





دانشگاه ایلام

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های جدید از  $4,1$ -دی نیتروزو پی پیرازین با برخی یون‌های  
فلزی سری اول واسطه و  $N$ -نیتروزاسیون آمین‌های نوع دوم تحت شرایط ملایم و  
ناهمگن

توسط:

لیلا هادیان دهکردی

استاد راهنما:

دکتر حمید گودرزی افشار

دکتر آرش قربانی چقامارانی

استاد مشاور:

دکتر محسن نیکورزم

بهمن ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام خدا

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های جدید از ۴،۱-دی نیتروژو پی پیرازین با برخی  
یون‌های فلزی سری اول واسطه و  $N$ -نیتروژاسیون آمین‌های نوع دوم تحت  
شرایط ملایم و ناهمگن

توسط:

لیلا هادیان دهکردی

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

در رشته‌ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۹/۰۴/۰۵ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه عالی... به تصویب نهایی رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، استادیار گروه شیمی (استاد راهنما و رئیس هیأت داوران).....

دکتر آرش قربانی چقامارانی، استادیار گروه شیمی (استاد راهنما).....

دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (استاد مشاور).....

دکتر ژانت سلیمان نژاد، دانشیار گروه شیمی (استاد داور).....

دکتر محمد سلیمان بیگی، استادیار گروه شیمی (استاد داور).....

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم به

روشنی دیدگانم امام زمان مهربانم

او که مهربان تر است از پدر و مادر و در برابر خداوند از همه خاضع تر

تقدیم به

قامت استواریدرو چشمان پرمهر مادرم

به عزیزانم آذنوش، پریسا

و برادر نازنینم

## به نام خدا

سپاس معبودی را که عشق به آموختن را در دل انسان با به ودیعه نهاد.

مجموعه‌ی حاضر نتیجه‌ی یک کار تیمی است، که با بسم الله الرحمن الرحیم استاد خوجم جناب آقای دکتر کوردزی آغاز شد، اندیشمندی که طی این راه پرفراز و نشیب جز در سایه‌هدایت‌های ایشان امکان پذیر نبود، صبوری ایشان رامی ستایم که هر چه کردم را به دیده اغماض نگرینند و تحمل کردند. کردار ایشان را ارج می‌نم که در پناه اعتمادها، تشویق‌ها و دل‌سوزی‌های ایشان بهترین دوران عمرم را با لذت آموختن سپری کردم. از حمایت‌ها و همکاری‌بی‌دریغ جناب آقای دکتر قربانی هم بی‌نهایت سپاس گزارم که تحمل بسیاری از سخت‌جربا وجود ایشان و رانمایی‌های کارسازشان امکان پذیر نبود. همچنین از جناب آقای دکتر نیکورزم مشاور و دل‌سوزم هم بی‌نهایت تشکر را دارم، کسی که هرگز از پیچ‌گلی دریغ نکردند و همواره در این راه همراه و الگویی همه با بودند.

دوستی و سپاس بی‌پایان خود را به دوستان کارشناسی ارشد به ویژه خانم مهندس محمدی تقدیم می‌نمایم که مصاحبت با ایشان، پی‌مودن این راه دشوار را آسان و زیبایی این دوران را دوچندان نمود.

لیلا هادیان دهلکردی

## چکیده

در این پروژه ۱ و ۴-دی نیتروزو پی پیرازین با یک روش جدید *N*-نیتروزاسیون سنتز شد. طی این روش برای *N*-نیتروزاسیون آمین ها به مشتقات نیتروزوی آنها تحت شرایط ملایم و ناهمگن از ترکیب  $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$  و سدیم نیتريت به عنوان عاملی موثر استفاده شد. از واکنش ۱ و ۴-دی نیتروزو پی پیرازین و یون های فلزی (کادمیوم (II)، منگنز (II)، مس (II) و روی (II)) در اتانول و بعد از ۴۸ ساعت رفلاکس یک مجموعه از کمپلکس های فلزی سنتز شد. برای شناسایی کمپلکس های سنتز شده از روش های FT-IR و طیف سنجی جرمی استفاده شد. همچنین کمپلکس های کادمیوم و روی و تمام ترکیبات *N*-نیتروزو با  $^1\text{HNMR}$  و  $^{13}\text{CNMR}$  مورد شناسایی قرار گرفتند.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ح	فهرست جدول‌ها
ی	فهرست شکل‌ها
۱	فصل اول (مقدمه و تئوری)
۱	۱-۱- نیتروژناسیون
۱	۱-۱-۱- بررسی واکنش $N$ -نیتروژناسیون
۲	۱-۱-۱-۱- مکانیسم واکنش $N$ -نیتروژناسیون
۳	۱-۱-۲- روش ناهمگن در نیتروژناسیون آمین‌ها
۳	۱-۲-۱- مروری بر کارهای تحقیقاتی انجام شده در رابطه با $N$ -نیتروژناسیون آمین‌ها
۴	۱-۲-۱-۱- نیتروژناسیون با شرایط pH اسیدی
۹	۱-۳-۱- کاربرد $N$ -نیتروژناسیون آمین‌ها
۱۰	۱-۴-۱- اثر سرطان‌زایی ترکیبات $N$ -نیتروژناسیون آمینی
۱۰	۱-۴-۱-۱- ترکیبات نیتروژناسیون آمینی در محیط زندگی
۱۱	۱-۴-۲- کنترل فرآیند نیتروژناسیون در بدن
۱۱	۲-۱- پی‌پیرازین
۱۲	۱-۲-۱- مشاء و نام‌گذاری
۱۲	۲-۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۳	۳-۲-۱- روش‌های تهیه پی‌پیرازین
۱۳	۱-۳-۲-۱- تهیه پی‌پیرازین با استفاده از اتیلن کلرید
۱۳	۲-۳-۲-۱- تهیه پی‌پیرازین با استفاده از اتانول آمین
۱۴	۴-۲-۱- کاربردهای پی‌پیرازین
۱۴	۱-۴-۲-۱- کاربرد به عنوان دارو
۱۶	۲-۴-۲-۱- کاربرد صنعتی و شیمیایی
۱۷	۳-۱- کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای پی‌پیرازینی و نیتروزیلی
۱۷	۱-۳-۱- پی‌پیرازین به عنوان لیگاند در تشکیل کمپلکس
۱۸	۲-۳-۱- کونفورماسیون لیگاندهای پی‌پیرازینی در تشکیل کمپلکس
۲۱	۳-۳-۱- کاربردهای کمپلکس‌های پی‌پیرازینی
۲۱	۱-۳-۳-۱- حذف آلاینده‌های فلزی از محیط

۲۳	۱-۳-۳-۲-پایدارسازی برخی کمپلکس‌ها
۲۵	۱-۳-۳-۳-کاربردهای بیولوژیکی
۲۵	۱-۳-۳-۴-اثرات درمانی
۲۷	۱-۳-۳-۵-فعالیت کاتالیزوری
۲۸	فصل دوم (کارهای تجربی)
۲۸	۲-۱-اطلاعات عمومی دستگاه‌ها
۲۸	۲-۲-حلال‌ها و واکنش‌دهنده‌ها
۲۸	۲-۲-۱-ورقه‌های TLC
۲۹	۲-۲-۲-تهیه‌ی اسید ترکیبی $\text{SiO}_2\text{-HClO}_4$
۲۹	۲-۳-نیتروزاسیون آمین‌های نوع دوم
۲۹	۲-۳-۱-N-نیتروزاسیون دی‌بنزیل آمین
۳۰	۲-۴-روش کار تهیه‌ی کمپلکس
۳۰	۲-۴-۱-روش تهیه‌ی کمپلکس از منگنز
۳۰	۲-۴-۲-روش تهیه‌ی کمپلکس از کادمیوم
۳۱	۲-۴-۳-روش تهیه‌ی کمپلکس از مس
۳۱	۲-۴-۴-تشکیل کمپلکس روی
۳۲	فصل سوم (بحث و نتیجه‌گیری)
۳۲	۳-۱-ایزومری در ترکیبات N-نیتروزو آمینی
۳۳	۳-۱-۱-بررسی ترکیبات N-نیتروزو آمینی نامتقارن
۳۴	۳-۲-بررسی طیف NMR ترکیبات N-نیتروزو آمینی
۳۴	۳-۲-۱-N-نیتروزو دی‌بنزیل آمین
۳۵	۳-۲-۲-N-نیتروزو دی‌سیکلو هگزیل آمین
۳۶	۳-۲-۳-N-نیتروزو دی‌هگزیل آمین
۳۷	۳-۲-۴-N-نیتروزو هگزامیلن ایمین
۳۹	۳-۲-۵-N-نیتروزو مورفولین
۴۱	۳-۲-۶-N-نیتروزو متیل سیکلو هگزیل آمین
۴۳	۳-۲-۷-N-نیتروزو متیل بنزیل آمین
۴۵	۳-۲-۸-N-نیتروزو اتیل بنزیل آمین
۴۸	۳-۲-۹-N-نیتروزو ایزوپروپیل بنزیل آمین
۵۱	۳-۲-۱۰-N-نیتروزو ترشیوبوتیل بنزیل آمین

۵۳	۱۱-۲-۳ اثر ممانعت فضایی بر ایزومری $N$ -نیتروزو آلکیل بنزیل آمین ها
۵۴	۱۲-۲-۳ دی نیتروزو پی پیرازین
۵۴	۱-۱۲-۲-۳ بررسی طیف NMR ترکیب او۴- دی نیتروزو پی پیرازین
۵۴	۲-۱۲-۲-۳ بررسی طیف IR ترکیب او۴- دی نیتروزو پی پیرازین
۵۵	۱۳-۲-۳ نتیجه‌ی فرآیند $N$ -نیتروزاسیون در برخی آمین‌های نوع دوم
۵۷	۳-۳ بررسی طیفی کمپلکس‌های لیگاند او۴- دی نیتروزو پی پیرازین با برخی فلزات واسطه‌ی M (II)
۵۷	۱-۳-۳ کمپلکس منگنز
۵۷	۱-۱-۳-۳ بررسی طیف IR کمپلکس منگنز
۵۷	۲-۱-۳-۳ تفسیر طیف جرمی کمپلکس منگنز
۵۸	۲-۳-۳ کمپلکس روی
۵۸	۱-۲-۳-۳ بررسی طیف IR کمپلکس روی
۵۸	۲-۲-۳-۳ تفسیر طیف جرمی کمپلکس روی
۵۹	۳-۲-۳-۳ بررسی طیف NMR کمپلکس روی
۶۰	۳-۳-۳ کمپلکس کادمیوم
۶۰	۱-۳-۳-۳ بررسی طیف IR کمپلکس کادمیوم
۶۰	۲-۳-۳-۳ تفسیر طیف جرمی کمپلکس کادمیوم
۶۱	۳-۳-۳-۳ بررسی طیف NMR کمپلکس کادمیوم
۶۲	۴-۳-۳ کمپلکس مس
۶۲	۱-۴-۳-۳ بررسی طیف IR کمپلکس مس
۶۲	۲-۴-۳-۳ تفسیر طیف جرمی کمپلکس مس
۶۳	منابع
۶۹	پیوست

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان و شماره
۱۲	جدول ۱- خلاصه‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی پی‌پیرازین
۳۴	جدول ۲- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو دی‌بنزیل آمین
۳۵	جدول ۳- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو دی‌بنزیل آمین
۳۶	جدول ۴- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو دی‌سیکلو هگزیل آمین
۳۷	جدول ۵- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو دی‌هگزیل آمین
۳۷	جدول ۶- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو دی‌هگزیل آمین
۳۸	جدول ۷- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو هگزامتیلن ایمین
۳۹	جدول ۸- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو هگزامتیلن ایمین
۴۰	جدول ۹- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۴- نیتروزو مورفولین
۴۰	جدول ۱۰- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۴- نیتروزو مورفولین
۴۲	جدول ۱۱- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو متیل سیکلو هگزیل آمین
۴۳	جدول ۱۲- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو متیل سیکلو هگزیل آمین
۴۴	جدول ۱۳- خلاصه نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو متیل بنزیل آمین
۴۵	جدول ۱۴- خلاصه نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو متیل بنزیل آمین
۴۷	جدول ۱۵- خلاصه نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو اتیل بنزیل آمین
۴۸	جدول ۱۶- خلاصه نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو اتیل بنزیل آمین
۵۰	جدول ۱۷- خلاصه نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو ایزوپروپیل بنزیل آمین
۵۱	جدول ۱۸- خلاصه نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو ایزوپروپیل بنزیل آمین
۵۲	جدول ۱۹- خلاصه نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو ترشیوبوتیل بنزیل آمین
۵۳	جدول ۲۰- خلاصه نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب $N$ - نیتروزو ترشیوبوتیل بنزیل آمین
۵۳	جدول ۲۱- اثر ممانعت فضایی بر ایزومری $N$ - نیتروزو آلکیل بنزیل آمین‌ها
۵۵	جدول ۲۲- نتیجه‌ی فرآیند $N$ - نیتروزاسیون آمین‌های نوع دوم به $N$ - نیتروز آمین‌های متناظر از طریق واکنشگر جدید

---

۵۷	جدول ۲۳- نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس منگنز
۵۹	جدول ۲۴- نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس منگنز
۶۰	جدول ۲۵- خلاصه نتایج طیف جرمی کمپلکس کادمیوم
۶۲	جدول ۲۶- خلاصه نتایج طیف جرمی کمپلکس مس

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان و شماره
۱	شکل ۱-N- نیتروزوآمین
۳	شکل ۲- نحوه‌ی مزدوج شدن در NNO
۱۱	شکل ۳- پی‌پیرازین
۱۴	شکل ۴- ساختارهای با هسته‌ی پی‌پیرازینی و آنالوگ‌های پی‌پیرازینی
۱۸	شکل ۵- انواع کونفورماسیون‌های پی‌پیرازین
۱۹	شکل ۶- پی‌پیرازین در کونفورماسیون ایده‌آل صندلی
۲۰	شکل ۷- دو حالت اتصالی لیگاند‌های پی‌پیرازینی
۲۰	شکل ۸- ساختار مولکولی BPMP
۲۱	شکل ۹- ساختار مولکولی کمپلکس BPMP در فرم قایقی
۲۱	شکل ۱۰- ساختار مولکولی کمپلکس BPMP در فرم صندلی
۲۲	شکل ۱۱- ساختار کمپلکس فلز- چیتوسان
۲۳	شکل ۱۲- ایجاد سیلیکای عامل‌دار شده‌ی پی‌پیرازینی
۲۴	شکل ۱۳- تفکیک کمپلکس مس و تغییر کونفورماسیون قطعه‌ی پی‌پیرازینی در لیگاند
۲۴	شکل ۱۴- نمودار انرژی کونفورمرهای پی‌پیرازین
۲۶	شکل ۱۵- ساختار کمپلکس کبالت (III) با لیگاند پی‌پیرازینی گلی‌اکسیم (PGO)
۲۶	شکل ۱۶- PBD با اتصال پی‌پیرازینی
۲۶	شکل ۱۷- کمپلکس پی‌پیرازینی با خاصیت آنتی‌باکتریال
۲۷	شکل ۱۸- سنتز کمپلکس پی‌پیرازینی $BPMP-FE(OTF)_2$ با خاصیت کاتالیزوری
۳۱	شکل ۱۹- ساختار احتمالی کمپلکس روی
۳۲	شکل ۲۰- ایزومر B نیتروزوآمین فرضی
۳۲	شکل ۲۱- ایزومر A نیتروزوآمین فرضی
۳۳	شکل ۲۲- رزونانس موجود در ترکیبات نیتروزوآمینی

۳۳	شکل ۲۳- ایزومر A نیتروزو آمین نامتقارن
۳۳	شکل ۲۴- ایزومر B نیتروزو آمین نامتقارن
۳۴	شکل ۲۵- ترکیب N- نیتروزو دی بنزیل آمین
۳۵	شکل ۲۶- ترکیب N- نیتروزو دی سیکلو هگزیل آمین
۳۶	شکل ۲۷- ترکیب N- نیتروزو دی هگزیل آمین
۳۸	شکل ۲۸- ترکیب N- نیتروزو هگزامتیلن ایمین
۳۹	شکل ۲۹- ترکیب ۴- نیتروزو مورفولین
۴۶	شکل ۳۰- B از N- نیتروزو متیل سیکلو هگزیل آمین
۴۱	شکل ۳۱- A از N- نیتروزو متیل سیکلو هگزیل آمین
۴۲	شکل ۳۲- قسمتی از طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب N- نیتروزو متیل سیکلو هگزیل آمین
۴۳	شکل ۳۳- A- ترکیب N- نیتروزو متیل بنزیل آمین
۴۳	شکل ۳۴- B- ترکیب N- نیتروزو متیل بنزیل آمین
۴۴	شکل ۳۵- قسمتی از طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب N- نیتروزو متیل بنزیل آمین
۴۶	شکل ۳۶- B ترکیب N- نیتروزو اتیل بنزیل آمین
۴۵	شکل ۳۷- A ترکیب N- نیتروزو اتیل بنزیل آمین
۴۸	شکل ۳۸- قسمتی از طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب N- نیتروزو اتیل بنزیل آمین
۴۸	شکل ۴۰- A گونه N- نیتروزو ایزوپروپیل بنزیل آمین
۴۹	شکل ۴۱- قسمتی از طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب N- نیتروزو ایزوپروپیل بنزیل آمین
۵۱	شکل ۴۲- B از N- نیتروزو ترشیو بوتیل بنزیل آمین
۵۱	شکل ۴۳- A از N- نیتروزو ترشیو بوتیل بنزیل آمین
۵۲	شکل ۴۴- قسمتی از طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب N- نیتروزو ترشیو بوتیل بنزیل آمین
۵۴	شکل ۴۵- حالات امکان پذیر برای ساختار احتمالی لیگاند ۱و ۴- دی نیتروزو پی پیرازین
۵۸	شکل ۴۶- کمپلکس پیشنهادی فلز منگنز با لیگاند ۱و ۴- دی نیتروزو پی پیرازین
۵۹	شکل ۴۷- ساختار پیشنهادی برای کمپلکس روی با لیگاند
۵۹	شکل ۴۸- نتایج طیف جرمی کمپلکس روی
۶۱	شکل ۴۹- نتیجه ی طیف جرمی کمپلکس کادمیوم

---

۶۱	شکل ۵۰- ساختار احتمالی کمپلکس کادمیوم
۶۲	شکل ۵۱- ساختار احتمالی کمپلکس تشکیل شده از فلز مس با لیگاند ۱و۴- دی نیتروزو پی پیرازین



## فصل اول

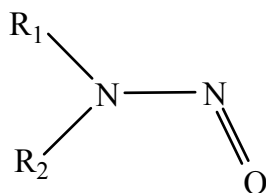
### مقدمه و تئوری

#### ۱-۱- نیتروزاسیون

نیتروزوآمین‌ها طبقه‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که اولین بار در مقالات شیمی در حدود ۱۰۰ سال پیش توصیف شدند. واکنش نیتروزاسیون، یک گروه NO را با پیوند کووالانسی به یک اتم کربن، اکسیژن، یا سولفور در درون یک مولکول آلی وارد می‌کند. به اتصال NO، یک گروه نیتروزو اطلاق می‌شود، که در زمان کوردینه شدن به یک فلز واسطه، به آن گروه نیتروزیل گفته می‌شود [۱].

#### ۱-۱-۱- بررسی واکنش N-نیتروزواسیون

N-نیتروزاسیون آمین‌ها یک واکنش مهم و بسیار جالب در شیمی آلی محسوب می‌شود. در واقع N-نیتروزاسیون افزودن یک یون نیتروزونیوم  $\text{NO}^+$  به یک آمین است، که طی آن آمین به یک نیتروزآمین تبدیل می‌شود. آمین‌های نوع اول نیتروزآمین‌های ناپایداری را تشکیل می‌دهند، در حالیکه از آمین‌های نوع دوم نیتروزآمین‌های پایداری حاصل می‌شوند. N-نیتروزوآمین‌ها ترکیباتی مایع، روغنی، یا به صورت جامداتی فرار هستند (شکل ۱).

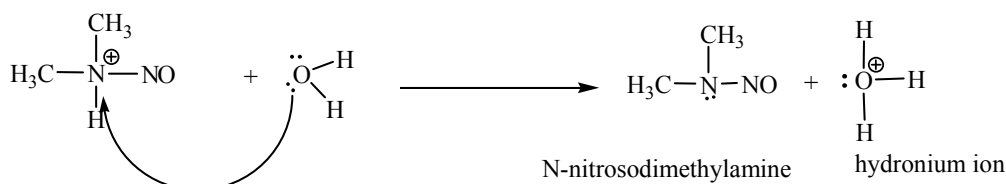
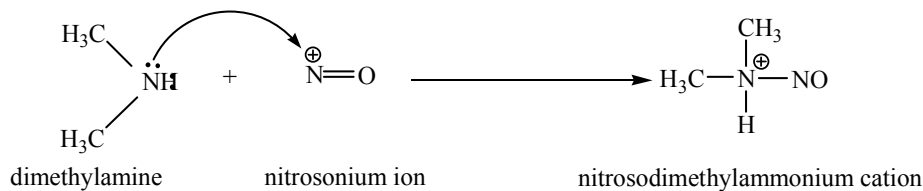
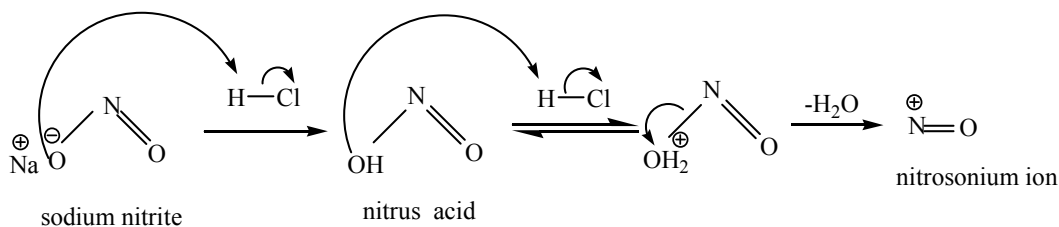


$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Alkyl or Aryl}$

شکل ۱- N-نیتروزوآمین

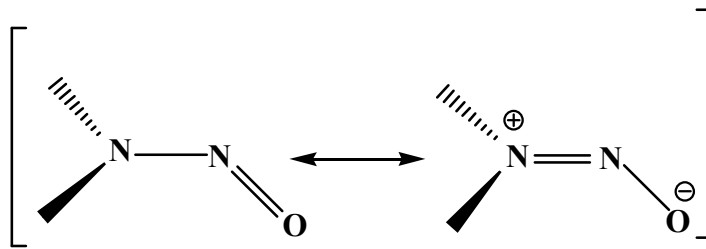
### ۱-۱-۱-۱-۱ مکانیسم واکنش N-نیتروزاسیون

مکانیسم اصلی در واکنش N-نیتروزاسیون آمین‌ها مکانیسم الکتروفیلی می‌باشد. طی این فرآیند که در pH اسیدی رخ می‌دهد، ابتدا اسید نیتره ناپایدار از واکنش محلول آبی واکنشگر اسیدی با نیتريت سدیم به دست می‌آید، سپس در محلول اسیدی و تعادلی حاصل، کاتیون نیتروزیل ایجاد می‌شود. کاتیون نیتروزیل یک الکترون‌دوست است و مورد حمله‌ی آمین‌ها قرار می‌گیرد که در نتیجه‌ی آن کاتیون نیتروزوآمونیم را تشکیل می‌دهد. واکنش‌های بیشتر کاتیون نیتروزوآمونیم بستگی به ساختار شیمیایی آن و خواص ترکیب نیتروزو و شرایط واکنش دارد. نمک‌های N-نیتروزوآمونیم نوع دوم پروتون از دست داده و N-نیتروزوآمین نسبتاً پایدار به عنوان محصول اصلی تشکیل می‌شود (طرح ۱) [۲].



طرح ۱- مکانیسم الکتروفیلی در واکنش N-نیتروزاسیون

انرژی پایدارسازی حاصل از مزدوج شدن N=N-O در ترکیب نیتروزوی حاصل بیش از انرژی صرف شده در شکستن پیوند هیدروژن می‌باشد و به نظر می‌رسد همین نیرو محرکه‌ی انجام واکنش باشد (شکل ۲) [۳].



شکل ۲- نحوه‌ی مزدوج شدن در NNO

تشکیل نیتروزوآمین‌ها وابسته به pH محیط، خصلت قلیایی آمین و دما است [۲].

### ۱-۱-۲- روش ناهمگن در نیتروزاسیون آمین‌ها

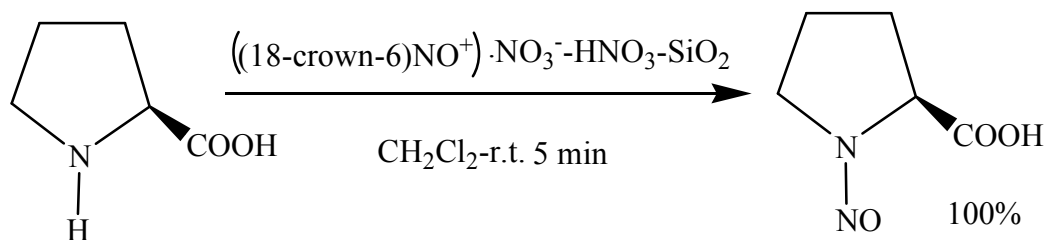
در حال حاضر یکی از مهمترین اهداف شیمی سبز، تعدیل فرآیندهای کلاسیک به گونه‌ای است که اثرات آلودگی محیط زیست ناشی از آن‌ها با صرف کمترین میزان انرژی و مواد اولیه در حداقل نگه داشته شود. در این رابطه سیستم‌های ناهمگن به عنوان رویکردی جدید و نویدبخش مطرح شده‌اند. در چند سال اخیر مزیت‌های به کارگیری این سیستم‌ها در شیمی صنعتی و دارویی بر همگان معلوم شده است، که مواردی مانند سهولت در روش‌های آزمایشگاهی، ملایم بودن شرایط واکنش، کاهش خوردگی، کاهش ضایعات شیمیایی، اجتناب از تشکیل محصولات جانبی، جداسازی ساده‌ی محصولات و هم‌راستا بودن با شیمی سبز از آن جمله می‌باشد [۴ و ۵]. به دلیل اهمیت سیستم‌های ناهمگن در توسعه‌ی صنعت و تکنولوژی، تحقیق و مطالعه در این زمینه ادامه دارد. تاکنون در واکنش‌های *N*-نیتروزاسیون نیز چندین سیستم ناهمگن مطرح شده‌اند که از آن جمله استفاده از H-نیون، سیلیکاسولفوریک اسید و تری کلروایزوسیانوریک اسید در ترکیب با  $\text{NaNO}_2$  می‌باشند [۶].

### ۱-۱-۲- مروری بر کارهای تحقیقاتی انجام شده در رابطه با *N*-نیتروزاسیون آمین‌ها

سدیم نیتريت در واکنش با آمین‌های نوع دوم تحت شرایط pH اسیدی می‌تواند ترکیبات *N*-نیتروزوآمینی را به عنوان محصول واکنش تولید کند.

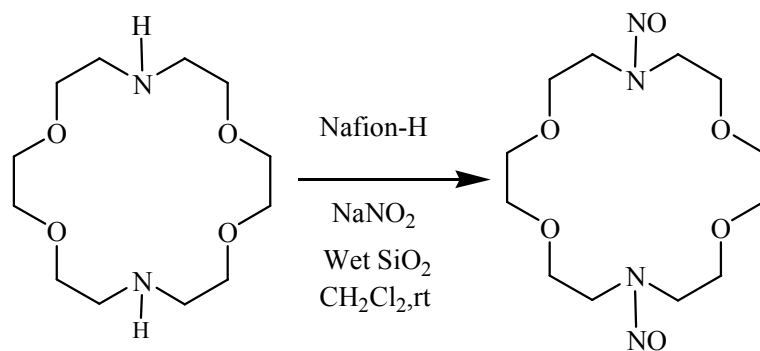
### ۱-۱-۲-۱- نیتروزاسیون با شرایط pH اسیدی

در سال ۲۰۰۰ گروه تحقیقاتی زلفی گل با ترکیب نمک اسیدهای معدنی یا اسیدهای معدنی تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل و سدیم نیتريت در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب به عنوان یک عامل نیتروزه کننده ی موثر در شرایط ناهمگن و ملایم ، آمین های نوع دوم را به مشتقات نیتروزوی متناظر آن ها با بازدهی خوبی تبدیل کردند. ترکیبات  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$  و  $\text{NaHSO}_4$  نسبت به واکنش گره های گذشته از نظر راحتی، راندمان و خلوص نیتروزوآمین های حاصل شده برتری داشتند [۷]. در سال ۲۰۰۱ همین گروه تحقیقاتی ، با روشی گزینش پذیر موفق به  $N$ - نیتروزاسیون آمین های نوع دوم به وسیله ی واکنش گر  $\text{NO}^+ \cdot \text{Crown} \cdot \text{H}(\text{NO}_3)_2$  در حلال دی کلرومتان شدند (طرح ۲) [۸].



طرح ۲-  $N$ - نیتروزاسیون به وسیله ی واکنش گر  $\text{NO}^+ \cdot \text{Crown} \cdot \text{H}(\text{NO}_3)_2$

در سال ۲۰۰۳ واکنش گره های  $H$ -نفیون و نیتريت سدیم در حضور سیلیکاژل مرطوب و در حلال دی کلرومتان به صورت گزینش پذیر و موفقیت آمیزی برای  $N$ - نیتروزاسیون آمین های نوع دوم به کار برده شدند (طرح ۳) [۶].



time: 50 min

Yield: 90%

طرح ۳-  $N$ - نیتروزاسیون به وسیله ی  $H$ -نفیون و نیتريت سدیم