

به نام خدا



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

شیمی آلی

عنوان :

معرفی یک کاتالیزور پلیمری جدید برای تسریع برخی از واکنش‌های آلی

از :


سعید اسمعیلی رنجبر

استادان راهنما :

دکتر فرهاد شیرینی

دکتر آسیه یحیی زاده

مهر ۱۳۹۲



تقدیم به خانواده ام

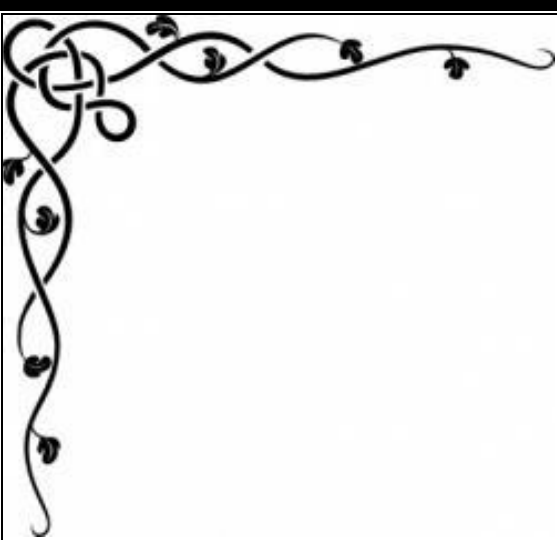
که سایه مهربانیشان سایه سار زندگیم می باشد

چیدم گلی زباغ ادب تا بروز عید

در بارگاه میر ادب پرور آورم

حیف است با خسان گل دانش کنی نثار

من گل نثار مردم دانشور آورم



با تشکر فراوان از :

خانواده ام به خاطر حمایت‌ها و لطف و محبت بی دریغشان.

استاد ارجمندم پروفسور فرهاد شیرینی که همواره در پیشبرد این پایان نامه صبورانه راهنما و مشوق من بودند.

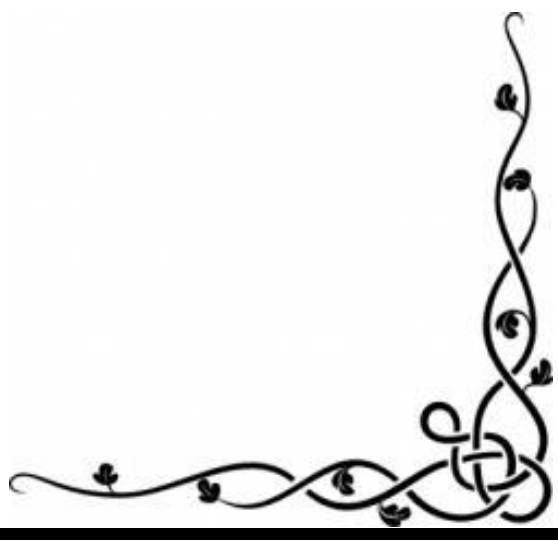
و هم چنین تشکر صمیمانه از استاد دیگرم خانم دکتر آسیه یحیی زاده.

از داوران محترم خانم دکتر عابدینی و آقای دکتر خلیلی که زحمت داوری این پروژه را بر عهده گرفتند.

خانم دکتر اکبری و خانم صدیقی به خاطر راهنمایی‌های ارزشمندشان.

از دوستان و هم‌آزمایشگاهی‌های عزیزم خانم‌ها پورحسن، آبرون و آقایان فاضلی، گلی، قاضی، نمرودی، خاکزاد و

شیخی کمال تشکر را دارم.



فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جدول‌ها.....	ج
فهرست شکل‌ها.....	چ
فهرست شماها.....	خ
چکیده فارسی.....	د
چکیده انگلیسی.....	ر

فصل اول : مقدمه و تئوری

۱-۱) کاتالیزور.....	۲
۲-۱) واکنش‌های کاتالیزوری بر پایه پلی وینیل پیریدین.....	۴

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

۱-۲) تهیه پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.....	۱۲
۲-۲) محافظت از الکل‌ها توسط ۴،۳- دی هیدرو-۲H- پیران (DHP).....	۱۲
۲-۲-۱) بهینه کردن شرایط واکنش.....	۱۳
۲-۲-۲) مکانیسم پیشنهادی برای تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.....	۱۷
۳-۲) سنتز ۱،۱- دی استات‌ها (آسیلال‌ها) توسط استیک انیدرید در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.....	۱۷
۱-۳-۲) بهینه سازی شرایط واکنش.....	۱۷
۲-۳-۲) مکانیسم پیشنهادی برای استیله کردن آلدهیدها.....	۲۳
۴-۲) محافظت زدایی از ۱،۱- دی استات‌ها (آسیلال‌ها) به آلدهیدهای مربوطه در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.....	۲۳
۵-۲) تهیه دی هیدروپیریمیدین‌ان‌ها و تیون‌ها توسط واکنش باجینیلی و شبه باجینیلی.....	۲۶
۱-۵-۲) بهینه سازی شرایط واکنش.....	۲۶
۲-۵-۲) مکانیسم پیشنهادی برای واکنش باجینیلی در حضور کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.....	۳۱
۳-۵-۲) مکانیسم پیشنهادی برای واکنش شبه باجینیلی توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.....	۳۴
۶-۲) تهیه بیس ایندول‌ها.....	۳۵
۱-۶-۲) بهینه سازی شرایط واکنش.....	۳۵
۲-۶-۲) مکانیسم واکنش.....	۳۹
۷-۲) تهیه بیس کومارین‌ها.....	۴۱
۱-۷-۲) بهینه سازی شرایط واکنش.....	۴۱

۴۷.....	مکانیسم واکنش (۲-۷-۲)
۴۸.....	نتیجه گیری
۴۸.....	پیشنهاد برای کارهای آینده

فصل سوم : کارهای تجربی

۵۰.....	تکنیک‌های عمومی (۱-۳)
۵۰.....	روش ساخت پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات (۲-۳)
۵۰.....	روش عمومی تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها با استفاده از DHP (۳-۳)
۵۱.....	روش عمومی تهیه آسیلال‌ها از آلدئیدها توسط استیک انیدرید در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در غیاب حلال و دمای اتاق (۴-۳)
۵۱.....	روش عمومی محافظت زدایی از آسیلال‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در حلال اتانول (۵-۳)
۵۱.....	روش عمومی سنتز مشتق‌های پیریمیدین‌ان و تیون در واکنش باجینلی و شبه باجینلی در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات (۶-۳)
۵۱.....	روش عمومی تهیه بیس ایندولیل متان‌ها در حضور کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در دمای اتاق (۷-۳)
۵۳.....	طیف IR مربوط به مشتق ۳،۳- (۴- نیترو فنیل) متیلن) بیس (۵- نیترو- $1H$ - ایندول) (۱-۷-۳)
۵۳.....	طیف IR مربوط به مشتق ۳،۳- (۴- متوکسی فنیل) متیلن) بیس (۵- نیترو- $1H$ - ایندول) (۲-۷-۳)
۵۳.....	طیف IR مربوط به مشتق ۳،۳- (نفتالین-۲- ایل متیلن) بیس (۵- متوکسی- $1H$ - ایندول) (۳-۷-۳)
۵۳.....	مشخصات طیفی مربوط به مشتق ۳،۳- (۴- نیترو فنیل) متیلن) بیس (۵- نیترو- $1H$ - ایندول) (۴-۷-۳)
۵۴.....	مشخصات طیفی مربوط به مشتق ۳،۳- (۴- متوکسی فنیل) متیلن) بیس (۵- نیترو- $1H$ - ایندول) (۵-۷-۳)
۵۴.....	مشخصات طیفی مربوط به مشتق ۳،۳- (نفتالین-۲- ایل متیلن) بیس (۵- متوکسی- $1H$ - ایندول) (۶-۷-۳)
۵۴.....	روش عمومی تهیه بیس کومارین‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات (۸-۳)
۵۵.....	مشخصات طیفی مربوط به مشتق ۳،۳- (۴- متیل تیو) فنیل) متیلن) بیس (۴- هیدروکسی- $2H$ - کرومن-۲- ان) (۱-۸-۳)
۵۷.....	پیوست
۸۸.....	منابع

فهرست جدول‌ها

عنوان

صفحه

- جدول (۱-۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن ۴-کلرو بنزیل الکل در حلال‌های مختلف..... ۱۳
- جدول (۲-۲): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در تتراهیدروپیرانیل دار کردن ۴-کلرو بنزیل الکل در دمای اتاق..... ۱۳
- جدول (۳-۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای محیط..... ۱۴
- جدول (۴-۲): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور بر روی واکنش ۴-برومو بنز آلدهید و انیدرید استیک در دمای اتاق در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۱۸
- جدول (۵-۲): تاثیر حلال‌های مختلف بر روی واکنش ۴-برومو بنز آلدهید و انیدرید استیک در دمای اتاق در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۱۸
- جدول (۶-۲): استیله کردن آلدهیدهای مختلف توسط استیک انیدرید در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات، در غیاب حلال و در دمای اتاق..... ۱۹
- جدول (۷-۲): مقایسه عملکرد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات با تعدادی از کاتالیزورهای مختلف در استیله کردن بنز آلدهید در شرایط بدون حلال در دمای اتاق..... ۲۱
- جدول (۸-۲): تاثیر حلال‌های مختلف بر محافظت زدایی ۴-کلرو بنز آلدهید در دمای ۶۰ درجه..... ۲۳
- جدول (۹-۲): محافظت زدایی از ۱،۱-دی استاتهای مختلف در دمای ۶۰ درجه و حلال اتانول..... ۲۴
- جدول (۱۰-۲): تاثیر حلال‌های مختلف بر روی واکنش ۴-نیترو بنز آلدهید، اوره و اتیل استو استات در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۲۶
- جدول (۱۱-۲): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور و دماهای متفاوت بر روی واکنش ۴-نیترو بنز آلدهید، اوره و اتیل استو استات در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۲۷
- جدول (۱۲-۲): سنتز انواع مشتق‌های پیریمیدین‌ان و تیون از آلدهیدهای مختلف در دمای ۱۰۰ درجه و در غیاب حلال..... ۲۸
- جدول (۱۳-۲): مقایسه عملکرد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات با تعدادی از کاتالیزورهای مختلف در سنتز مشتق پیریمیدین‌ان از ۴-نیترو بنز آلدهید..... ۳۰
- جدول (۱۴-۲): سنتز انواع مشتق‌های پیریمیدین‌ان از آلدهیدهای مختلف در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و در غیاب حلال..... ۳۳
- جدول (۱۵-۲): مقایسه عملکرد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات با تعدادی از کاتالیزورهای مختلف در سنتز مشتق پیریمیدین‌ان از بنز آلدهید، اوره و سیکلوپنتانول..... ۳۴
- جدول (۱۶-۲): تهیه بیس ایندول‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات، در غیاب حلال و تحت دمای اتاق..... ۳۶
- جدول (۱۷-۲): مقایسه عملکرد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات با تعدادی از کاتالیزورهای مختلف در سنتز مشتق‌های بیس ایندول..... ۳۸
- جدول (۱۸-۲): مقایسه عملکرد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در حلال‌های آب و اتانول در دماهای مختلف..... ۴۱
- جدول (۱۹-۲): تهیه بیس کومارین‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات، در حلال آب و دمای ۸۰ درجه..... ۴۲

جدول (۲-۲۰): مقایسه عملکرد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات با تعدادی از کاتالیزورهای مختلف درستتر مشتق‌های بیس کومارین از ۴- نیتروبنز آلدهید. ۴۶

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴	شکل (۱-۱): واکنش تهیه پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات.
۴	شکل (۲-۱): محافظت و محافظت‌زدایی آلدهیدها با استفاده از استیک انیدرید در حضور کاتالیزگر N - سولفونیک اسید پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) کلرید.
۴	شکل (۳-۱): واکنش استری شدن الکل‌ها، فنول‌ها، آمین‌ها و تایول‌ها توسط استیک انیدرید در حضور کاتالیزگر N - سولفونیک اسید پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) کلرید.
۵	شکل (۴-۱): تهیه بیس ایندول‌ها با استفاده از کاتالیزگر N - سولفونیک اسید پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) کلرید.
۵	شکل (۵-۱): سنتز ۱۴-آریل-۱۴- H دی بنزو [a,j] زانتن با استفاده از کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) هیدروژن سولفات.
۵	شکل (۶-۱): سنتز ۱۲-آریل-۱۲- H ایندو [b-۲,۱] نفتو [i-۲,۳] پیران-۱۳,۱۱,۵- تری‌اونز با استفاد از کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) هیدروژن سولفات.
۶	شکل (۷-۱): سنتز مشتق‌های کومارین توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) هیدروژن سولفات.
۶	شکل (۸-۱): سنتز کومارین‌ها توسط کاتالیزگر مس یدید تثبیت شده بر روی پلی (۴- وینیل پیریدین).
۶	شکل (۹-۱): سنتز انتخابی ۳,۲,۱- تری آزول‌هایی که دارای استخلاف در موقعیتهای ۴ و ۱ هستند توسط کاتالیزگر مس یدید تثبیت شده بر روی پلی (۴- وینیل پیریدین).
۶	شکل (۱۰-۱): سنتز انتخابی ۳,۲,۱- تری آزول‌هایی که دارای استخلاف در موقعیتهای ۴ و ۱ هستند توسط کاتالیزگر مس یدید تثبیت شده بر روی پلی (۴- وینیل پیریدین).
۷	شکل (۱۱-۱): سنتز مشتق‌های ۱۴-آریل- H دی بنزو [a,j] زانتن توسط کاتالیزگر مس یدید تثبیت شده بر روی پلی (۴- وینیل پیریدین).
۷	شکل (۱۲-۱): تثبیت انواع مختلفی از بوران و بورهیدرید بر روی پلی وینیل پیریدین.
۷	شکل (۱۳-۱): کاهش آلدهیدها، کتون‌ها، اسید کلریدها، آزیدها و کاهش انتخابی اپوکسیدهای انتهایی.
۸	شکل (۱۴-۱): یددار کردن ترکیب‌های آروماتیک و هتروآروماتیک بصورت انتخابی با استفاده از کاتالیزور پلی (استیرن- وینیل پیریدینیوم دی کلرویدات).
۸	شکل (۱۵-۱): واکنش آلفا برم‌دار کردن کتون‌ها و دی بروم کردن آلکن‌ها و آلکین‌ها توسط کاتالیزور پلی (N - بوتیل-۴- وینیل پیریدینیوم) تری برومید.

- شکل (۱-۱۶): فلوردار کردن و بروم دار کردن آلکن‌ها و آلکین‌ها توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پلی هیدروژن فلوراید..... ۹
- شکل (۱-۱۷): تبدیل هیدرازین به ترکیب های دارای دو فلورئور دو قلو در حضور N - برومو سوکسینیمید توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پلی هیدروژن فلوراید..... ۹
- شکل (۱-۱۸): محافظت از الکل‌ها و فنول‌ها در حضور HMDS و همچنین محافظت از آمین‌ها با استفاده از $(Boc)_2O$ در حضور پلی وینیل پیریدین..... ۱۰
- شکل (۱-۱۹): سنتز مشتق‌های کرومن از طریق ترکیب بتا- نفتول با آلدهیدهای آروماتیک و مالونیتریل توسط پلی وینیل پیریدین..... ۱۰
- شکل (۲-۱): واکنش تهیه پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۱۲
- شکل (۲-۲): شرایط بهینه برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۱۳
- شکل (۲-۳): مکانیسم پیشنهادی برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۱۷
- شکل (۲-۴): شرایط بهینه برای سنتز ۱،۱- دی استات‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۱۸
- شکل (۲-۵): مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ۱،۱- دی استات‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۲۳
- شکل (۲-۶): شرایط بهینه برای محافظت زدایی از ۱،۱- دی استات‌های مختلف در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۲۴
- شکل (۲-۷): شرایط بهینه برای سنتز انواع مشتق‌های پیریمیدین‌ان و تیون توسط واکنش باجینلی در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۲۷
- شکل (۲-۸): مکانیسم پیشنهادی برای واکنش باجینلی در حضور کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۳۱
- شکل (۲-۹): شرایط بهینه برای سنتز مشتق‌های پیریمیدین‌ان توسط واکنش شبه باجینلی در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۳۲
- شکل (۲-۱۰): مکانیسم پیشنهادی برای واکنش شبه باجینلی توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۳۴
- شکل (۲-۱۱): شرایط بهینه برای سنتز ۳،۳- (۴- نیترو- فیل متیلن) بیس (H - ایندول) توسط کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۳۵
- شکل (۲-۱۲): مکانیسم احتمالی سنتز بیس ایندولیل‌متان‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۳۹
- شکل (۲-۱۳): شرایط بهینه برای سنتز بیس کومارین‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۴۲
- شکل (۲-۱۴): مکانیسم سنتز بیس کومارین‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۴۷
- شکل (۳-۱): روش ساخت پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۵۰
- شکل (۳-۲): روش عمومی تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها با استفاده از DHP..... ۵۰
- شکل (۳-۳): روش عمومی تهیه آسیلال‌ها از آلدهیدها توسط استیک انیدرید در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۵۱
- شکل (۳-۴): روش عمومی محافظت زدایی از آسیلال‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۵۱
- شکل (۳-۵): روش عمومی سنتز مشتق‌های پیریمیدین‌ان و تیون در واکنش باجینلی و شبه باجینلی در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۵۲

شکل (۳-۶): روش عمومی تهیه بیس ایندولیل متان‌ها در حضور کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۵۲

شکل (۳-۷): روش عمومی تهیه بیس کومارین‌ها در حضور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات..... ۵۴

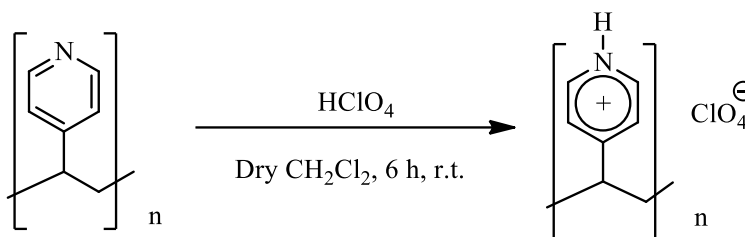
فهرست شماها

عنوان	صفحه
شمای (۱-۱): دو فرم ایزومری پلی (۴- وینیل پیریدین) و پلی (۲- وینیل پیریدین).....	۳
شمای (۱-۲): بازیافت کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در واکنش تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن ۴-کلرو بنزیل الکل.....	۱۶
شمای (۲-۲): بازیافت کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در واکنش استیله کردن ۴-کلرو بنزآلدهید.....	۲۲
شمای (۳-۲): بازیافت کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در سنتز مشتق پیریمیدین‌ان از ۴-نیتر و بنزآلدهید، اوره و اتیل استو استات.....	۳۱
شمای (۴-۲): بازیافت کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در سنتز مشتق پیریمیدین‌ان از بنزآلدهید، اوره و سیکلوپنتانول.....	۳۴
شمای (۵-۲): بازیافت کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در سنتز مشتق‌های بیس ایندول.....	۳۹
شمای (۶-۲): بازیافت کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات در سنتز مشتق‌های بیس کومارین.....	۴۶

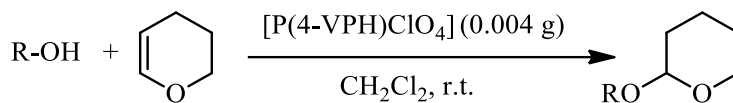
معرفی یک کاتالیزور پلیمری جدید برای تسریع برخی از واکنش‌های آلی

پژوهشگر: سعید اسماعیلی رنجبر

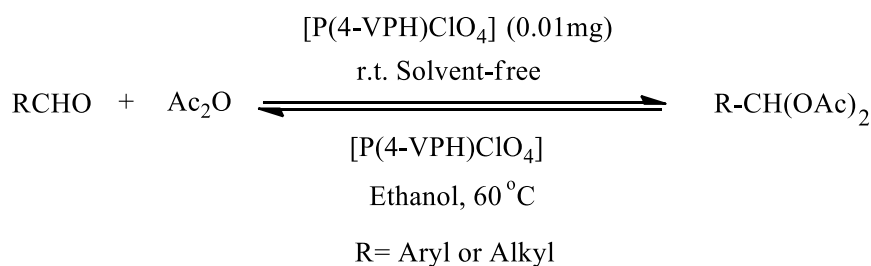
در این مطالعه، پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) پرکلرات به عنوان یک کاتالیزور جدید و موثر در برخی از واکنش‌های آلی معرفی شده است.



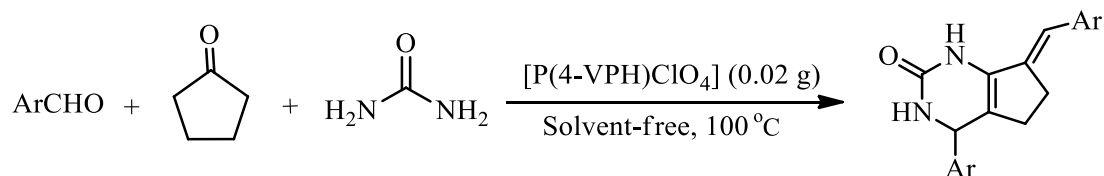
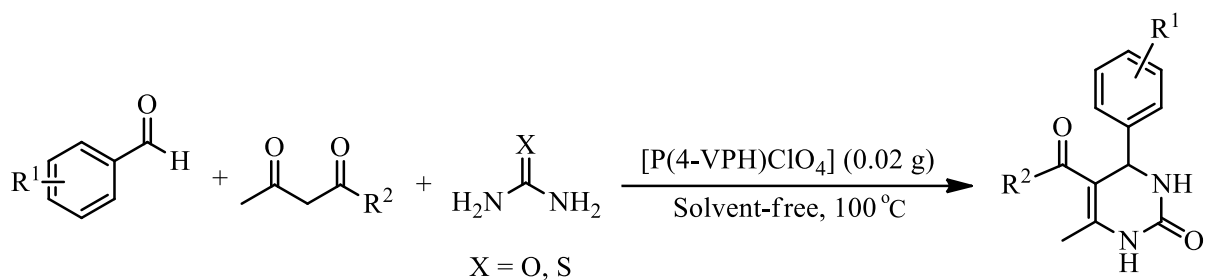
این کاتالیزور قادر است تتراهیدروپیرانیل دار کردن گزینشی الکل‌ها با استفاده از ۴،۳-دی هیدرو-۲H-پیران را در شرایط بسیار ملایم تسریع کند.



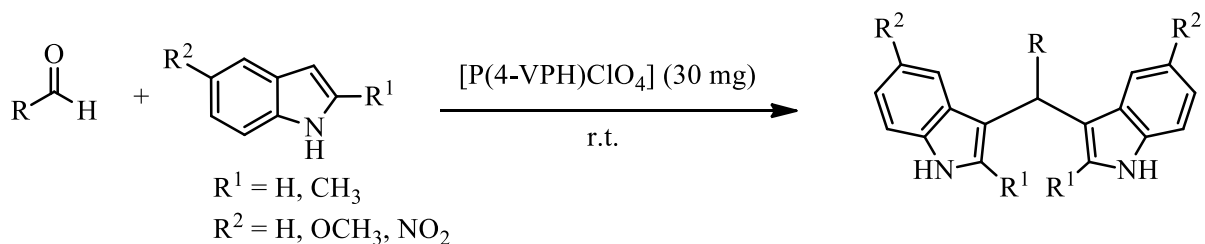
این ترکیب همچنین می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور موثر برای تهیه ۱،۱-دی آسیلال‌ها توسط استیک آنیدرید و محافظت‌زدایی از آنها به کار برده شود.



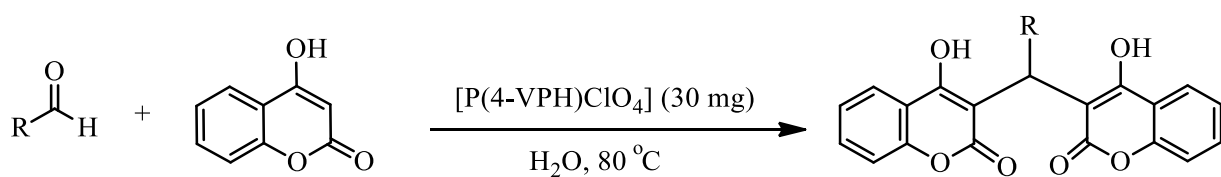
از پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) پرکلرات همچنین می‌توان به عنوان یک کاتالیزور مفید و قابل بازیافت برای سنتز مشتق‌های پیریمیدین‌ان و تیون توسط واکنش‌های بایجینی و شبه بایجینی در شرایط بدون حلال استفاده کرد.



به علاوه پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات به عنوان یک کاتالیزور مفید و قابل بازیافت قادر است سنتز بیس ایندولیل متان‌ها را در غیاب حلال تسریع نماید.



واکنش تهیه بیس کومارین‌ها نیز به خوبی و با سرعت بالا در حضور این کاتالیزور و در حلال آب قابل انجام است.



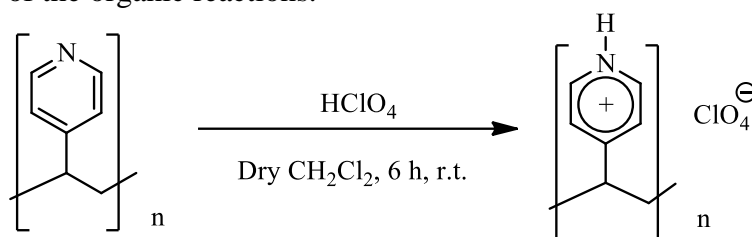
کلمات کلیدی: پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) پرکلرات، ۴،۳- دی هیدرو-۲H- پیران، آسیلال‌ها، واکنش‌های بایجینلی و شبه بایجینلی، بیس ایندولیل متان‌ها، بیس کومارین‌ها.

Abstract:

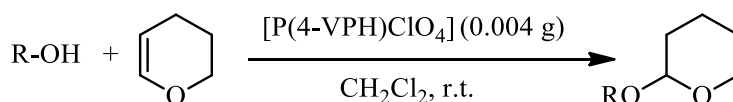
Introduction of a new polymeric catalyst for the acceleration of some of the organic reactions

Researcher: Saeed Esmaeeli-Ranjbar

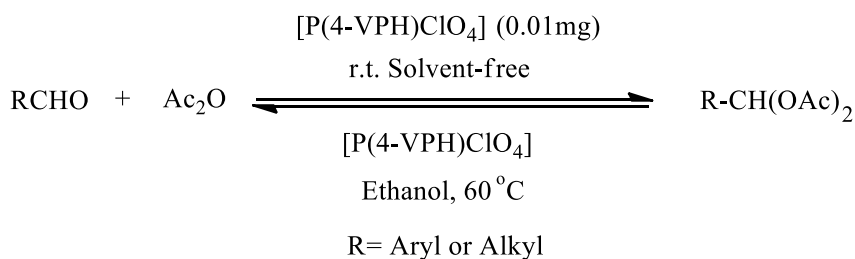
In this study, poly(4-vinyl pyridinum) perchlorate is introduced as a new and efficient catalyst for some of the organic reactions.



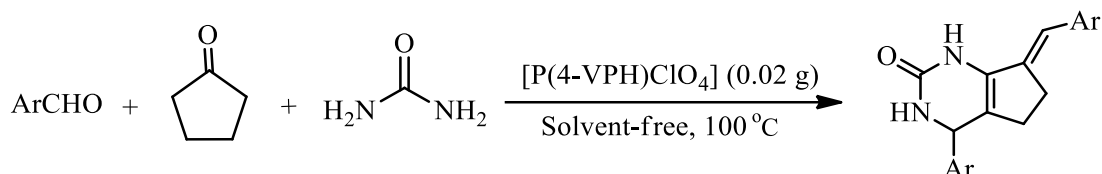
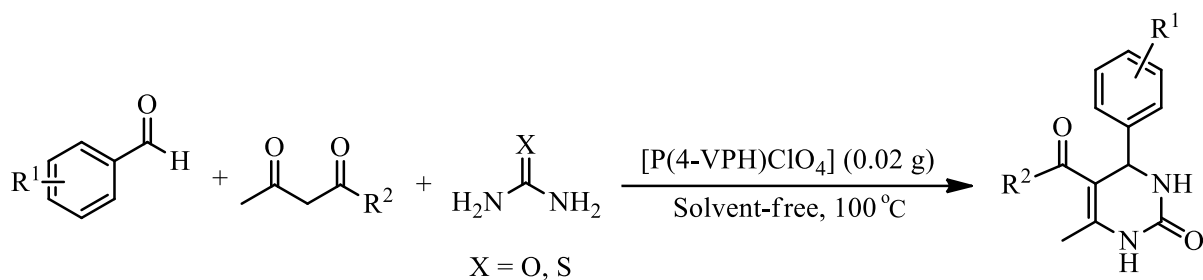
The reagent is efficiently able to catalyze the chemoselective tetrahydropyranylation of alcohols using 3,4-dihydro-2*H*-pyran under mild reaction condition.



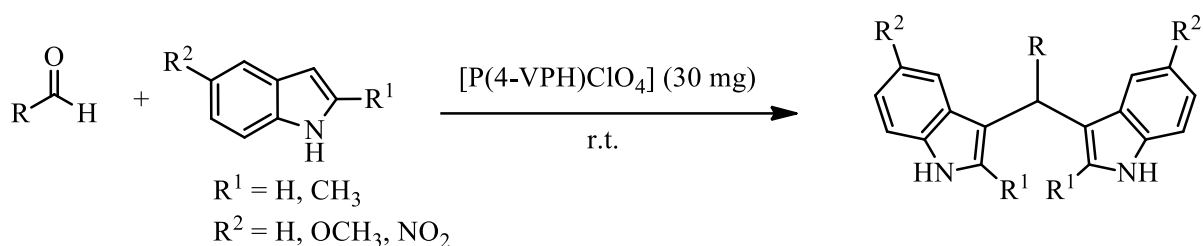
This reagent is also efficiently able to catalyze the preparation of acylals and deprotection of these type of compounds.



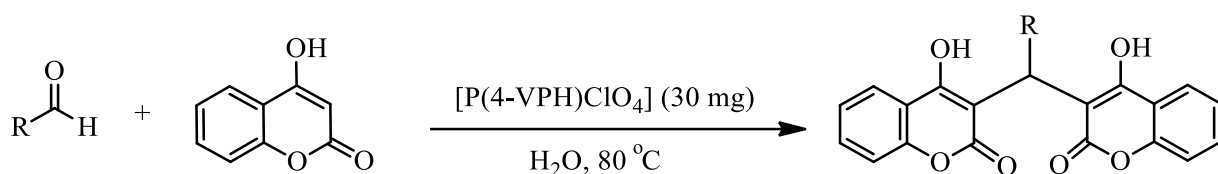
Poly(4-vinylpyridinium) perchlorate can also be used as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of pyrimidinone and thion derivatives *via* Biginelli and Biginelli-type reaction under solvent-free conditions.



In addition, poly(4-vinylpyridinium) perchlorate as an efficient and reusable catalyst is able to promote the synthesis of bis (indolyl) methans in the absence of solvent.



Synthesis of biscoumarins is also efficiently accelerated in the presence of this catalyst in water.



Key words: Poly(4-vinyl pyridinium) perchlorate, 3,4-dihydro-2*H*-pyran, acylals, Biginelli and Biginelli-type reactions, bis (indolyl) methans, biscoumarins.

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱) کاتالیزور

کاتالیزورها به عنوان ترکیب‌های شیمیایی در نظر گرفته می‌شوند که می‌توانند اثر تسریع‌کنندگی و جهت‌دهندگی بر پیشرفت واکنش‌هایی داشته باشند که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر هستند.

واکنش‌های شیمیایی به طور معمول شامل شکسته شدن یا سنتز مولکول‌ها است و معمولاً این واکنش‌ها انرژی فعالسازی بالایی دارند و در نتیجه بدون وجود یک ماده تسریع‌کننده انجام آن‌ها ممکن نیست. در واقع کاتالیزور ارائه‌کننده یک مسیر جایگزین با انرژی پایین‌تر به سوی محصول‌ها است و رسیدن سیستم را از یک حالت آغازین به حالت نهایی تسهیل می‌کند. کاتالیزورها بسته به اینکه در محیط واکنش به صورت محلول یا نامحلول باشند، به دو دسته کاتالیزورهای همگن و ناهمگن دسته‌بندی می‌شوند. کاتالیزورهای ناهمگن، معمولاً جامد هستند و واکنشگرها بصورت مایع یا غالباً بصورت گاز در حضور آن‌ها واکنش می‌دهند، بنابراین در این حالت واکنش کاتالیزوری در سطح مشترک فاز، یعنی روی سطح کاتالیزور رخ می‌دهد.

برتری استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن، سهولت جداسازی آن‌ها از محصول‌ها است، البته به فرض اینکه محصول مایع یا گاز باشد. این مزیت خاص تاکنون علت عمده کاربرد این سیستم‌های کاتالیزوری در کاربردهای صنعتی با مقیاس بزرگ بوده است. کاتالیزورهای ناهمگن، نسبت به کاتالیزورهای همگن از پایداری حرارتی بالاتری نیز برخوردار هستند، بنابراین در صورت به کارگیری آنها، واکنش‌ها می‌توانند در شرایط دمایی بالاتری انجام شوند تا منجر به سرعت‌های واکنش بالاتری شوند (با فرض برابری فعالیت کاتالیزورهای همگن و ناهمگن).

یکی از کاتالیزورهای ناهمگن که مطالعه گسترده‌ای بر روی آن‌ها صورت گرفته است کاتالیزورهای اسیدی جامد هستند که در آنها، مراکز فعال همانند کاتالیزورهای همگن بسیار متحرک و در دسترس هستند [۱].

از آنجا که امروزه اسیدهای جامد یکی از زمینه‌های مهم اقتصادی و زیست‌محیطی در کاتالیزورها می‌باشند به همین دلیل خواص سطحی و ساختاری اسیدهای جامد با استفاده از روش‌های نوین اندازه‌گیری شده است.

این دسته از کاتالیزورها نقش مهمی در شیمی سبز ایفا می‌کنند و مزیت‌های فراوانی نسبت به اسیدهای مایع دارند، که مهمترین آن‌ها عبارتند از [۲]:

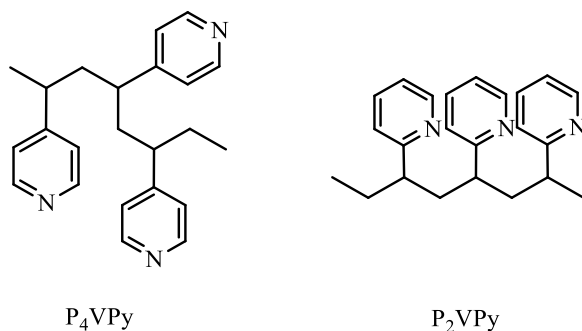
۱. پایداری زیاد و مراکز فراوان پروتونی
۲. قابلیت بازیافت
۳. آسانی جداسازی محصول از کاتالیزور
۴. عدم خوردگی
۵. خطر کمتر برای محیط زیست
۶. راه‌اندازی آسان
۷. فعالیت بالا

فصل اول: مقدمه و تئوری

اهمیت این دسته از کاتالیزورها تا جایی است که در قرن بیستم بیش از صد فرایند صنعتی با استفاده از بیش از ۱۰۳ اسید جامد انجام شده است [۱].

در میان اسیدهای جامد استفاده از پلیمرها در سنتزهای آلی به دلیل جداسازی آسان از واکنش، قابلیت بازیافت آسان، غیر سمی بودن، انتخاب پذیری و غیره گسترش قابل ملاحظه‌ای یافته است [۳].

یکی از پلیمرهایی که به طور گسترده در این بخش استفاده می‌شود پلی وینیل پیریدین^۱ با اتصالات عرضی است. این پلیمر از آن‌جا که دارای گروه پیریدینی پایدار با توانایی تشکیل کمپلکس انتقال بار با گروه‌های دهنده اسیدی است، یک ماده جالب برای دانشمندان به شمار می‌رود. همانطور که در شمای (۱-۱) دیده می‌شود پلی وینیل پیریدین به دو فرم ایزومری پلی (۴- وینیل پیریدین) و پلی (۲- وینیل پیریدین) در دسترس است با این تفاوت که واکنشگرایی که با پلی (۴- وینیل پیریدین) ساخته شده‌اند بسیار موثرتر هستند.



شمای (۱-۱)

این پلیمر به صورت پودر جامد سفید رنگی است که دارای خواص زیر می‌باشد:

۱. رطوبت‌پذیر نیست و بسیار پایدار می‌باشد.
۲. در بسیاری از حلال‌های آلی غیر قابل حل است و متورم می‌شود.
۳. به راحتی عامل‌دار می‌شود و به آسانی از محیط واکنش جدا می‌شود.
۴. به صورت تجاری در دسترس است.
۵. دارای سطح بزرگی برای گروه‌های عاملی است که به راحتی در دسترس می‌باشند.
۶. ظرفیت بارگذاری بالایی دارد.
۷. خواص میکروپزدایی بالایی دارد.

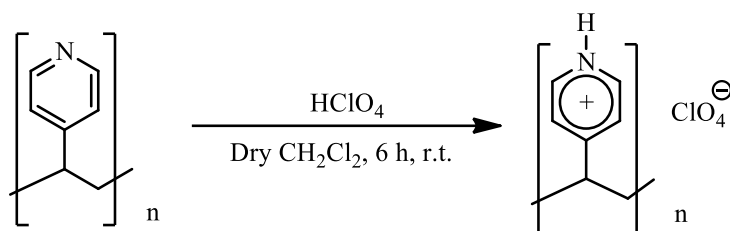
رشته‌های طولی پلی وینیل پیریدین با استفاده از دی وینیل بنزن^۲ به صورت عرضی به هم متصل می‌شوند که این امر پایداری و ظرفیت بارگذاری پلیمر را بالا می‌برد [۳]. بدون وجود دی وینیل بنزن زنجیره پلیمری پلی (وینیل پیریدین) در جابجایی‌های فیزیکی شکسته می‌شود.

1 Poly(vinylpyridine)
2 Divinylbenzene

۲-۱) واکنش‌های کاتالیزوری بر پایه پلی وینیل پیریدین:

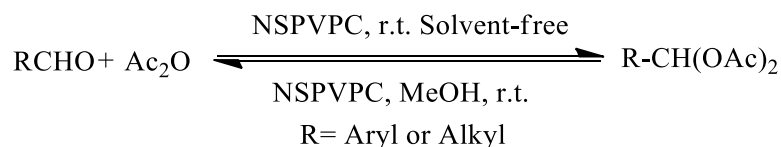
یکی از جدیدترین مشتق‌هایی که با استفاده از این بستر تهیه شده است کاتالیزور *N*-سولفونیک-پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید^۱ می‌باشد.

این کاتالیزور که بصورت پودر جامد سفید رنگی می‌باشد و تا دمای ۲۸۵ درجه سیلیسیوس پایدار است از واکنش پلی(۴-وینیل پیریدین) که ارزان و به صورت تجاری قابل دسترس است با کلرو سولفونیک اسید^۲ در دمای اتاق به دست می‌آید [شکل (۲-۱)].



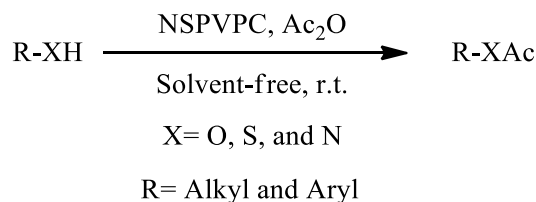
شکل (۱-۱)

از این کاتالیزور برای محافظت و محافظت‌زدایی آلدئیدها با استفاده از استیک آنیدرید^۳ استفاده شد و نتایج قابل قبولی بدست آمد [شکل (۲-۱)] [۴].



شکل (۲-۱)

کاتالیزور *N*-سولفونیک اسید پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید، به خوبی قادر است واکنش استری شدن الکل‌ها، فنول‌ها، آمین‌ها و تایول‌ها را توسط استیک آنیدرید تسریع نماید [شکل (۳-۱)] [۵].



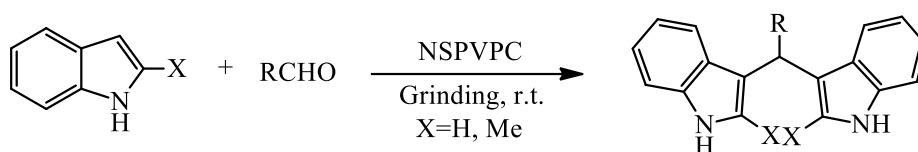
شکل (۳-۱)

1 *N* - Sulfonic acid poly (4- vinylpyridinium) chloride
2 Chlorosulfonic acid
3 Acetic anhydride

فصل اول: مقدمه و تئوری

همچنین این کاتالیزور به عنوان یک واکنشگر موثر و مناسب در تهیه بیس ایندولها^۱ مورد استفاده قرار گرفته است [شکل (۴-۱)]

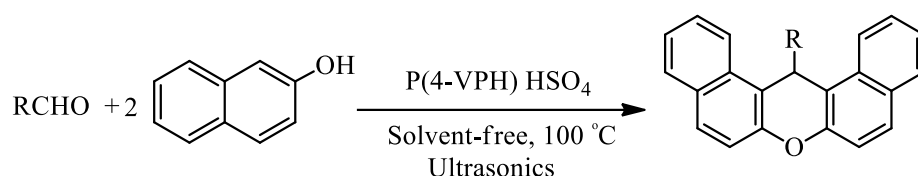
[۶] (۴-۱)



شکل (۴-۱)

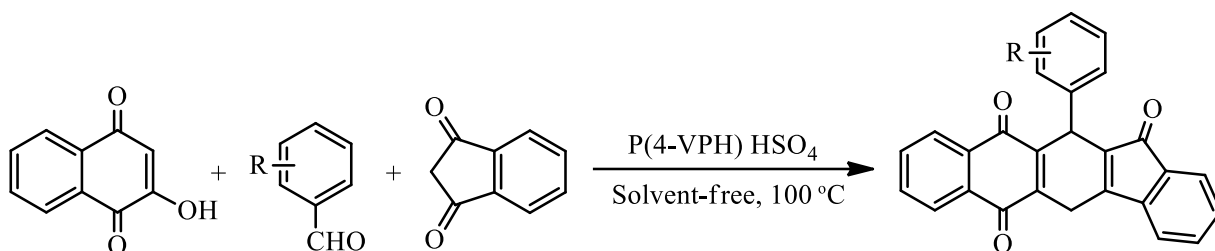
کاتالیزور دیگری که در سال ۲۰۱۲ به کار گرفته شد کاتالیزور پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) هیدروژن سولفات^۲ بود که برای سنتز ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو [a,j] زانتن^۳ در دمای اتاق و در شرایط التراسونیک^۴ در شرایط بدون حلال استفاده شد [شکل (۵-۱)]

[۷]



شکل (۵-۱)

همچنین سنتز ۱۲-آریل-۱۲H-ایندو [b-۲،۱] نفتو [۱-۲،۳] پیران-۵،۱۱،۱۳-تری اونز^۵ نیز در حضور این کاتالیزور گزارش شده است. واکنش با مخلوط کردن تک مرحله ای ۲-هیدروکسی نفتالن-۱،۴-دی ان، آلدهید^۶ و ۲H-ایندن-۳،۱-دی ان^۷ و پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) هیدروژن سولفات در دمای کم و در غیاب حلال انجام می شود [شکل (۶-۱)] [۸].

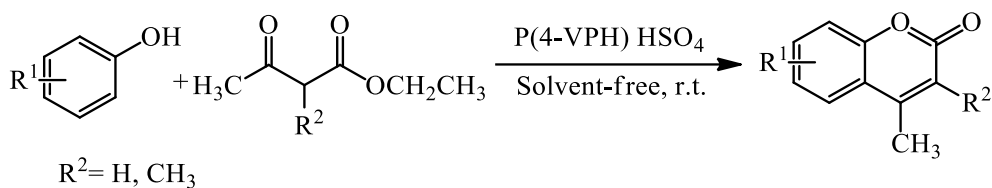


شکل (۶-۱)

- 1 Bisindoles
- 2 Poly (4-vinylpyridine) hydrogen sulfate
- 3 14- Aryl- 14H- dibenzo[a,j] xanthenes
- 4 Ultrasound irradiation
- 5 12-Aryl-12H-indo[1,2-b] naphto[3,2-e] pyran-5,11,13- triones
- 6 2-Hydroxynaphthalene- 1,4- dion
- 7 2H-Indene- 1,3- dione

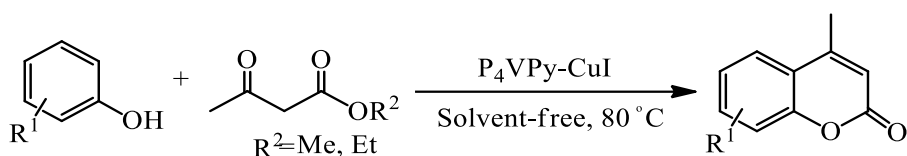
فصل اول: مقدمه و تئوری

سنتز دیگری که با استفاده از این کاتالیزگر انجام شده است سنتز مشتق‌های کومارین^۱ تحت شرایط التراسونیک و بدون حلال است [شکل (۷-۱)] [۹].



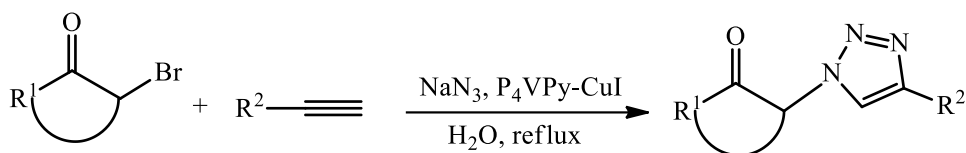
شکل (۷-۱)

در سال ۲۰۱۲ کاتالیزگر مس یدید^۲ تثبیت شده بر روی پلی (۴- وینیل پیریدین) به عنوان یک کاتالیزور سبز، فعال و قابل بازیافت برای سنتز کومارین‌ها از طریق واکنش بکمن^۳ بکار برده شد [شکل (۸-۱)] [۱۰].

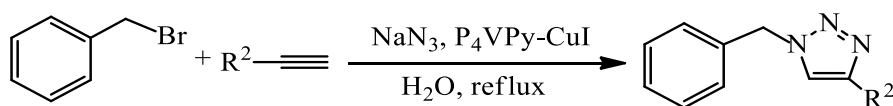


شکل (۸-۱)

از این کاتالیزور می‌توان برای سنتز انتخابی ۳،۲،۱-تری آزول‌هایی که دارای استخلاف در موقعیتهای **۱** و **۴** هستند^۴ هم استفاده کرد [شکل (۹-۱) و (۱۰-۱)] [۱۱].



شکل (۹-۱)



شکل (۱۰-۱)

- 1 Coumarins
- 2 CuI
- 3 Beckmann
- 4 1,4-Disubstituted-1H-1,2,3- triazoles