

الله أكبر  
الله أكبر  
الله أكبر

١٥٣٥٨٤٣



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

کاربرد جدید سیلیکا کلراید و هتروپلی اسید به عنوان  
واکنشگر در واکنش های آلی

استاد راهنما:

دکتر محمد علی ناصری

استاد مشاور:

دکتر عباسعلی اسماعیلی

نگارش:

سمیه علیزاده

مهر ماه ۱۳۸۶

۱ / ۱۱ / ۱۳۸۶

کتابخانه دانشگاه بیرجند  
شماره ثبت کتاب

۱۰۳۸۴۳



صور تجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد خانم سمیه علیزاده به شماره

دانشجویی: ۸۴۱۳۱۰۹۰۹۰ رشته: شیمی گرایش: آلی دانشکده: علوم دانشگاه بیرجند

تحت عنوان: کاربرد جدید سیلیکا کلراید و هتروپولی اسید به عنوان واکنشگر در واکنش های آلی

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۰:۳۰ روز: یک شنبه مورخ: ۸۶۷/۲۹

با حضور اعضای محترم هیات داوران متشکل از:

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	سمت
	استادیار	دکتر محمد علی ناصری	استاد راهنما
	استادیار	دکتر سارا سبحانی	داور اول
	استادیار	دکتر معصومه جعفر پور	داور دوم
	استادیار	دکتر حیدر رئیسی	نماینده تحصیلات تکمیلی

تشکیل گردید نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۱۹/۱۷۵)  دفاع مجدد  مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸) ۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶) ۳- خوب (۱۵/۹۹-۱۴) ۴- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

کلیه مزایا اعم از چاپ، تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و ... از  
پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ است. نقل مطالب  
با ذکر منبع بلا مانع است.

تقدیم به :

پدر عزیزم

که تکیه گاه و پناهگاهم از تمام دردهای زمانه است و هر چه دارم در سایه تلاش های بی منت اوست. کسی که سپید موی گشت تا من سپید روی گردم.

مادر مهربانم

که در سایه قلب پاک و محبت بی دریغش چگونه زیستن را آموختم. او گوهر بی همتا در دریای بی دریغ فداکاریهاست که وجودش برایم همه عشق است و وجودم برایش همه رنج. کسی که دامن پر مهرش پناهگاه دوران کودکیم و قلب پاکش منبع دعای خیر در زندگیم بوده و خواهد بود.

خواهرها و برادرانم

که وجودشان همیشه گرمابخش زندگی ام است.

## تقدیر و تشکر

خداوند بلند مرتبه را شکرگزارم که توفیقی دیگر نصیب بنده نمود تا پله ای از مدارج علم و دانش را بپیمایم، بر خود لازم می دانم از عزیزانی که در این راه مرا یاری نموده اند قدردانی نمایم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد علی ناصری که راهنمایی پایان نامه اینجانب را بر عهده داشته و در کلیه مراحل انجام کارهای علمی و تدوین پایان نامه از هیچ مساعدتی دریغ نداشته اند صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر عباسعلی اسماعیلی که مشاور اینجانب بوده و در به پایان رساندن این کار از نظراتشان بهره برده ام کمال تشکر را دارم.

از سرکار خانمها دکتر سارا سبحانی و دکتر معصومه جعفرپور به عنوان اساتید مدعو که قبول زحمت نموده و پایان نامه اینجانب را مطالعه فرمودند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

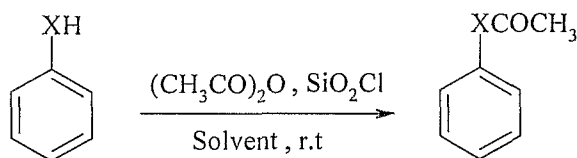
از جناب آقای دکتر رئیسی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در این جلسه حضور داشته اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از دوستان، همکلاسی ها، هم آزمایشگاهی ها و هم اتاقی های عزیزم که در این مدت همراه من بوده اند نهایت تشکر را دارم.

از مسئولین و کارکنان بخش شیمی دانشکده علوم که همکاری صمیمانه ای داشته اند نیز تشکر می نمایم.

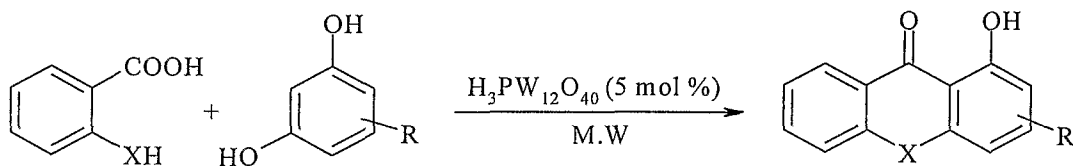
## چکیده

سیلیکا کلراید به عنوان کاتالیزوری ملایم و مناسب برای تعدادی از واکنش های آلی استفاده شده است. در اینجا ما یک روش جدید برای استیله کردن ترکیبات فعال آروماتیک با استفاده از انیدرید استیک را در حضور سیلیکا کلراید نشان داده ایم.



X = O, S, NH

هتروپولی اسیدها متداول ترین کاتالیزورهای هموزن و هتروژن استفاده شده، می باشند. به کارگیری این کاتالیزورها، باعث رفع بسیاری از مشکلات نظیر فرسایش (خوردگی)، هدر رفتن کاتالیزور، فرآیند استخراج کسل کننده، گران قیمت بودن، افزایش زمان واکنش و مشکلات زیست محیطی شده است. در این پایان نامه، سنتز بعضی از هیدروکسی زانتون ها و هیدروکسی تیو زانتون های جدید را با استفاده از واکنش سالیسیلیک اسید و تیو سالیسیلیک اسید با مشتقات مختلف فنولی در حضور هتروپولی اسید تحت شرایط تابش دهی ماکروویو، شرح داده ایم. بیشتر واکنش ها گزینش پذیری بالایی داشته و محصول زانتونی و تیو زانتونی را با راندمان بالا نشان می دهند.



X = O, S

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول

#### مقدمه ای بر سیلیکا کلراید و هتروپلی اسید

- ۱-۱-۱ سیلیکاژل و ساختار آن ..... ۲
- ۲-۱-۱ کاربرد های عمومی سیلیکاژل ..... ۳
- ۳-۱-۱ سیلیکا کلراید: واکنشگری جدید ..... ۴
- ۴-۱-۱ طرز تهیه سیلیکا کلراید ..... ۵
- ۵-۱-۱ پایداری و فعالیت کاتالیزوری سیلیکا کلراید ..... ۶
- ۶-۱-۱ استفاده از سیلیکا کلراید در واکنش های آلی ..... ۷
- ۷-۱-۱ استفاده از سیلیکا کلراید در واکنش های نوکلئوفیلی ..... ۱۲
- ۸-۱-۱ سیلیکا کلراید به عنوان ماده اولیه در برخی واکنش های آلی ..... ۱۶
- ۱-۲-۱ پلی اکسو متال ها ..... ۱۷
- ۲-۲-۱ هترو پلی اسید ها با ساختار Keggin ..... ۱۷
- ۳-۲-۱ هترو پلی اسید ها ..... ۱۹
- ۴-۲-۱ هترو پلی اسید های ساپورت شده ..... ۲۰
- ۵-۲-۱ ویژگی های کلی هترو پلی اسید ها ..... ۲۱
- ۶-۲-۱ مروری بر واکنش های انجام شده توسط هترو پلی اسید ها ..... ۲۴
- ۷-۲-۱ واکنش Biginelli ..... ۲۹
- نتیجه گیری ..... ۳۱



## فصل دوم

### مقدمه ای بر زانتون ها و تیو زانتون ها

- ۱-۱-۲ سیاختار کلی زانتون ها ..... ۳۳
- ۲-۱-۲ خواص دارویی زانتون ها ..... ۳۴
- ۳-۱-۲ خواص دیگر زانتون ها ..... ۳۵
- ۴-۱-۲ روش های مختلف برای سنتز زانتون ها ..... ۳۵
- ۱-۲-۲ ساختار کلی تیو زانتون ها ..... ۴۵
- ۲-۲-۲ خواص کلی تیوزانتون ها ..... ۴۶
- ۳-۲-۲ روش های مختلف برای سنتز تیوزانتون ها ..... ۴۷

## فصل سوم

### بخش تجربی

- ۱-۳ دستگاهها و مواد شیمیایی ..... ۵۵
- ۲-۳ خشک کردن دی کلرو متان ..... ۵۵
- ۳-۳ خشک کردن نرمال هگزان ..... ۵۶
- ۴-۳ روش فعال سازی سیلیکاژل ..... ۵۶
- ۵-۳ طرز تهیه سیلیکا کلراید ..... ۵۶
- ۶-۳ تعیین میزان کلر در سیلیکا کلراید ..... ۵۶
- ۷-۳ استفاده از سیلیکا کلراید و هتروپلی اسید در واکنش های آلی ..... ۵۷
- ۸-۳ روش کار عمومی برای استیله کردن ترکیبات فعال آروماتیک ..... ۵۷
- ۱-۸-۳ روش کار برای استیله کردن آنیلین ..... ۵۸

- ۵۸..... ۲-۸-۳ روش کار برای استیله کردن پارا متوکسی فنول
- ۵۹..... ۳-۸-۳ روش کار برای استیله کردن ۳و۴- دی متیل فنول
- ۵۹..... ۴-۸-۳ روش کار برای استیله کردن پارا کلرو فنول
- ۵۹..... ۵-۸-۳ روش کار برای استیله کردن پیرول
- ۹-۳ روش کار عمومی برای تهیه زانتون ها و تیوزانتون ها با استفاده از هتروپلی اسید
- ۶۰.....  $H_3PW_{12}O_{40}$
- ۶۰..... ۱-۹-۳ تهیه ۱- هیدروکسی زانتون
- ۶۱..... ۲-۹-۳ تهیه ۱- هیدروکسی ۳- متیل زانتون
- ۶۱..... ۳-۹-۳ تهیه ۱- هیدروکسی تیو زانتون
- ۶۲..... ۴-۹-۳ تهیه ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیو زانتون
- ۶۳..... ۵-۹-۳ تهیه ۳و۴- دی هیدروکسی تیو زانتون

## فصل چهارم

### بحث و نتیجه گیری

- ۶۵..... ۱-۴ استیله کردن ترکیبات فعال آروماتیک در حضور سیلیکا کلراید
- ۷۲..... ۲-۴ سنتز زانتون ها و تیو زانتون ها با استفاده از هترو پلی اسید ها
- ۸۳..... ۳-۴ بررسی طیف ها

### ضمیمه

- ۸۶..... ۳-۴ شکل (۱-۴) طیف  $^1H$ NMR ۱- هیدروکسی زانتون
- ۸۷..... ۴-۴ شکل (۲-۴) طیف IR ۱- هیدروکسی زانتون
- ۸۸..... ۵-۴ شکل (۳-۴) طیف Mass ۱- هیدروکسی زانتون

- ۶-۴ شکل (۴-۴) طیف UV ۱- هیدروکسی زانتون ..... ۸۹
- ۷-۴ شکل (۵-۴) طیف  $^1\text{HNMR}$  ۱- هیدروکسی ۳- متیل زانتون ..... ۹۰
- ۸-۴ شکل (۶-۴) طیف IR ۱- هیدروکسی ۳- متیل زانتون ..... ۹۱
- ۹-۴ شکل (۷-۴) طیف Mass ۱- هیدروکسی ۳- متیل زانتون ..... ۹۲
- ۱۰-۴ شکل (۸-۴) طیف UV ۱- هیدروکسی ۳- متیل زانتون ..... ۹۳
- ۱۱-۴ شکل (۹-۴) طیف  $^1\text{HNMR}$  ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۹۴
- ۱۲-۴ شکل (۱۰-۴) طیف IR ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۹۵
- ۱۳-۴ شکل (۱۱-۴) طیف Mass ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۹۶
- ۱۴-۴ شکل (۱۲-۴) طیف UV ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۹۷
- ۱۵-۴ شکل (۱۳-۴) طیف  $^1\text{HNMR}$  ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۹۸
- ۱۶-۴ شکل (۱۴-۴) طیف IR ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۹۹
- ۱۷-۴ شکل (۱۵-۴) طیف Mass ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۱۰۰
- ۱۸-۴ شکل (۱۶-۴) طیف UV ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۱۰۱
- ۱۹-۴ شکل (۱۷-۴) طیف  $^1\text{HNMR}$  ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۲
- ۲۰-۴ شکل (۱۸-۴) طیف IR ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۳
- ۲۱-۴ شکل (۱۹-۴) طیف Mass ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۴
- ۲۲-۴ شکل (۲۰-۴) طیف UV ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۵

## Abbreviation

SiO <sub>2</sub> Cl	سیلیکا کلراید
M.W	گرمایش ماکروویو
HPA	هترو پلی اسید
PWA	تنگستو فسفریک اسید
SiWA	تنگستو سیلیسیک اسید
PMoA	مولیبدو فسفریک اسید
SiMoA	مولیبدو سیلیسیک اسید
S <sub>N</sub> Ar	جانشینی نوکلئوفیلی آروماتیک
DMF	دی متیل فرمامید
TFAA	تری فلوئورو استیک اسید
PPA	پلی فسفریک اسید
BzCl	بنزوئیل کلراید
POM	پلی اکسو متال

# فصل اول

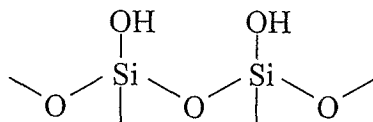
مقدمه‌ای بر سیلیکا کلراید و هتروپلی اسید

## ۱-۱-۱ سیلیکاژل و ساختار آن

سیلیکاژل، جامد پودری شکلی است که بطور مستقیم و یا به عنوان بستر جامد در واکنش های آلی شرکت می کند.

از سیلیکاژل به دلیل خاصیت اکسید کنندگی ناچیز آن، به تنهایی در واکنش های اکسایش استفاده نمی شود بلکه می تواند به عنوان یک بستر برای سایر اکسنده ها، مورد استفاده قرار گیرد. سیلیکاژل به دلیل داشتن سطوح بسیار وسیع و جذب مقادیر زیادی آب، سبب تولید اسید سیلیسیک در آن شده و در نتیجه باعث بروز خواص غیر معمول، می شود [۱].

سیلیکا یا  $\text{SiO}_2$ ، ترکیب غیر بلوری است که می توان آن را از حرارت دادن هیدروژل به وسیله اسیدی کردن محلول رقیق سدیم سیلیکات و دادن زمان مناسب به سیلیکا جهت پلیمریزه شدن در محلول، بدست آورد. هیدروژل توده ای است متشکل از ذراتی به ضخامت حدود ۵ نانومتر که یک شبکه منظم به هم پیوسته از  $\text{SiO}_2$  چهار وجهی را بوجود می آورند.



خشک کردن هیدروژل، موجب ایجاد فضاهای خالی و افزایش سطح داخلی تا حدود ۵۰۰

متر مربع بر گرم، می شود.

به طور کلی، مزایای سیلیکاژل را می توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- ۱- سطح وسیع و موثر برای انجام واکنش ها
- ۲- وجود خلل و فرج فراوان در سطح برای تسریع واکنش ها
- ۳- ایجاد شرایط مناسب جهت همجواری مواد اولیه و واکنشگرها
- ۴- آلودگی کمتر
- ۵- گزینش پذیری بیشتر
- ۶- راندمان بالاتر
- ۷- جداسازی راحتتر

#### ۱-۱-۲ کاربرد های عمومی سیلیکاژل

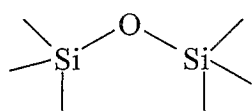
از سیلیکاژل در زمینه های مختلفی از جمله، کروماتوگرافی، محافظت از لوازم آرایشی و دارویی،

بدست آوردن بنزین از گاز طبیعی و همچنین به عنوان کاتالیزور یا حامل کاتالیزور، جذب کننده آب و

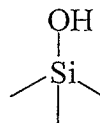
رطوبت و ... استفاده شده است [۱].

### ۱-۱-۳ سیلیکا کلراید: واکنشگری جدید

سطح سیلیکاژل متشکل از گروههای سیلانول (OH) و سیلوکسان است.



2



3

امروزه سعی بر این است که گروههای OH روی سیلیکاژل را با هالوژن و یا بنیان های دیگر جایگزین کنند تا بتوان از آن به عنوان یک اسید لوئیس و کاتالیزوری مناسب برای واکنش های متفاوت استفاده کرد.

از جمله نمونه های جالب و مهمی که در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است سیلیکا کلراید می باشد که در آن گروههای OH موجود بر روی سیلیکاژل توسط کلر جایگزین شده است.

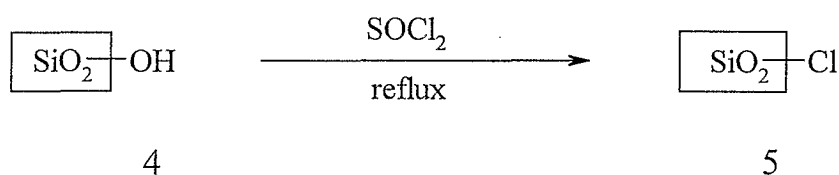
مزایای مهمی برای این ترکیب گزارش شده است از جمله، قیمت ارزان، سادگی استخراج محصولات واکنش، استفاده از واکنشگر ناهمگن برای انتقال گروههای عاملی مختلف، قابلیت بازیافت سیلیکاژل، گزینش پذیری و راندمان بالا، افزایش سرعت واکنش و نا محلول بودن در همه حلال های آلی.



## ۱-۱-۴ طرز تهیه سیلیکا کلراید

در روشهای گذشته، هوجو<sup>۱</sup> روشی را برای تهیه سیلیکا کلراید پیشنهاد کرد که در آن تعداد کمی از گروههای OH با کلر جایگزین می شدند. این نوع سیلیکا کلراید، دارای معایب زیادی بود که از آن جمله می توان به فعالیت خیلی کم آن در واکنش ها و کاهش سرعت واکنش با این نوع سیلیکا کلراید اشاره کرد. به همین دلیل محققان به دنبال روش دیگری برای تهیه سیلیکا کلراید بودند که دارای فعالیت مناسب تری باشد [۲].

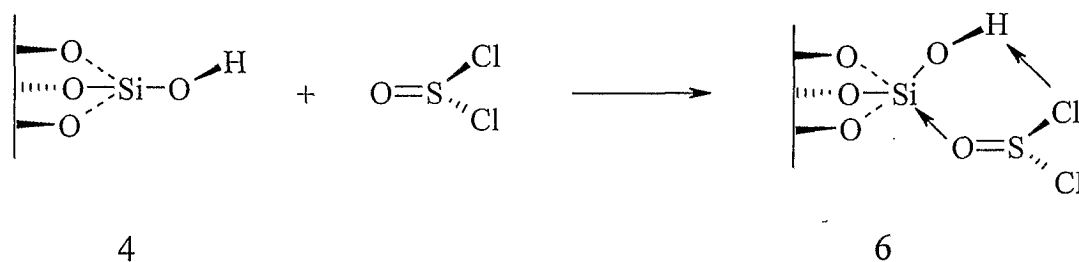
در روشی اصلاح شده برای تهیه سیلیکا کلراید، از تیونیل کلراید (SOCl<sub>2</sub>) استفاده شد که طی آن کلر جایگزین گروههای هیدروکسیل در سیلیکاژل می شود (شمای ۱-۱)[۳]. این یک روش مناسب و ساده برای تهیه سیلیکا کلراید است ولی جزئیات مکانیسم آن هنوز مشخص نیست [۴-۶].



(شمای ۱-۱)

استریکو<sup>۲</sup> و همکارانش جذب شیمیایی تیونیل کلراید بر روی سطح سیلیکاژل را به صورت

زیر نشان داده اند (شمای ۲-۱)[۷]:



<sup>1</sup> Hojo  
<sup>2</sup> Streko



## ۱-۱-۶ استفاده از سیلیکا کلراید در واکنش های آلی

از سیلیکا کلراید در بسیاری از واکنش های آلی، به عنوان یک منبع مناسب برای تولید

پروتون استفاده می شود.

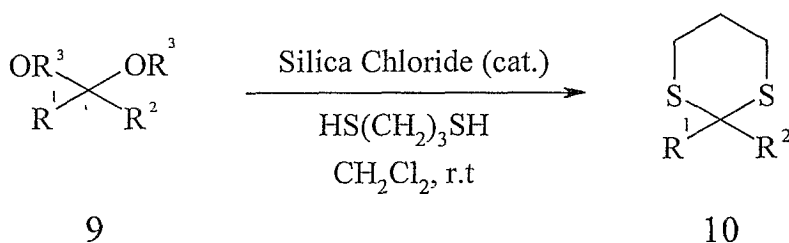
محافظت گروههای کربونیلی با تبدیل این گروه به استال ها و تیو استال ها، یک بخش مهم

از سنتز بسیاری از مولکولهای چند عاملی است. علاوه بر تهیه مستقیم استال ها و تیو استال ها، مسئله

تبدیل مستقیم این ترکیبات به یکدیگر نیز، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در اغلب این

واکنش ها، سیلیکا کلراید نقش مهمی داشته و باعث تسهیل انجام این نوع واکنش ها می شود (شمای

(۴-۱) [۹].



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{aryl, alkyl, vinyl or H}$

$\text{R}^3 = \text{Me, Et, -CH}_2\text{CH}_2\text{-, -CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

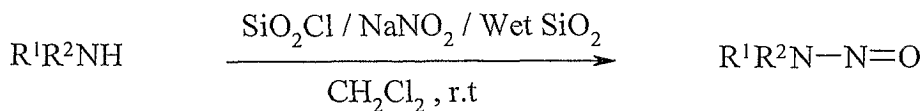
(شمای ۴-۱)

آمین های نوع دوم می توانند در حضور سیلیکا کلراید، سیلیکاژل مرطوب و سدیم نیتريت،

در حلال دی کلرو متان و در دمای محیط به ترکیبات N- نیتروزو آمین مربوطه تبدیل شوند. هدف

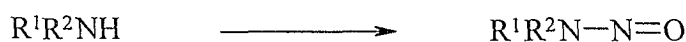
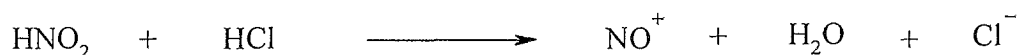
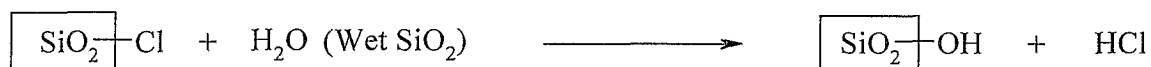
اصلی در استفاده از این سه واکنشگر، تولید  $\text{HNO}_2$  و در نهایت  $\text{NO}^+$  در محیط واکنش است (شمای

(۵-۱) [۱۰].



(شمای ۱-۵)

مکانیسم زیر برای انجام این واکنش پیشنهاد شده است (شمای ۱-۶):



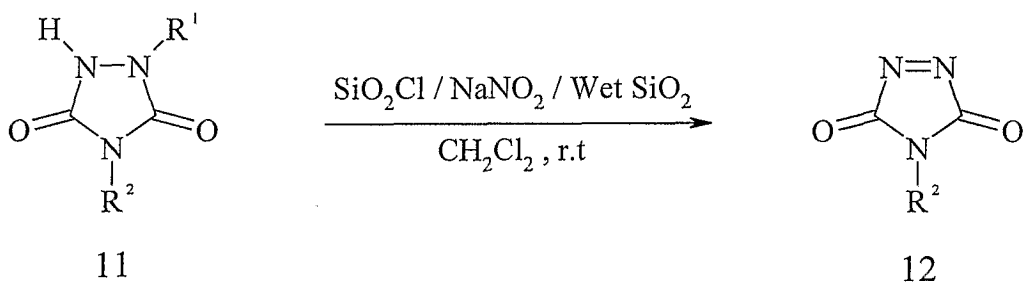
(شمای ۱-۶)

با توجه به مکانیسم ذکر شده، سیلیکا کلراید با ایجاد تدریجی HCl در محیط واکنش، شرایط

اسیدی ملایمی را برای انجام واکنش فراهم می کند و غلظت اسید در هر لحظه تغییر زیادی نمی کند.

سیستم  $\text{SiO}_2\text{Cl} / \text{Wet SiO}_2 / \text{NaNO}_2$  در ایجاد شرایط هتروژن برای اکسایش اورازول ها تحت

شرایط ملایم نیز نقش ویژه ای ایفا کرده است (شمای ۱-۷) [۱۱].



$R^1 = \text{H, Na}$

$R^2 = \text{Me, Et, } n\text{-Bu, Cyclohexyl, 4-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$

(شمای ۱-۷)