



دانشگاه بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

کاربردهای جدید نانوذرات SiO_2 در سنتز ترکیبات آلی

استاد راهنما:

دکتر ابراهیم ملاحاهی

استاد مشاور:

دکتر مسعود کیخوائی

تحقیق و نگارش:

محمد نیک رفتار

این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است

تیرماه ۱۳۹۱

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان کاربردهای جدید نانوذرات SiO_2 در سنتز ترکیبات آلی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو محمد نیک رفتار با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر ابراهیم ملاحاهی 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.

محمد نیک رفتار

این پایان نامه واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر ابراهیم ملاحاهی	
استاد مشاور:	دکتر مسعود کیخوانی	
داور ۱:	دکتر رضا حیدری	
داور ۲:	دکتر نورالله حاضری	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر علیرضا سردشتی	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب محمد نیک رفتار تعهد می کنم 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 می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: محمد نیک رفتار

امضاء

سپاس‌گذاری

تقدیم به

آفرین مادرم

و

نور چشمم پدرم

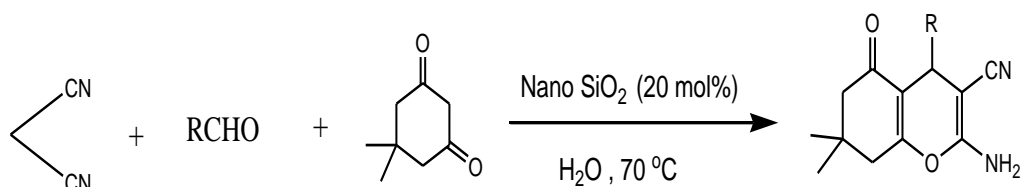
نگارنده بر خود می‌دانند که از زحمات بی‌دریغ و راه‌نمایی‌های ارزشمند استاد گرامی دکتر ابراهیم ملاشاهی که در راستای انجام این پروژه در طول یک سال گذشته بوده شکر و قدردانی نماید و همچنین از جناب آقای دکتر مسعود کینخواهی سپاسگذارم که مرا از راه‌نمایی‌های با ارزش‌شان بی‌نصیب نگذاشته‌اند.

در میان از دوستان بسیار عزیزم آقایان دکتر اصغر حسینیان، دکتر حسین
یار احمدی و مهندسان سجاد فرحیان پور، محمد جمشیدی، هممن خالد احمد
جمشیدی، جاسم ابونجعی، محی الدین صفرزایی، امیر حسن لی، رضنائیک
پور، پیمان ندایی و خانم ها مهندس مهرنوش کنگانی و مهندس الهام فریدونی
و دیگر عزیزانی که نشان از قلم افتاد به پاس راهمایی ها و یاورسی هاشان که
باعث شد بهترین و شیرین ترین لحظات زندگی ام در این دو سال رقم
بخورد شکر می کنم...

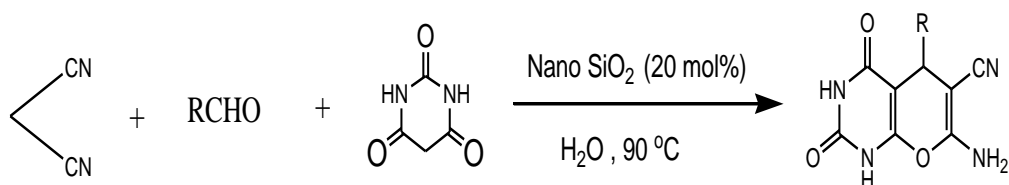
من دلم می خواهد، قدر این خاطره را، دریابم...

چکیده:

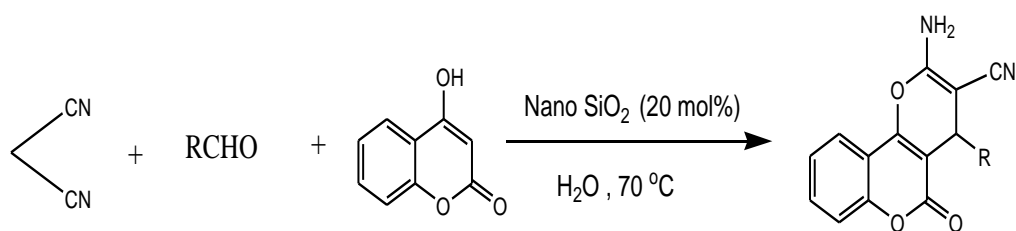
یک روش سنتزی برای تهیه بنزو [b] پیران و مشتقات آن با استفاده از واکنش سه جزئی مالونونیتریل، آلدهید های آروماتیک و دایمدون (شکل ۱) یا باربیتوریک اسید (شکل ۲) یا ۴-هیدروکسی کومارین (شکل ۳) با استفاده از کاتالیست نانو SiO_2 در حلال آب شرح داده شده است.



شکل ۱



شکل ۲



شکل ۳

کلمات کلیدی: بنزو [b] پیران، نانو SiO_2 ، ۴-هیدروکسی کومارین، باربیتوریک اسید، دایمدون

فهرست

۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ واکنش های چند جزئی با گروه کربونیل
۴	۱-۲-۱ واکنش بیگینلی
۵	۲-۲-۱ واکنش بوچرر-برگ
۶	۳-۲-۱ واکنش جوالد
۷	۴-۲-۱ سنتز دی هیدرو پیریدین هانش
۸	۵-۲-۱ واکنش کاباجنیک - فیلد
۱۰	۶-۲-۱ واکنش استریکر
۱۱	۷-۲-۱ سنتز تیو آمید کیندلر
۱۱	۳-۱ چند نمونه از کاربردهای واکنش های چند جزئی
۱۲	۱-۳-۱ سنتز ۱ و ۲ و ۴-تری آزول-۳-ان ها
۱۲	۲-۳-۱ سنتز H ₁ -پیرازولو[1,5-a] ایزوکوئینولین ها
۱۳	۳-۳-۱ سنتز کرومن ها
۱۳	۴-۱ کرومن ها
۱۴	۵-۱ مروری بر تاریخچه کرومن ها
۱۴	۶-۱ استفاده صنعتی کرومن ها
۱۵	۷-۱ روش های تهیه کرومن ها
۱۵	۱-۷-۱ تهیه کرومن ها با استفاده از کومارین و یک عامل آلی فلزی
۱۶	۲-۷-۱ تهیه کرومن ها با استفاده از کرومانون ها
۱۶	۳-۷-۱ تهیه کرومن ها با استفاده از کاتالیست هایفلزی
۱۸	۸-۱ کاتالیست

۲۰	۹-۱- انواع کاتالیست ها
۲۰	۹-۱-۱- کاتالیست های ناهمگن
۲۱	۹-۱-۲- کاتالیست های همگن
۲۱	۹-۱-۳- کاتالیست های زیستی
۲۲	۹-۱-۴- الکتروکاتالیست ها
۲۲	۱۰-۱- اهمیت کاتالیست ها
۲۳	۱۱-۱- مقدمه ای بر نانو
۲۴	۱۲-۱- نانو چیست
۲۵	۱۳-۱- نانوفناوری چیست
۲۷	۱۴-۱- روش های ساخت نانومواد
۲۸	۱۵-۱- روش های دستگاهی تعیین خصوصیات نانوکاتالیست
۳۰	۱۶-۱- مثال هایی از کاربرد Nano-SiO ₂ در واکنش های شیمیایی
۳۰	۱-۱۶- سنتز یک مرحله ای مشتقات با استخلاف بالای پیریدین
۳۰	۱-۱۶-۲ افزایش دو برابر مایکل بر روی ترکیبات فعال متیلن
۳۱	۱-۱۶-۳ سنتز ۲-آریل اکسازین و ۲-آریل تتراهیدروپیریمیدین
۳۱	۱۷-۱- تاریخچه واکنش سه جزیی سنتز بنزو [b] پیران
۳۲	۱-۱۷-۱- واکنش تهیه تتراهیدروبنزو [b] پیران
۳۲	۱-۱۷-۲- واکنش تهیه پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون
۳۲	۱-۱۷-۳- واکنش تهیه ۳،۴- دی هیدروپیرانو [c] کرومن
۳۳	فصل دوم: بخش تجربی
۳۴	۱-۲- مشخصات مواد و دستگاهها
۳۴	۲-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیست نانو سیلیکا در واکنش تهیه تتراهیدروبنزو [b] پیران
۳۵	۳-۲- بهینه سازی دما در واکنش تهیه تتراهیدروبنزو [b] پیران

۳۶	۴-۲- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران
۳۸	۵-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیست نانو سیلیکا در واکنش تهیه پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون
۳۹	۶-۲- بهینه سازی دما در واکنش تهیه پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون
۴۰	۷-۲- روش کار عمومی برای تهیه پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون
۴۲	۸-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیست نانو سیلیکا در واکنش تهیه ۳،۴- دی هیدروپیرانو [c] کرومن
۴۳	۹-۲- بهینه سازی دما در واکنش تهیه ۳،۴- دی هیدروپیرانو [c] کرومن
۴۴	۱۰-۲- روش کار عمومی برای تهیه ۳،۴- دی هیدروپیرانو [c] کرومن
۴۷	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۸	۱-۳- بررسی شرایط واکنش در تهیه مشتقات تتراهیدروبنزوپیران
۴۸	۲-۳- بررسی مکانیسم تهیه مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران
۵۰	۳-۳- مقایسه نتایج بدست آمده در سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیران
۵۰	۴-۳- کارایی و قلمرو روش کاربردی برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران
۵۱	۵-۳- نتایج طیف های FT-IR , ¹ HNMR
	۳-۵-۱- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو- H^4 -کرومن-۳-کربونیتریل
۵۱	۳-۵-۲- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(۴-کلرو-فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو- H^4 -کرومن-۳-کربونیتریل
۵۲	۳-۵-۳- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(۳-نیترو-فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو- H^4 -کرومن-۳-کربونیتریل
۵۳	۳-۵-۴- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(۴-متوکسی-فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو- H^4 -کرومن-۳-کربونیتریل
۵۳	۶-۳- بررسی شرایط واکنش در تهیه مشتقات پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون
۵۴	۷-۳- بررسی مکانیسم تهیه مشتقات پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون
۵۶	۸-۳- مقایسه نتایج بدست آمده در سنتز پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون

- ۳-۹- کارایی و قلمرو روش کاربردی برای سنتز مشتقات پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون ۵۶
- ۳-۱۰- نتایج طیف های FT-IR ۵۶
- ۳-۱۰-۱- اطلاعات طیفی مربوط به ۷-آمینو-۶-سیانو-۵-فنیل-H۵-پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون ۵۷
- ۳-۱۰-۲- اطلاعات طیفی مربوط به ۷-آمینو-۶-سیانو-۵-(۴-نیترو-فنیل)-H۵-پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون ۵۸
- ۳-۱۱- بررسی شرایط واکنش در تهیه مشتقات ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن ۵۸
- ۳-۱۲- بررسی مکانیسم تهیه مشتقات ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن ۵۹
- ۳-۱۳- مقایسه نتایج بدست آمده در ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن ۶۰
- ۳-۱۴- کارایی و قلمرو روش کاربردی برای سنتز مشتقات ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن ۶۱
- ۳-۱۵- نتایج طیف های FT-IR , ¹HNMR ۶۱
- ۳-۱۵-۱- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(فنیل)-۳-سیانو-H۵،H۴-پیرانو [3,2-c] کرومن-۵-اون ۶۱
- ۳-۱۵-۲- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(۳-نیتروفنیل)-۳-سیانو-H۵،H۴-پیرانو [3,2-c] کرومن-۵-اون ۶۲
- ۳-۱۵-۳- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(۲،۴-دی کلروفنیل)-۳-سیانو-H۵،H۴-پیرانو [3,2-c] کرومن-۵-اون ۶۳
- ۳-۱۵-۴- اطلاعات طیفی مربوط به ۲-آمینو-۴-(۳-فلوروفنیل)-۳-سیانو-H۵،H۴-پیرانو [3,2-c] کرومن-۵-اون ۶۳
- ۳-۱۶- نتیجه گیری ۶۴
- فصل چهارم: پیوست ۶۵

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۲ بهینه سازی مقدار کاتالیست در واکنش تهیه تتراهیدروبنزو[b]پیران ۳۴
- جدول ۲-۲ بهینه سازی دما در واکنش تهیه تتراهیدروبنزو[b]پیرانو..... ۳۵
- جدول ۳-۲ سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران..... ۳۶
- جدول ۴-۲ بهینه سازی مقدار کاتالیست در واکنش تهیه پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون..... ۳۹
- جدول ۵-۲ بهینه سازی دما در واکنش تهیه پیرانو[2,3-d] پیریمیدینون..... ۳۹
- جدول ۶-۲ سنتز مشتقات پیرانو[2,3-d] پیریمیدینون..... ۴۱
- جدول ۷-۲ بهینه سازی مقدار کاتالیست در واکنش تهیه ۴,۳-دی هیدروپیرانو[c]کرومن..... ۴۲
- جدول ۸-۲ بهینه سازی مقدار دما در واکنش تهیه ۴,۳-دی هیدروپیرانو[c] کرومن..... ۴۳
- جدول ۹-۲ سنتز مشتقات ۴,۳-دی هیدروپیرانو[c] کرومن..... ۴۴
- جدول ۱-۳ مقایسه نتایج سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیران در حضور کاتالیست Nano-SiO₂ ۵۰
- جدول ۲-۳ مقایسه نتایج سنتز پیرانو[2,3-d] پیریمیدینون در حضور کاتالیست Nano-SiO₂ ۵۶
- جدول ۳-۳ مقایسه نتایج سنتز ۴,۳-دی هیدروپیرانو[c] کرومن در حضور کاتالیست Nano-SiO₂ ۶۰

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱) نمایی از یک واکنش چند جزئی ۳
- شکل (۲-۱) واکنش مانبخ ۳
- شکل (۳-۱) واکنش بیگینلی ۴
- شکل (۴-۱) مکانیسم واکنش بیگینلی ۴
- شکل (۵-۱) واکنش بوچرر- برگ ۵
- شکل (۶-۱) مکانیسم واکنش بوچرر- برگ ۵
- شکل (۷-۱) باز شدن حلقه هیدانتیون ۶
- شکل (۸-۱) واکنش جوالد ۶
- شکل (۹-۱) مکانیسم واکنش جوالد ۶
- شکل (۱۰-۱) سنتز دی هیدروپیریدین هانش ۷
- شکل (۱۱-۱) تشکیل پیریدین ۷
- شکل (۱۲-۱) مکانیسم سنتز دی هیدروپیریدین هانش ۸
- شکل (۱۳-۱) واکنش کاباچنیک - فیلد ۸
- شکل (۱۴-۱) مکانیسم واکنش کاباچنیک - فیلد ۹
- شکل (۱۵-۱) واکنش استریکر ۱۰
- شکل (۱۶-۱) مکانیسم واکنش استریکر ۱۰
- شکل (۱۷-۱) سنتز تیو آمید کیندلر ۱۱
- شکل (۱۸-۱) مکانیسم سنتز تیو آمید کیندلر ۱۱
- شکل (۱۹-۱) سنتز ۱ و ۲ و ۴-تری آزول-۳-ان ها ۱۲
- شکل (۲۰-۱) سنتز H۱- پیرازولو [۵،۱-ا] ایزوکوئینولین ها ۱۲
- شکل (۲۱-۱) سنتز کرومن ها ۱۳

- شکل (۲۲-۱) نمونه هایی از کرومن..... ۱۴
- شکل (۲۳-۱) مشتق های کرومن..... ۱۵
- شکل (۲۴-۱) تهیه کرومن ها با استفاده از کومارین و یک عامل آلی فلزی..... ۱۶
- شکل (۲۵-۱) تهیه کرومن ها با استفاده از کرومانون ها..... ۱۶
- شکل (۲۶-۱) تهیه کرومن ها با استفاده از ایندیم کلرید..... ۱۷
- شکل (۲۷-۱) تهیه دی هیدروپیرانو کرومن ها..... ۱۷
- شکل (۲۸-۱) تهیه کرومن ها با استفاده از کاتالیست آلومینا..... ۱۷
- شکل (۲۹-۱) دیاگرام انرژی یک واکنش شیمیایی گرماده فرضی..... ۱۸
- شکل (۳۰-۱) جام لیکرگوس..... ۲۳
- شکل (۳۱-۱) سنتز مشتقات پیریدین..... ۳۰
- شکل (۳۲-۱) مکانیسم سنتز مشتقات پیریدین..... ۳۰
- شکل (۳۳-۱) افزایش دو برابر مایکل..... ۳۰
- شکل (۳۴-۱) مکانیسم افزایش دو برابر مایکل..... ۳۱
- شکل (۳۵-۱) سنتز اکسازین و تتراهیدروپیریمیدین..... ۳۱
- شکل (۱-۲) تهیه مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران..... ۳۶
- شکل (۲-۲) تهیه مشتقات پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون..... ۴۰
- شکل (۳-۲) سنتز ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن..... ۴۴
- شکل (۱-۳) مکانیسم پیشنهادی سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیران..... ۴۹
- شکل (۲-۳) مکانیسم پیشنهادی سنتز پیرانو [2,3-d] پیریمیدینون..... ۵۵
- شکل (۳-۳) مکانیسم پیشنهادی سنتز ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن..... ۵۹

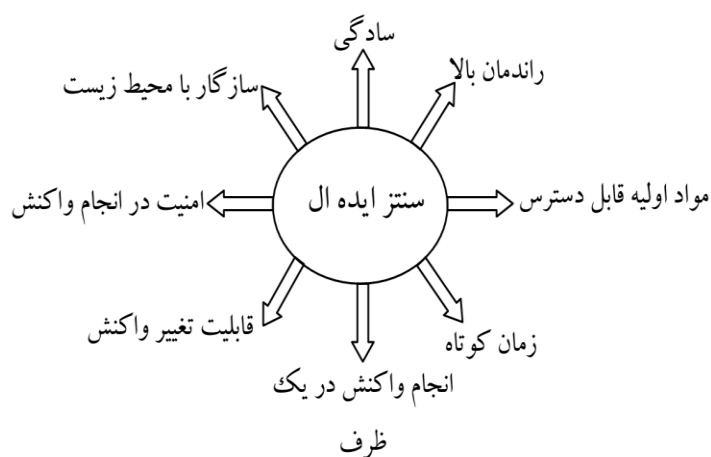
فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

سنتزی را می توان ایده آل نامید، که در کمترین مراحل ممکن و با استفاده از موادی که ایمنی و سلامت طبیعت را تضمین می کنند، محصول مورد نظر را با راندمان بالا تولید نماید. پارامترهایی که باید در یک سنتز بهینه شوند شامل قیمت، زمان، راندمان، امنیت در انجام واکنش، راحتی انجام کار و سازگاری با محیط زیست می باشند.

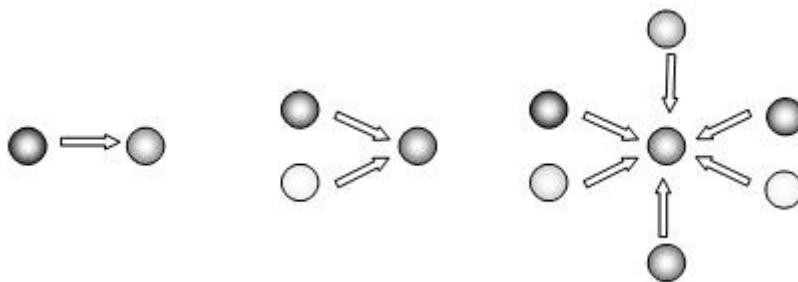
شکل زیر این پارامترها را به معرض نمایش می گذارد.



۱-۲- واکنش های چند جزئی^۱ با گروه کربونیل [۱]

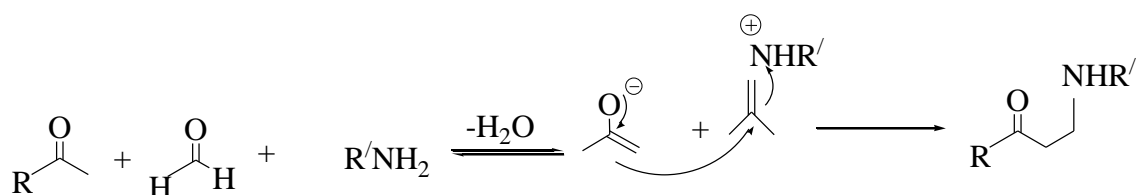
واکنش های چند جزئی واکنش های همگرا هستند که در آنها سه یا چند پیش ماده با هم واکنش می دهند و محصول تشکیل می شود. در این واکنش همه یا اکثریت اتم ها در تشکیل محصول جدید شرکت می کنند. در یک واکنش چند جزئی محصولات به ترتیب واکنش های شیمیایی اولیه تشکیل می شوند. بنابراین یک شبکه از واکنش تعادلی وجود دارد که در نهایت طی یک مرحله برگشت ناپذیر به محصول ختم می شوند (شکل ۱-۱) [۲].

¹ Multicomponent reactions



شکل (۱-۱) نمایی از یک واکنش چند جزئی

واکنش چند جزئی با گروه کربونیل، از اولین واکنش های چند جزئی گزارش شده است که در آنها گروه عاملی از طریق مشتقات ترکیبات کربونیل به حد واسط فعال تری تبدیل می شود و بعد با یک نوکلوفیل واکنش می دهند. واکنش مانیخ^۱ یک نمونه از این واکنش ها است (شکل ۲-۱):



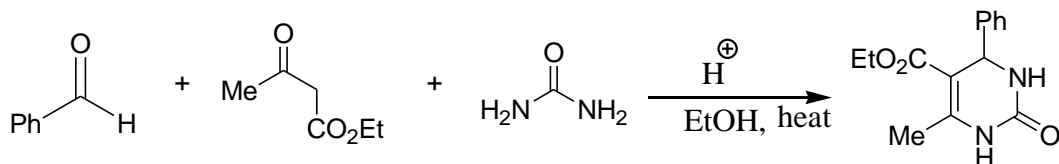
شکل (۲-۱): واکنش مانیخ

همانطور که مشاهده می شود این واکنش تنها زمانی پیش می رود که یک ترکیب کربونیل دار با آمین سریع وارد واکنش شود و ایمین تولید می کند و ترکیب کربونیل دار دیگر نقش یک نوکلوفیل را بازی می کند. در مواردی که هر دو ترکیب کربونیل دار می توانند به عنوان نوکلوفیل عمل کنند یا منجر به تشکیل ایمین شوند با سرعت مشابه، حدواسط بطور تناوبی تشکیل می شوند. چند نمونه از واکنش هایی که در آنها ترکیب کربونیل دار نقش اصلی دارد عبارتند از [۲]:

^۱.Mannich reaction

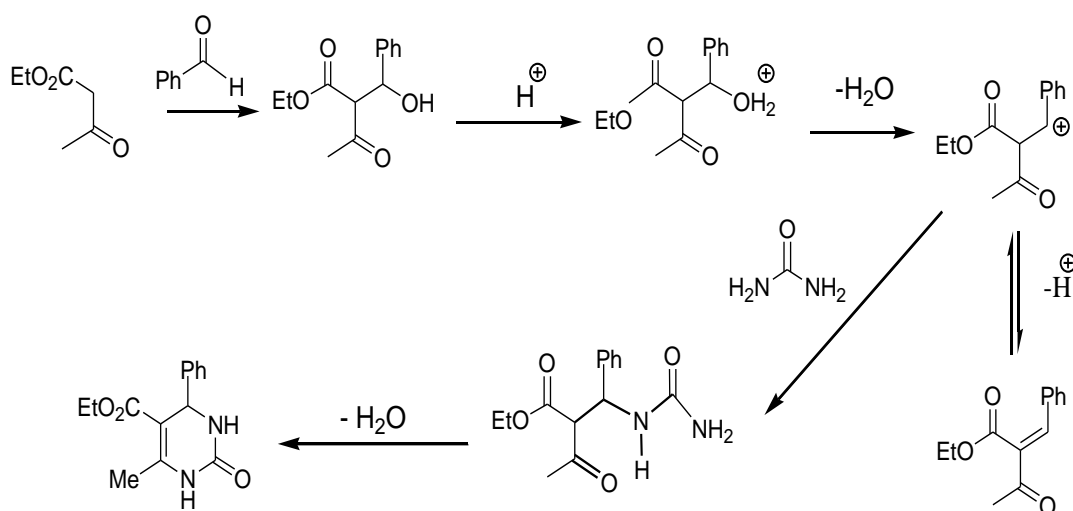
۱-۲-۱- واکنش بیگینلی^۱ [۲]

یک واکنش سه جزیی بین آلدهید، β -کتو استر و اوره می‌باشد که منجر به تشکیل دی هیدرو پیریمیدون می‌شود (شکل ۱-۳).



شکل (۱-۳) : واکنش بیگینلی

مکانیسم واکنش (شکل ۱-۴):

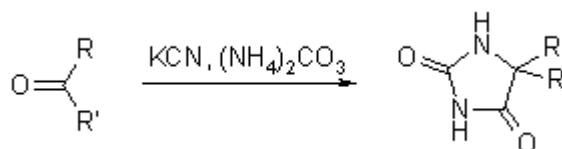


شکل (۱-۴) : مکانیسم واکنش بیگینلی

¹ Biginelli Reaction

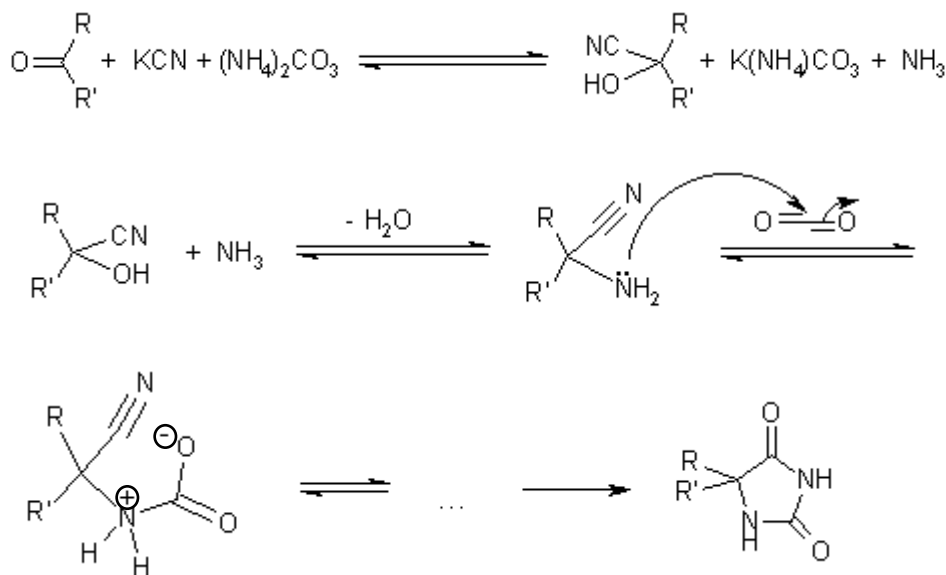
۱-۲-۲- واکنش بوچرر- برگ^۱ [۲]

یک واکنش چند جزیی است بین یک کتون، پتاسیم سیانیدو آمونیوم کربنات که منجر به تشکیل هیدانتوئین می‌شود (شکل ۱-۵).



شکل (۱-۵): واکنش بوچرر- برگ

مکانیسم واکنش (شکل ۱-۶):

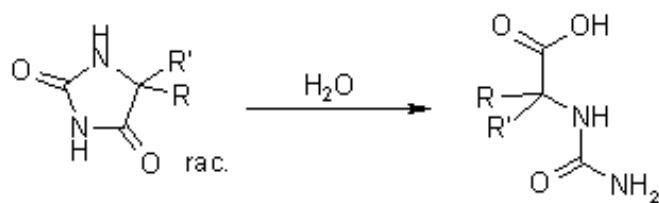


شکل (۱-۶): مکانیسم واکنش بوچرر- برگ

حلقه هیدانتوئین ممکن است باز شود و منجر به تشکیل N-کربامویل آمینو اسید^۲ شود که در نهایت در واکنش با اسید یا هر آنزیم مناسب دیگری آمینو اسید تولید می‌کند (شکل ۱-۷).

^۱ Bucherer-Bergs Reaction

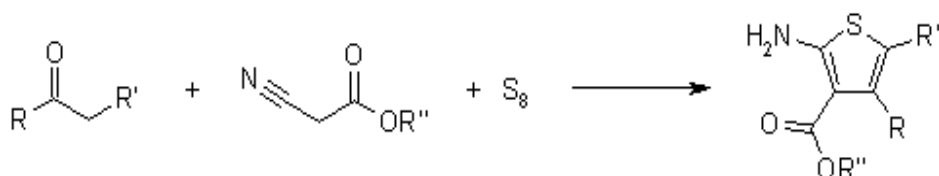
^۲ N-carbamoyl amino acid



شکل (۷-۱): باز شدن حلقه هیدانتوئین

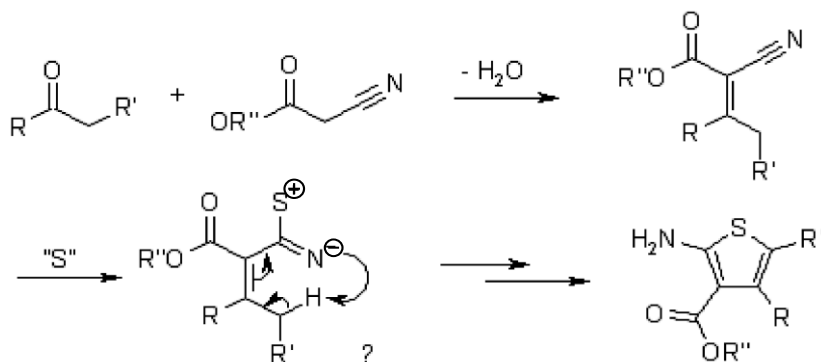
۳-۲-۱- واکنش جوالد^۱ [۲]

این واکنش سنتز ۲-آمینو تیوفن^۲ می باشد که از طریق یک تراکم چند جزئی بین سولفور^۳، α -متیلن کربونیل^۴ و α -سیانوستر^۵ انجام می پذیرد (شکل ۸-۱).



شکل (۸-۱): واکنش جوالد

مکانیسم واکنش (شکل ۹-۱):



شکل (۹-۱): مکانیسم واکنش جوالد

¹ Gewald reaction

² 2-aminothiophenes

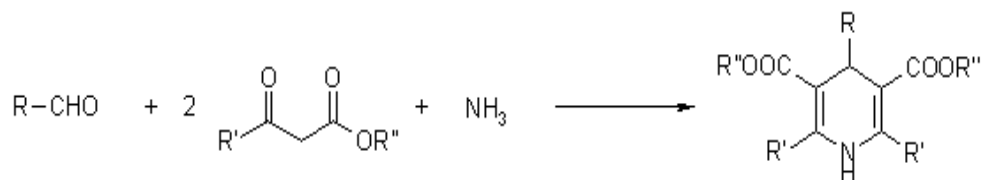
³ Sulfur

⁴ α -methylene carbonyl

⁵ α -cyanoester

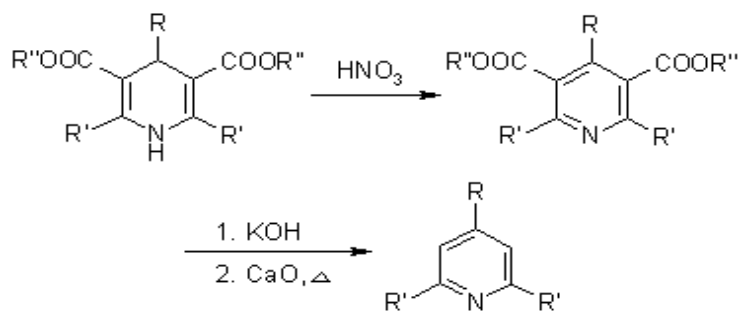
۴-۲-۱- سنتز دی هیدرو پیریدین هانش^۱ [۲]

تراکم یک آلدهید با دو β -کتواستر متقارن می‌باشد در حضور آمونیاک که منجر به تولید دی هیدروپیریدین می‌شود (شکل ۱-۱۰).



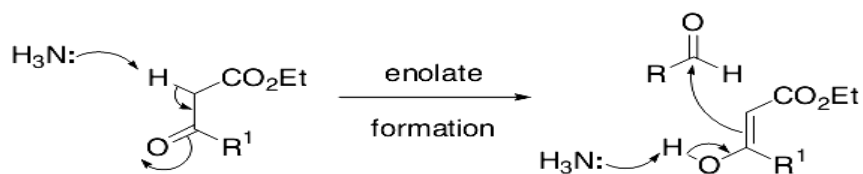
شکل (۱-۱۰): سنتز دی هیدروپیریدین هانش

این واکنش می‌تواند ادامه پیدا کند و با اکسیداسیون و دی کربوکسیله کردن، پیریدین مورد نظر تشکیل شود (شکل ۱-۱۱).



شکل (۱-۱۱): تشکیل پیریدین

مکانیسم واکنش (شکل ۱-۱۲):



¹ Hantzsch Dihydropyridine (Pyridine) Synthesis