علم، درس زندگی آموختم

از اساتید، دوستان و همکاری که هرگز فراموششان نخواهم کرد:

مجتبی لشکری، دکتر حسین یاراحمدی، راضیه دوست محمدی، دکتر مجید قشنگ، دکتر حمیده سراوانی،  
فهیمة خرمی، اسماعیل ناروئی، دکتر سید مهدی حسینی، دکتر مرتضی ضیالدینی، جواد فریده،  
سمیع غاوی‌نژاد، امین معصوم‌نیا، محمد انصاری، جاسم ابونجمی و ...

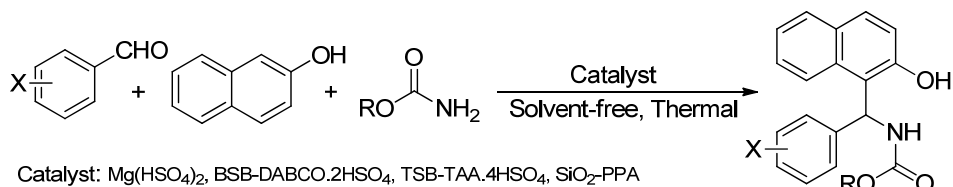
و با سپاس فراوان از همسر عزیزم که زبان را یاری سپاسگزاری از صبر و ایثار ایشان نیست.

سپاس از مادرم که هستیم از او معنا گرفت و پدرم که دیگر در میانمان نیست ولی یادش همیشه در

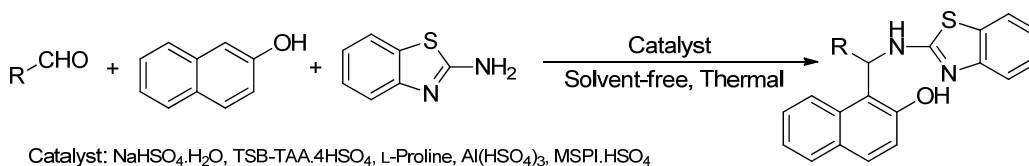
نهانخانه روح و جانم زنده خواهد ماند.

## چکیده

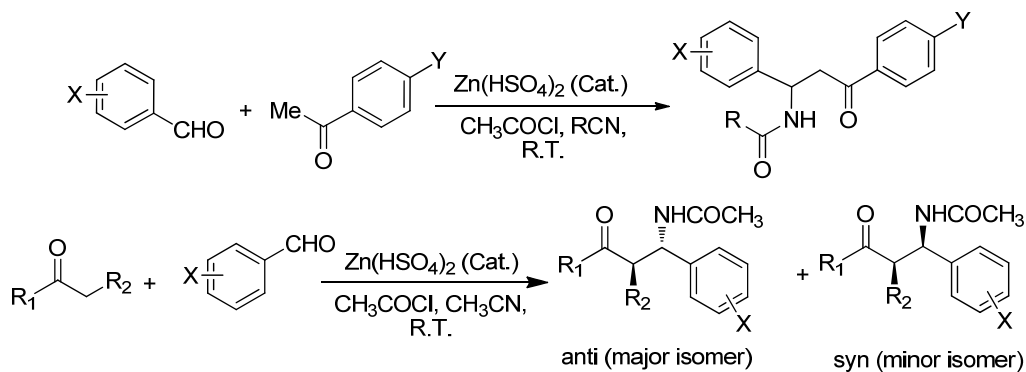
۱. سنتز ۱-کارباماتوآلکیل-۲-نفتولها با استفاده از واکنش تراکم چند جزئی و تک ظرف بین ۲-نفتول، آلدهیدهای آروماتیک و کارباماتها در حضور کاتالیست و تحت شرایط حرارتی و بدون حلال ارائه می‌شود.



۲. واکنش تراکم سه جزئی و تک ظرف آلدهیدها، ۲-نفتول و ۲-آمینوبنزوتیازول در حضور کاتالیست موثر برای سنتز مشتقات ۱-(بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲-نفتول تحت شرایط حرارتی و بدون حلال ارائه می‌شود.



۳. روشی موثر برای سنتز بتا-آمیدو کتون‌ها و بتا-آمیدو کتواسترها با استفاده از واکنش چند جزئی و تک ظرفی بین مشتقات بنزآلدهید، کتون‌های انوله شونده، آسیل کلراید و استونیتریل یا بنزونیتریل در حضور کاتالیست ناهمگن روی هیدروژن سولفات ارائه می‌شود.



**کلمات کلیدی:** واکنش چند جزئی، شیمی سبز، اورتو-کینون متید، آلدهید، ۲-آمینوبنزوتیازول، ۲-نفتول، کاربامات، کتون‌های انوله شونده

## فهرست مطالب

### فصل اول

۱	مقدمه
۲	۱-۱- شیمی سبز
۲	۱-۱-۱- تعریف شیمی سبز
۲	۱-۱-۲- اصول شیمی سبز
۳	۲-۱- حلال
۴	۱-۲-۱- انواع حلال
۴	۳-۱- مایعات یونی
۵	۱-۳-۱- تاریخچه مایعات یونی
۶	۲-۳-۱- دسته‌بندی کاتیون و آنیون در مایعات یونی
۶	۱-۲-۳-۱- کاتیون‌های مایعات یونی
۱۰	۲-۲-۳-۱- آنیون‌های مایعات یونی
۱۲	۳-۳-۱- روش‌های متداول تهیه مایعات یونی
۱۲	۱-۳-۳-۱- پروتون‌دار کردن با اسید
۱۲	۲-۳-۳-۱- واکنش با هالوآلکان‌ها
۱۳	۳-۳-۳-۱- واکنش با دی‌آلکیل سولفات‌ها
۱۳	۴-۳-۳-۱- با استفاده از دی‌متیل کربنات
۱۳	۵-۳-۳-۱- با استفاده از واکنش تعویض آنیون
۱۴	۶-۳-۳-۱- با استفاده از واکنش حلقه‌گشای سولتون‌ها
۱۴	۴-۳-۱- خواص مایعات یونی
۱۵	۱-۴-۳-۱- نقطه ذوب مایعات یونی
۱۵	۲-۴-۳-۱- پایداری گرمایی و فشار بخار مایعات یونی
۱۶	۳-۴-۳-۱- ویسکوزیته مایعات یونی

۱۷	۱-۳-۴- انحلال پذیری و قدرت حلال پوشی مایعات یونی
۱۷	۱-۳-۵- نگهداری مایعات یونی
۱۷	۱-۴- واکنش‌های چند جزئی
۱۸	۱-۴-۱- تاریخچه واکنش‌های چند جزئی
۲۳	۱-۵- کینون متیدها
۲۴	۱-۵-۱- اورتو و پارا-کینون متیدها
۲۶	۱-۵-۲- تهیه کینون متیدها و واکنش‌های مربوطه
۲۶	۱-۵-۲-۱- روش فتوشیمیایی
۲۹	۱-۵-۲-۲- روش حرارتی
۳۲	۱-۵-۲-۳- واکنش‌های چند جزئی شامل کینون متیدها
۳۸	۱-۶- بتا-آمیدو کربونیل‌ها
۳۹	۱-۷- تحقیقاتی که در این رساله به آنها پرداخته شده است

## فصل دوم

۴۱	بخش تجربی
۴۲	۲-۱- تجهیزات:
۴۲	۲-۲- روش تهیه کاتالیست‌ها
۴۲	۲-۲-۱- روش تهیه منیزیم هیدروژن سولفات
۴۳	۲-۲-۲- روش تهیه آلومینیوم هیدروژن سولفات
۴۳	۲-۲-۳- روش تهیه روی هیدروژن سولفات
۴۴	۲-۲-۴- روش تهیه مایع یونی ۳-متیل-۱-(۳-سولفونیک اسید) پروپیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات
۴۴	۲-۲-۵- روش تهیه مایع یونی ۱و۴-بیس(۴-سولفوبوتیل)-۱و۴-دی‌آزوبسیکلو[۲.۲.۲]اکتان-۱و۴-دی‌ایوم دی(هیدروژن سولفات)

- ۴۵-۲-۶- روش تهیه مایع یونی ۱ و ۳ و ۷-تترا(۴-سولفوبوتیل)-۱ و ۳ و ۷-تتراآزادامانتان-۱ و ۳ و ۷-۲-۶-  
تتراایوم تترا(هیدروژن سولفات)
- ۴۶-۲-۷- روش تهیه سیلیکا-پلی فسفریک اسید
- ۴۶-۲-۳- تهیه ۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول ها
- ۴۶-۳-۱- بهینه سازی مقدار کاتالیست و دما در واکنش تهیه ۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول ها
- ۴۸-۲-۳- روش کار عمومی تهیه ۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول ها
- ۵۲-۳-۳- بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست های  $BSB-DABCO.2HSO_4$  و  $TSB-TAA.4HSO_4$  در واکنش تهیه ۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول ها
- ۵۲-۴-۲- تهیه ۱- (بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲- نفتول ها
- ۵۲-۴-۱- بهینه سازی کاتالیست ها در واکنش تهیه ۱- (بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲- نفتول ها
- ۵۵-۴-۲- روش کار عمومی تهیه ۱- (بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲- نفتول ها
- ۶۱-۴-۳- بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست های  $TSB-TAA.4HSO_4$  و  $MSPI.HSO_4$  در واکنش تهیه ۱- (بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲- نفتول ها
- ۶۱-۵-۲- تهیه بتا-آمیدو کتونها و بتا-آمیدو کتواسترها در حضور روی هیدروژن سولفات
- ۶۱-۵-۱- بهینه سازی شرایط واکنش (تهیه  $N-(3-اکسو-۱ و ۳-دی فنیل پروپیل)$  استامید
- ۶۲-۵-۲- طرز کار کلی تهیه بتا-آمیدو کتون ها در حضور روی هیدروژن سولفات
- ۶۴-۵-۳- مطالعه انتخاب گزینی کاتالیست روی هیدروژن سولفات در تهیه بتا-استامیدوکتواسترها و بتا-  
استامیدوکتونها

---

## فصل سوم

---

- ۶۵- بحث و نتیجه گیری
- ۶۶-۳-۱-۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول ها
- ۶۶-۳-۱-۱- تهیه ۱- کارباماتوآلکیل-۲- نفتول ها
- ۶۶-۳-۱-۲- بررسی مکانیسم واکنش



- ۳-۱-۳- مقایسه کاتالیست‌های مورد استفاده با کاتالیست‌های گزارش شده برای تهیه ۶۸  
 ۱- کارباماتوآلکیل -۲- نفتول‌ها
- ۳-۲-۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل -۲- نفتول‌ها ۶۹
- ۳-۲-۱- تهیه ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل -۲- نفتول‌ها ۶۹
- ۳-۲-۲- بررسی مکانیسم واکنش تهیه ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل -۲- نفتول‌ها ۷۰
- ۳-۲-۳- مقایسه کاتالیست‌های مورد استفاده با کاتالیست‌های گزارش شده برای تهیه ۷۲  
 ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل -۲- نفتول‌ها
- ۳-۳- بتا- آمیدو کتون‌ها و بتا- آمیدو کتواسترها ۷۲
- ۳-۳-۱- تهیه بتا- آمیدو کتون و بتا- آمیدو کتواستر در حضور روی هیدروژن سولفات ۷۲
- ۳-۳-۲- مکانیسم‌های پیشنهادی تهیه بتا- آمیدو کتون‌ها و بتا- آمیدو کتواسترها ۷۳
- ۳-۲-۱- مکانیسم پیشنهادی اول بر پایه مکانیسم ارایه شده توسط جاوید اقبال و همکارانشان ۷۳
- ۳-۲-۲- مکانیسم دوم بر پایه مکانیسم ارایه شده توسط آبو تی خان و همکارانشان ۷۵
- ۳-۳-۳- مقایسه اثر کاتالیستی روی هیدروژن سولفات با برخی دیگر از کاتالیست‌ها در واکنش تهیه ۷۷  
 بتا- آمیدو کربونیل‌ها
- ۳-۴- بررسی نتایج طیفی محصولات ۱- کارباماتوآلکیل -۲- نفتول‌ها ۷۸
- ۳-۴-۱- اتیل ((۲- هیدروکسی نفتالن -۱- یل) (فنیل) متیل) کاربامات ۷۸
- ۳-۴-۲- اتیل ((۵و۲- دی متوکسی فنیل) (۲- هیدروکسی نفتالن -۱- یل) متیل) کاربامات ۷۹
- ۳-۴-۳- بنزیل ((۴- سیانوفنیل) (۲- هیدروکسی نفتالن -۱- یل) متیل) کاربامات ۸۱
- ۳-۴-۴- متیل فنیل ((۲- هیدروکسی نفتالن -۱- یل) (فنیل) متیل) کاربامات ۸۲
- ۳-۵- بررسی نتایج طیفی محصولات ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل -۲- نفتول‌ها ۸۳
- ۳-۵-۱- ۱- ((بنزو [d] تیازول -۲- یل آمینو) (نفتالن -۱- یل) متیل) نفتالن -۲- آل ۸۳
- ۳-۵-۲- ۱- ((بنزو [d] تیازول -۲- یل آمینو) (۲و۶- دی کلروفنیل) متیل) نفتالن -۲- آل ۸۴
- ۳-۵-۳- ۱- ((بنزو [d] تیازول -۲- یل آمینو) (۴- برموفنیل) متیل) نفتالن -۲- آل ۸۵
- ۳-۵-۴- ۱- ((بنزو [d] تیازول -۲- یل آمینو) (۵- برم -۲- هیدروکسی فنیل) متیل) نفتالن -۲- آل ۸۶

۸۸	۳-۵-۵-۱- (بنزو [d] تیازول -۲-یل آمینو) (۲ و ۳-دی متوکسی فنیل) متیل نفتالن -۲-أل
۸۹	۳-۵-۶-۱- (بنزو [d] تیازول -۲-یل آمینو) (اورتو-تولیل) متیل نفتالن -۲-أل
۹۰	۳-۵-۷-۱-۱- (بنزو [d] تیازول -۲-یل آمینو) -۳-فنیل پروپیل نفتالن -۲-أل
۹۲	۳-۵-۸-۱- (بنزو [d] تیازول -۲-یل آمینو) (تیوفن -۲-یل) متیل نفتالن -۲-أل
۹۳	۳-۵-۹-۱- (بنزو [d] تیازول -۲-یل آمینو) (پیریدین -۳-یل) متیل نفتالن -۲-أل
۹۴	۳-۶-۶- بررسی نتایج طیفی محصولات بتا-آمیدو کربونیل ها
۹۴	۳-۶-۱- N-۱- (۲ و ۵-دی متوکسی فنیل) -۳-آکسو-۳-فنیل پروپیل) استامید
۹۶	ضمایم
۱۶۲	مراجع

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان جدول
۱۵	جدول ۱-۱: تاثیر اندازه کاتیون بر دمای ذوب در نمک‌های کلراید
۱۵	جدول ۲-۱: تاثیر آنیون بر دمای ذوب در نمک‌های ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم
۱۶	جدول ۳-۱: وابستگی ویسکوزیته ترکیب ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم [BMIM] با آنیون‌های مختلف
۴۷	جدول ۱-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست منیزیم هیدروژن سولفات و دمای واکنش به منظور تهیه متیل [۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل] (فنیل) متیل [آکاربامات تحت شرایط بدون حلال
۴۷	جدول ۲-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست $BSB-DABCO.2HSO_4$ و دمای واکنش به منظور تهیه متیل [۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل] (فنیل) متیل [آکاربامات تحت شرایط بدون حلال
۴۸	جدول ۳-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست $TSB-TAA.4HSO_4$ و دمای واکنش به منظور تهیه متیل [۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل] (فنیل) متیل [آکاربامات تحت شرایط بدون حلال
۴۸	جدول ۴-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست سیلیکا-پلی فسفریک اسید و دمای واکنش به منظور تهیه متیل [۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل] (فنیل) متیل [آکاربامات تحت شرایط بدون حلال
۵۰	جدول ۵-۲: سنتز مشتقات ۱-آکارباماتوآلکیل-۲-نفتول در حضور $Mg(HSO_4)_2$ و $BSB-DABCO.2HSO_4$ و $TSB-TAA.4HSO_4$
۵۱	جدول ۶-۲: سنتز مشتقات ۱-آکارباماتوآلکیل-۲-نفتول در حضور $SiO_2-PPA$
۵۳	جدول ۷-۲: اثر کاتالیست‌های مختلف بر واکنش بین ۴-کلروبنزآلدهید، ۲-نفتول و ۲-آمینوبنزنوتیازول در دمای ۷۰ درجه سلیسیوس و شرایط بدون حلال
۵۳	جدول ۸-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست $NaHSO_4.H_2O$ و دمای واکنش به منظور تهیه ۱-بنزو[d]تیاژول-۲-یل آمینو(۴-کلروفنیل) متیل (نفتالن-۲-آل تحت شرایط بدون حلال
۵۴	جدول ۹-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست $TSB-TAA.4HSO_4$ و دمای واکنش به منظور تهیه ۱-بنزو[d]تیاژول-۲-یل آمینو(۴-کلروفنیل) متیل (نفتالن-۲-آل تحت شرایط بدون حلال
۵۴	جدول ۱۰-۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست L-Proline و دمای واکنش به منظور تهیه ۱-بنزو[d]تیاژول-۲-یل آمینو(۴-کلروفنیل) متیل (نفتالن-۲-آل تحت شرایط بدون حلال

- جدول ۲-۱۱: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست  $Al(HSO_4)_3$  و دمای واکنش به منظور تهیه ۱- ۵۴  
بنزو[*d*]تیازول-۲-یل آمینو(۴-کلروفنیل)متیل(نفتالن-۲-آل تحت شرایط بدون حلال
- جدول ۲-۱۲: بهینه‌سازی مقدار کاتالیست  $MSPI.HSO_4$  و دمای واکنش به منظور تهیه ۱- ۵۵  
بنزو[*d*]تیازول-۲-یل آمینو(۴-کلروفنیل)متیل(نفتالن-۲-آل تحت شرایط بدون حلال
- جدول ۲-۱۳: سنتز مشتقات ۱-(بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲-نفتول ۵۷
- جدول ۲-۱۴: تاثیر کاتالیست‌های مختلف بر تهیه *N*-(۳-اکسو-۱-دی‌فنیل پروپیل) استامید ۶۲
- جدول ۲-۱۵: تهیه بتا-آمیدو کتونها از مشتقات بنزالدهید و استوفنون، در حضور کاتالیست روی هیدروژن سولفات، استیل کلراید و استو نیتریل در دمای اتاق ۶۳
- جدول ۲-۱۶: تهیه بتا-استامیدوکتواسترها و بتا-استامیدوکتونها در حضور کاتالیست روی هیدروژن سولفات ۶۴
- جدول ۳-۱: مقایسه اثر کاتالیست‌های مختلف بر واکنش سنتز ۱-کارباماتوآلکیل-۲-نفتول‌ها ۶۸
- جدول ۳-۲: مقایسه اثر کاتالیست‌های مختلف بر واکنش سنتز ۱-(بنزوتیازولیل آمینو)متیل-۲-نفتول‌ها ۷۲
- جدول ۳-۳: مقایسه اثر کاتالیستی روی هیدروژن سولفات با برخی دیگر از کاتالیست‌ها ۷۶
-

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان شکل
۷	شکل ۱-۱: کاتیون‌های هتروسیکل پنج‌عضوی
۸	شکل ۲-۱: کاتیون‌های هتروسیکل شش‌عضوی و متصل شده به گروه بنزو
۹	شکل ۳-۱: کاتیون‌های آمونیوم، فسفونیوم و سولفونیوم
۹	شکل ۴-۱: کاتیون ایمیدازولیوم استخلاف شده
۱۰	شکل ۵-۱: افیدرینیوم، (a) سنتز نامتقارن و (b) سنتز با استفاده از مواد اولیه کایرال بمنظور تهیه مایع یونی کایرال
۱۰	شکل ۶-۱: آنیون‌های هگزافلوروسففات (۷)، تترافلوروبورات و هگزافلورواستیبات (۷)
۱۱	شکل ۷-۱: آنیون‌های بیس (تری‌فلورومتان سولفونیل) آمید، بیس (پرفلورواتیل سولفونیل) آمید، ۲ و ۲-تری‌فلورو و -N (تری‌فلورومتان سولفونیل) استامید و تریس (تری‌فلورومتان-سولفونیل) متانید
۱۱	شکل ۸-۱: آنیون‌های آلکیل سولفات‌ها، آلکیل سولفونات‌ها، آلکیل فسفات‌ها، آلکیل فسفینات‌ها و آلکیل فسفونات‌ها
۱۱	شکل ۹-۱: آنیون‌های مزبيلات، توسيلات، تری‌فلورواستات، استات، تیوسیانات، تریفیلات و دی-سیانامید
۱۲	شکل ۱۰-۱: آنیون‌های بورات‌ها و کربنات‌ها
۱۲	شکل ۱۱-۱: تهیه مستقیم مایعات یونی به وسیله پروتون‌دار کردن با اسید
۱۲	شکل ۱۲-۱: تهیه مایعات یونی با استفاده از هالوآلکانها
۱۳	شکل ۱۳-۱: تهیه مایعات یونی با استفاده از دی‌آلکیل سولفات‌ها
۱۳	شکل ۱۴-۱: تهیه مایعات یونی با استفاده از دی‌متیل کربنات
۱۳	شکل ۱۵-۱: تهیه مایعات یونی با استفاده از واکنش تعویض آنیون
۱۴	شکل ۱۶-۱: تهیه مایعات یونی با استفاده از واکنش حلقه‌گشای سولتون
۱۹	شکل ۱۷-۱: واکنش چند جزئی تشکیل آدنین
۱۹	شکل ۱۸-۱: واکنش چند جزئی تشکیل آلفا-آمینونیتریل‌ها و هیدرولیز آنها به آلفا-آمینواسیدها

- شکل ۱-۱۹: واکنش چند جزئی هنتزش ۲۰
- شکل ۱-۲۰: واکنش چند جزئی سنتز پیروول هنتزش ۲۰
- شکل ۱-۲۱: واکنش چند جزئی سنتز دی‌هیدروپیریمیدین‌ها ۲۰
- شکل ۱-۲۲: سنتز آلکالوئید تروپینون از واکنش سوکسینیک دی‌آلدهید، متیل آمین و نمک کلسیم استون دی‌کربوکسیلیک اسید ۲۱
- شکل ۱-۲۳: واکنش سه جزئی پاسرینی ۲۱
- شکل ۱-۲۴: واکنش چهار جزئی سنتز هیدانتوئین‌ها ۲۲
- شکل ۱-۲۵: واکنش چند جزئی سنتز تایازولین اسپنجر ۲۲
- شکل ۱-۲۶: واکنش چهار جزئی یوگی ۲۲
- شکل ۱-۲۷: واکنش چند جزئی سنتز تایوفن جوالد ۲۳
- شکل ۱-۲۸: اورتو، متا و پارا کینون متید ۲۵
- شکل ۱-۲۹: حمله نوکلئوفیلی به کینون متید ۲۵
- شکل ۱-۳۰: واکنش‌های حلقه زایی [۲+۴] اورتو کینون متید با دی‌ان‌دوست‌های غنی از الکترون ۲۶
- شکل ۱-۳۱: بررسی سیلر و ویرز برای تهیه فتوشیمیایی اورتو کینون متید ۲۷
- شکل ۱-۳۲: تهیه و شناسائی اورتو کینون متید با نیمه عمر ۵ نانوثانیه ۲۷
- شکل ۱-۳۳: تشکیل برگشپذیر یک اورتو کینون متید در اثر تابش فرابنفش ۲۸
- شکل ۱-۳۴: سنتز مشتقات فلاون با استفاده از تابش فرابنفش به اورتو-هیدروکسی چالکون توسط استرمیتز ۲۸
- شکل ۱-۳۵: توتومری بین کینون‌های با استخلاف آلکیل و فرم کینون متید مربوطه ارائه شده توسط فوسون ۲۹
- شکل ۱-۳۶: واکنش آمین‌دار شدن دوروکینون با گذر از حدواسط کینون متید ۲۹
- شکل ۱-۳۷: سنتز کینون متیدهای بسیار پایدار توسط ناکایاما ۳۰
- شکل ۱-۳۸: مطالعه فانک بر روی واکنش حلقه‌زایی [۲+۴] بین اورتو کینون متید با ایندول ۳۱
- شکل ۱-۳۹: تولید کینون متیدها توسط یوشیدا ۳۱
- شکل ۱-۴۰: واکنش چند جزئی بتی ۳۳

- شکل ۱-۴۱: سنتز اورتو-دی آمینوآلکیل فنول‌های فعال نوری توسط روندوت و ژو ۳۳
- شکل ۱-۴۲: مکانیسم ارائه شده برای سنتز اورتو-دی آمینوآلکیل فنول‌های فعال نوری توسط روندوت و ژو ۳۴
- شکل ۱-۴۳: سنتز بنزوزانتین‌ها با تراکم آلدهیدها و ۲-نفتول ۳۴
- شکل ۱-۴۴: مکانیسم ارائه شده برای سنتز بنزوزانتین‌ها از تراکم آلدهیدها با ۲-نفتول ۳۵
- شکل ۱-۴۵: واکنش دایمدون با آلدهیدها و ۲-نفتول با گذر از حدواسط اورتو کینون متید ۳۵
- شکل ۱-۴۶: سنتز آمیدو آلکیل نفتول‌ها با گذر از حدواسط اورتو کینون متید ۳۶
- شکل ۱-۴۷: قابلیت تبدیل ۱-کارباماتوآلکیل-۲-نفتول به ترکیبات شناخته شده دارویی ۳۷
- شکل ۱-۴۸: واکنش سه جزئی سنتز ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل-۲-نفتول‌ها ۳۷
- شکل ۱-۴۹:  $N$ -تیلوسیل-۱- $\alpha$ -آمینو-۳- (برموفنیل)-متیل-۲-نفتول ۳۸
- شکل ۱-۵۰: واکنش چند جزئی سنتز  $\beta$ -استامیدو کتون‌ها ارائه شده توسط جاوید اقبال ۳۸
- شکل ۲-۱: تهیه منیزوم هیدروژن سولفات از اسید سولفوریک و منیزوم کلراید خشک ۴۲
- شکل ۲-۲: تهیه آلومینیوم هیدروژن سولفات از اسید سولفوریک و آلومینیوم کلراید خشک ۴۳
- شکل ۲-۳: تهیه روی هیدروژن سولفات از اسید سولفوریک و روی کلراید خشک ۴۳
- شکل ۲-۴: تهیه مایع یونی ۳-متیل-۱- (۳-سولفونیک اسید) پروپیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات ۴۴
- شکل ۲-۵: تهیه ۱ و ۴-بیس (۴-سولفوبوتیل)-۱ و ۴-دی آزوبیسیکلو [۲.۲.۲] اکتان-۱ و ۴-دی ایوم دی (هیدروژن سولفات) ۴۵
- شکل ۲-۶: تهیه ۱ و ۳ و ۷-تترا (۴-سولفوبوتیل)-۱ و ۳ و ۷-تترا آزا آدامانتان-۱ و ۳ و ۷-تترا ایوم تترا (هیدروژن سولفات) ۴۶
- شکل ۳-۱: مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل ۱-کارباماتوآلکیل-۲-نفتولها در حضور کاتالیست اسیدی ۶۷
- شکل ۳-۲: واکنش جانبی تشکیل ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو [a, j] زانتین در تهیه ۱- ۶۹
- کارباماتوآلکیل-۲-نفتول
- شکل ۳-۳: مکانیسم پیشنهادی تشکیل ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل-۲-نفتول‌ها در حضور کاتالیست اسیدی ۷۰

- شکل ۳-۴: مکانیسم ممکن برای تشکیل ۱- (بنزوتیازولیل آمینو) متیل-۲- نفتول ها از طریق حدواسط ایمنی
- شکل ۳-۵: مکانیسم پیشنهادی اول برای واکنش تهیه بتا-آمیدو کربونیل در حضور روی هیدروژن سولفات
- شکل ۳-۶: مکانیسم پیشنهادی دوم برای واکنش تهیه بتا-آمیدو کربونیل در حضور روی هیدروژن سولفات
- شکل ۳-۷: رفتار کاتالیستی اسیدهای لوئیس در واکنش بتا-آمیدو کربونیل
-



## فصل اول

### مقدمه

## ۱-۱- شیمی سبز

### ۱-۱-۱- تعریف شیمی سبز

شیمی سبز، علمی است که تلاش می‌کند تا تاثیر مواد آلاینده حاصل از فعالیت‌های بشر که باعث ایجاد اختلال در نظام طبیعت می‌شوند را از بین برده و یا کاهش دهد. امروزه شیمی سبز بیشتر در تکنیک‌ها و روش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، که منجر به کاهش و حذف محصولات مضر برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست می‌شوند. بنابراین هدف اصلی شیمی سبز، کاهش خطرات وابسته به محصولات و فرآیندهایی است که برای زیست‌کره و افزایش سطح کیفی زندگی ضروری هستند. خطرات ناشی از مواد شیمیایی عبارت‌اند از: سمی بودن، سرطان‌زا بودن، انفجارپذیری، قابلیت اشتعال، خورنده بودن و غیره که ضربات جبران‌ناپذیری را به محیط زیست وارد می‌کنند. زیان‌های اتمسفری، تغییر آب و هوای کره زمین، بیماری‌های نوظهور، افزایش شتاب انقراض گونه‌های زیستی و غیره را می‌توان بعنوان بخشی از تاثیرات شناخته شده این مواد اشاره کرد [۱، ۲].

### ۱-۱-۲- اصول شیمی سبز

شیمی سبز بر پایه ۱۲ اصل بنا نهاده شده است [۳]:

۱- **جلوگیری از تولید مواد زاید:** به جای تمیز کردن و تصفیه مواد زاید، بهتر است از تولید آن جلوگیری شود.

۲- **اقتصاد دائمی:** روش‌های سنتزی باید به گونه‌ای طراحی شوند که بیشترین تبدیل ممکن مواد اولیه به محصول نهایی مطلوب را داشته باشیم.

۳- **روش سنتز ایمن:** روش‌های سنتزی به گونه‌ای طراحی شوند که مواد جانبی تولید شده حداقل سمیت را برای بشر و محیط زیست داشته باشند.

۴- **مواد کمکی و حلال‌های ایمن:** استفاده از مواد کمکی (مانند: حلال‌ها، عوامل جداسازی و غیره) در مواقع غیر لزوم حذف و در صورت نیاز به مقدار کم استفاده شوند.

۵- **بازدهی انرژی:** انرژی مورد نیاز فرآیندهایی شیمیایی از لحاظ مسایل زیست محیطی و اقتصادی باید بررسی و به حداقل برسد. روش‌های سنتزی قابل انجام در دما و فشار محیط طراحی شوند.

۶- استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر: مواد اولیه تا جایی که از لحاظ اقتصادی و صنعتی امکانپذیر است باید تجدیدپذیر بوده و دور ریخته نشوند.

۷- کاهش مشتقات: بایستی سعی شود، تشکیل مشتقات غیر ضروری به حداقل رسیده و یا تولید نشوند.

۸- کاتالیزور: روش‌های کاتالیزوری نسبت به روش‌های استوکیومتری ارجحیت دارند.

۹- طراحی مواد شیمیایی غیرسمی: محصولات شیمیایی تولیدی اثربخش بوده و حداقل سمیت را داشته باشند.

۱۰- طراحی مواد تجزیه شونده: مواد شیمیایی ساخته شده بعد از استفاده بایستی به راحتی به مواد غیر سمی تجزیه و برای محیط زیست سمی نباشند.

۱۱- تجزیه همزمان برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست: روش‌های تجزیه‌ای باید به گونه‌ای طراحی گردد که در هر زمان قابلیت اندازه‌گیری و ردگیری داشته باشند تا از تشکیل و انباشتگی مواد زائد جلوگیری شود.

۱۲- شیمی ایمنی برای جلوگیری از اتفاق و حادثه: موادی که در واکنش‌های شیمیایی تولید و استفاده می‌شوند، باید به گونه‌ای انتخاب شوند که پتانسیل ایجاد حادثه شیمیایی را نداشته باشند. این حوادث شامل انفجار، آتش‌سوزی و انتشار در فضا می‌باشند.

یکی از مهمترین و قابل کنترل‌ترین اصول دوازده گانه شیمی سبز به استفاده از حلال‌هایی با اثرات سمی کمتر اشاره داشته و از نویدبخش‌ترین راهکارها در این زمینه، استفاده از آب و مایعات یونی<sup>۱</sup> به عنوان محیطی برای انجام واکنش‌های شیمیایی است.

## ۱-۲- حلال

در شیمی آلی حلال‌های متعددی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این حلال‌ها برای انجام فرآیندها، واکنش‌های شیمیایی، استخراج و غیره کاربرد دارند. اثر این حلال‌ها بر سلامتی انسان، ایمنی محیط زیست و همچنین فرار بودن و قابلیت اشتعال بالای هستند، که سبب افزایش تمایل برای کاهش مصرف و پیگیری جهت جایگزینی آنها با حلال‌های مناسب شده است [۴-۱۰]. در سال‌های گذشته دغدغه اصلی صنایع تولید

---

<sup>۱</sup> Ionic liquids

محصول با کمیت و کیفیت مناسب، کاهش هزینه، دفع ضایعات و اجرای این مقررات بود. در حال حاضر اولویت اصلی، محیط زیست و جلوگیری از تخریب آن است. از این لحاظ حلال‌هایی باید ساخته شوند که حداقل خطرات و ضایعات را داشته باشند [۱۱]. مایعات یونی پتانسیل بالایی برای جایگزین شدن به جای حلال‌های آلی متداول را دارند که در واکنش‌های مختلف می‌توان به خوبی از آنها استفاده کرد [۱۲].

### ۱-۲-۱- انواع حلال

حلال‌های رایج که در شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند به سه دسته کلی تقسیم‌بندی می‌شوند.

۱- حلال‌های پروتونی: حلال‌های که بعلت دارا بودن هیدروژن متصل به اکسیژن یا نیتروژن، به اندازه کافی اسیدی هستند که پیوندهای هیدروژنی برقرار کنند. این دسته از حلال‌ها کاتیون‌ها را با زوج الکترون آزاد اتم هیدروژن یا اکسیژن و آنیون‌ها را توسط پیوند هیدروژنی حلال‌پوشی می‌کنند. آب، اتانول و استیک اسید را می‌توان از دسته حلال‌ها نام برد.

۲- حلال‌های غیر پروتونی: حلال‌های بدون هیدروژن اسیدی را گویند که به دو دسته قطبی (حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک بسیار بزرگ که ترکیبات یونی را از طریق حلال‌پوشی موثر کاتیون در خود حل می‌کنند. دی‌متیل سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید و هگزامتیل فسفر تری‌آمید از این دسته‌اند) و غیرقطبی (حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک پایین که توانایی انحلال مواد یونی و قطبی را ندارند. از این گروه می‌توان هگزان و بنزن را نام برد) تقسیم بندی می‌کنند.

۳- مایعات یونی: این حلال‌ها همانطور که از نامشان پیداست محلولی از یون‌های مثبت و منفی هستند [۱۳].

### ۱-۳- مایعات یونی

بیشتر شیمی‌دان‌ها واکنش‌ها را در شرایط محلول و با استفاده از حلال انجام می‌دهند. اما امروزه نیاز به استفاده از حلال‌هایی که از لحاظ زیست محیطی آلودگی کمتری داشته باشند، مناسب و ضروری است. حلال‌های استفاده شده صرف نظر از ماهیت قطبی (آب و اتانول) یا غیر قطبی (بنزن) بودنشان، مولکولی هستند. اما رفته رفته کاربرد حلال‌هایی که اجزای تشکیل دهنده آنها تماماً یون باشند بیشتر شده است [۱۴]. به این گونه از حلال‌ها، مایعات یونی اطلاق می‌شود که در دمای پایینتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس مایع هستند. البته این