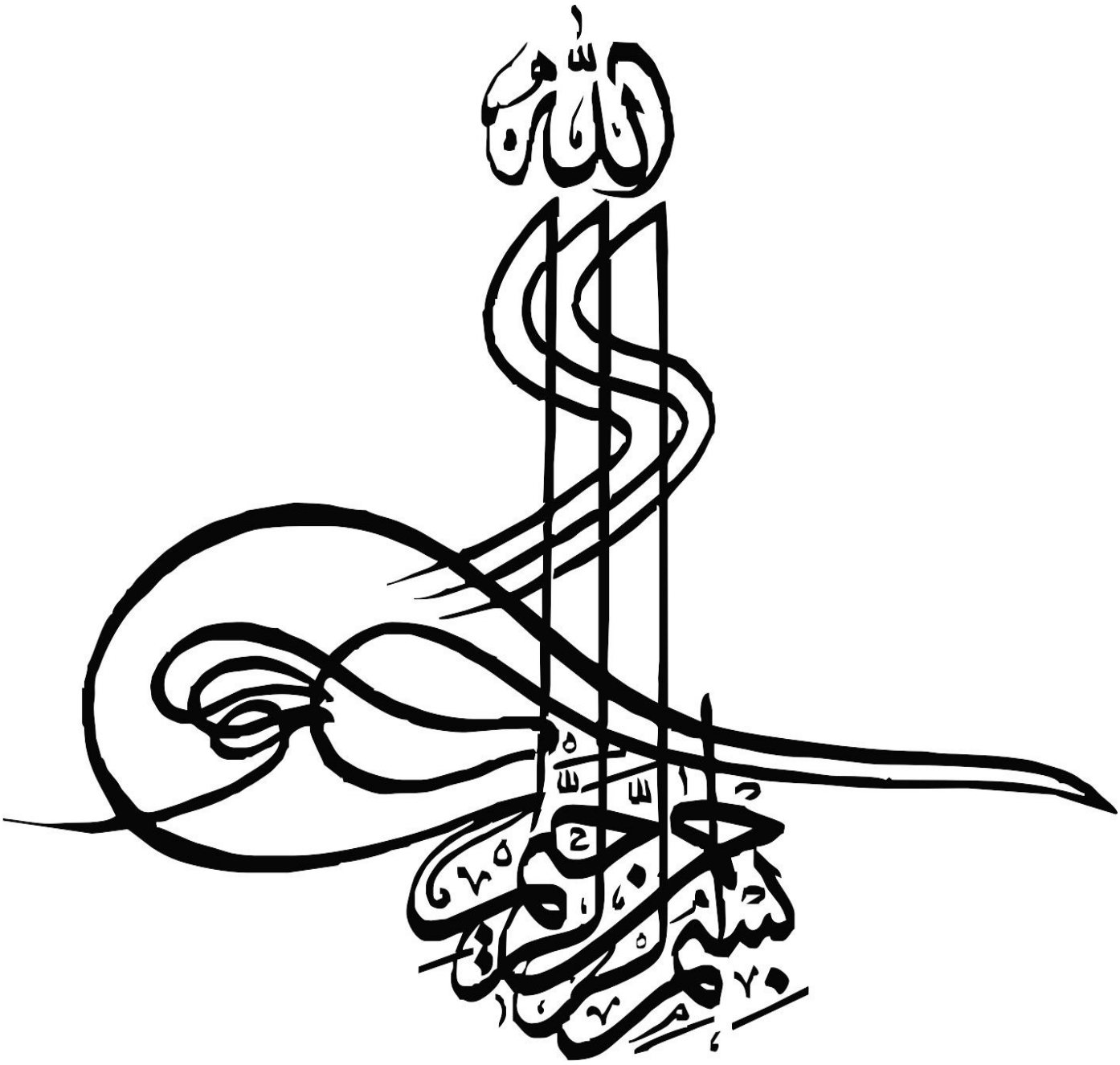
الله
بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

موضوع:

سنتز چند جزئی ۱و۴- دی هیدروپیریدین ها با استفاده از اکسیدهای فلزی نانو ذره مثل TiO_2

استاد راهنما:

دکتر محمود تاجبخش

استاد مشاور:

دکتر حشمت الله علینژاد

نگارش:

محمد خانیان

شهریور ماه سال ۱۳۹۰

پروردگارا به درگاه تو پناه می آورم و تـو نیـز پنـاهم بخش تا موجودی آزمند و خویشتن دوست نباشم.

پرودگارا روا مدار که سر به دنبال هوس بگـذارم و در ظلمات جهل و ضلال، از چراغ هدایت به دور افتم و بیغوله را از شاهراه باز نشناسم.

الهی روا مدار که پنهان ما از پیدای ما ناستوده تر باشد و در ورای صورت آراستهٔ ما سیرتی زشت و ناهموار نهفته باشد.

بنام خدا

سپاس ایزد منان را که توفیق فراگیری علم را بر من عطا فرمود و مرا در میان مشکلات و سختی ها یاری نمود تا این رساله را با موفقیت به پایان برسانم.

در طول دوران تحصیلی و تهیه این پایان نامه از راهنمایی ها و مساعدت های اساتید و دوستان عزیزی بهره برده ام که در این جا لازم است از همه ایشان مراتب سپاس قلبی و تشکر خالصانه خود را داشته باشم.

خصوصا از استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر تاجبخش که با راهنمایی های بی شائبه خود راهگشای اینجانب بوده اند کمال تشکر و سپاسگذاری را دارم.

همچنین از استاد مشاور ارجمند، جناب آقای دکتر علینژاد کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرانقدر آقایان دکتر حسین زاده و دکتر صرافی که زحمت مطالعه پایان نامه را کشیدند و نیز از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر فاطمی نهایت تشکر را دارم.

همچنین لازم می دانم از همکاری صمیمانه دوستان و همکاران در آزمایشگاه های شیمی آلی و پلیمر، مسئولین و کارکنان محترم دانشکده شیمی به ویژه کارکنان محترم واحدهای شیشه گری، انبار مواد شیمیایی، کتابخانه، انتشارات، انتظامات، واحد کامپیوتر، آزمایشگاه IR و NMR، خدمات فنی و سایر پرسنل دانشگاه مازندران کمال تشکر و قدردانی را نمایم.

محمد خانیان - شهریور ماه ۱۳۹۰

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم،

که الگوی پاکی و فداکاری اند و هر چه دارم از برکت وجود آنهاست،

و خواهرم

و

همه آنهایی که دوستشان دارم.

عنوان	فهرست مطالب	صفحه

فصل اول

مقدمه و تئوری ۱

نگاه اجمالی به معرفی دی‌اکسید تیتانیم و کاربردهای آن..... ۳

۱-۱-۱- دی اکسید تیتانیوم(TiO_2)..... ۳

۱-۱-۲- کاربردهای دی اکسید تیتانیوم(TiO_2)..... ٤

۱-۲- تاریخچه واکنش های چند جزئی..... ٦

۱-۳- شیمی ۱و٤- دی هیدرو پیریدین ها..... ۱۱

۱-۳-۱- روشهای تهیه ۱و٤-هیدروپیریدین ها..... ۱٤

۱-۵- هدف از پژوهش..... ۲۹

فصل دوم

بخش تجربی ۳۰

۲-۱-اطلاعات عمومی..... ۳۰

۲-۲- تهیه کاتالیزگر نانو ذره تیتانیوم کلراید به روش سل- ژل..... ۳۰

۲-۳- بهینه سازی واکنش هانش تهیه۱و٤- دی هیدروپیریدین..... ۳۱

۲-۳-۱- انتخاب نسبت مولی مناسب واکنش دهنده ها..... ۳۲

۲-۳-۲- انتخاب محیط واکنش..... ۳۲

۲-۳-۳- تعین کاتالیزگر مناسب..... ۳۳

۲-۳-٤- تعیین مقدار مناسب کاتالیزگر..... ۳۳

۲-۳-۵- انتخاب دمای مناسب..... ۳٤

۲-۳-٦- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر.....۳٤

۲-٤- تهیه ترکیبات ۱و٤- دی هیدروپیریدین های مختلف با استفاده از شرایط بهینه.....۳٤

۲-٤-۱- روش عمومی سنتز۱و٤ دی هیدروپیریدین.....۳٤

۲-٤-۱-۱- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- فنیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳٥

۲-٤-۱-۲- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- پنتیل -۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳٥

۲-٤-۱-۳- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- (٤- متوکسی- فنیل)- ۱و٤- دی هیدروپیریدین- ۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳٦

۲-٤-۱-٤- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- (٤- نیترو- فنیل)- ۱و٤- دی هیدروپیریدین- ۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳۷

۲-٤-۱-٥- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- (٤-سیانو- فنیل)- ۱و٤- دی هیدروپیریدین- ۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳۷

۲-٤-۱-٦- تهیه دی اتیل ٤-(٤-(۳و٥-دی(اتوکسی کربونیل)-۱و٤-دی هیدرو-۲و٦-دی متیل پیریدین-٤-ایل)-۱و٤-دی هیدرو-۳و٥-دی متیل پیریدین-۲و٦-دی کربوکسیلات.....۳۸

۲-٤-۱-۷- تهیه ٤-(٤- کلرو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳۹

۲-٤-۱-۸- تهیه ٤-(۳- کلرو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۳۹

۲-٤-۱-۹- تهیه ٤- (۲- کلرو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۰

۲-٤-۱-۱۰- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- پارا تولیل-۱و٤- دی هیدرو پیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۰

۲-٤-۱-۱۱- تهیه ٤- (٤- هیدروکسی- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۱

۲-٤-۱-۱۲- تهیه ٤-(٤- برمو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۱

۲-٤-۱-۱۳- تهیه ۲و٦- دی متیل- ٤- استیریل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۲

۲-٤-۱-۱٤- تهیه ٤- فوران-۲- ایل- ۲و٦- دی متیل -۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۲

۲-٤-۱-۱٥- تهیه ٤- تیوفن-۲- ایل- ۲و٦- دی متیل -۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٤۳

۲-٥- بهینه سازی واکنش هانش تهیه پلی هیدرو کینولین.....٤۳

۲-٥-۱- انتخاب نسبت مولی مناسب واکنش دهنده ها.....٤٤

۲-۵-۲- انتخاب محیط واکنش..... ٤٤

۲-۵-۳- تعیین مقدار مناسب کاتالیزگر..... ٤٥

۲-۵-٤- انتخاب دمای مناسب..... ٤٥

۲-٦- تهیه ترکیبات پلی هیدرو کینولین مختلف با استفاده از شرایط بهینه..... ٤٥

۲-٦-۱- روش عمومی سنتز پلی هیدرو کینولین..... ٤٦

۲-٦-۱-۱- تهیه ۲و۷و۷-تری متیل- ۵- اکسو-٤- فنیل- ۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a-اکتا هیدرو-کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ٤٦

۲-٦-۱-۲- تهیه ٤-(٤-کلرو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ٤۷

۲-٦-۱-۳- تهیه ٤-(۲-کلرو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ٤۸

۲-٦-۱-٤- تهیه ٤-(۳-کلرو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ٤۸

۲-٦-۱-۵- تهیه ٤- (٤- متوکسی- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳-کربوکسیلیک اسید اتیل
استر..... ٤۹

۲-٦-۱-٦- تهیه ۲و۷و۷- تری متیل-۵-اکسو-٤- پارا- تولیل-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a- اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید متیل استر..... ٤۹

۲-٦-۱-۷- تهیه ٤-(٤-برمو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ۵۰

۲-٦-۱-۸- تهیه ٤-(۳-برمو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ۵۱

۲-٦-۱-۹- تهیه ٤-(٤-نیترو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر..... ۵۱

۲-٦-۱-۱۰- تهیه ٤-(۲-نیترو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-٥-اکسو-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥۲

۲-٦-۱-۱۱- تهیه ٤-(٤-هیدروکسی- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-٥-اکسو-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥۲

۲-٦-۱-۱۲- تهیه ۲و۷و۷- تری متیل- ٥- اکسو- ٤-پیریدین-۳-ایل-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥۳

۲-٦-۱-۱۳- تهیه ۲و۷و۷- تری متیل- ٥- اکسو-٤-پیرول-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a- اکتا هیدرو- کینولین۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥۳

۲-٦-۱-۱٤- تهیه اتیل-٤-(٤-(دی متیل آمینو)فنیل)-۱و٤و٥و٦و۷و۸و-هگزا هیدرو-۲و۷و۷- تری متیل-٥-اکسو کینولین-۳- کربوکسیلات.....٥٤

۲-٦-۱-۱٥- تهیه ٤-(٤-فلوئورو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-٥-اکسو-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥٤

۲-٦-۱-۱٦- تهیه۲و۷و۷-تری‌متیل-٥-اکسو-٤- استیریل-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥٥

۲-٦-۱-۱۷- تهیه٤-تیوفن-۲-ایل-۲و۷و۷-تری متیل-٥اکسو-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥٥

۲-٦-۱-۱۸- تهیه۳-تیوفن-۲-ایل-۲و۷و۷-تری متیل-٥اکسو-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥٦

۲-٦-۱-۱۹- تهیه٤-فوران-۲-ایل-۲و۷و۷-تری‌متیل-٥اکسو-۱و٤و٤aو٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....٥٦

فصل سوم

بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱-مقدمه.....۵۷

۳-۲- تهیه کاتالیزور نانو ذره تیتانیوم اکساید به روش سل- ژل.....۵۷

۳-۳- بدست آوردن شرایط بهینه برای واکنش هانش تهیه ۱و٤- دی هیدروپیریدین.....٦۰

۳-۳-۱- انتخاب نسبت مولی مناسب واکنش دهنده ها.....٦۱

۳-۳-۲- انتخاب محیط واکنش.....٦۱

۳-۳-۳- تعین کاتالیزگر مناسب.....٦۲

۳-۳-٤- تعیین مقدار مناسب کاتالیزگر.....٦۳

۳-۳-۵- انتخاب دمای مناسب.....٦٤

۳-۳-٦- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر.....٦۵

۳-٤- تهیه ترکیبات ۱و٤ دی هیدروپیریدین های مختلف با استفاده از شرایط بهینه.....٦۵

۳-٤-۱- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- فنیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و۵- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٦٦

۳-٤-۲- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- پنتیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و۵- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٦۷

۳-٤-۳- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- (٤- متوکسی- فنیل)- ۱و٤- دی هیدروپیریدین- ۳و۵- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....٦۸

۳-٤-٤- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- (٤- نیترو- فنیل)- ۱و٤- دی هیدروپیریدین- ۳و۵- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۰

۳-٤-۵- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- (٤-سیانو- فنیل)- ۱و٤- دی هیدروپیریدین- ۳و۵- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۱

۳-٤-٦- تهیه دی اتیل ٤-(٤-(۳و٥-دی(اتوکسی کربونیل)-۱و٤-دی هیدرو-۲و٦-دی متیل پیریدین-٤-ایل)-۱و٤-دی هیدرو-۳و٥-دی متیل پیریدین-۲و٦-دی کربوکسیلات.....۷۳

۳-٤-۷- تهیه ٤-(٤- کلرو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷٤

۳-٤-۸- تهیه ٤-(۳- کلرو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷٥

۳-٤-۹- تهیه ٤- (۲- کلرو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷٦

۳-٤-۱۰- تهیه ۲و٦- دی متیل-٤- پارا تولیل-۱و٤- دی هیدرو پیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷٦

۳-٤-۱۱- تهیه ٤- (٤- هیدروکسی- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۷

۳-٤-۱۲- تهیه ٤-(٤- برمو- فنیل)-۲و٦- دی متیل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۷

۳-٤-۱۳- تهیه ۲و٦- دی متیل- ٤- استیریل-۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۸

۳-٤-۱٤- تهیه ٤- فوران-۲- ایل- ۲و٦- دی متیل -۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۹

۳-٤-۱٥- تهیه ٤- تیوفن-۲- ایل- ۲و٦- دی متیل -۱و٤- دی هیدروپیریدین-۳و٥- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر.....۷۹

۳-٥- بدست آوردن شرایط بهینه برای تهیه پلی هیدرو کینولین.....۸۰

۳-٥-۱- انتخاب نسبت مولی مناسب واکنش دهنده ها.....۸۰

۳-٥-۲- انتخاب محیط واکنش.....۸۱

۳-٥-۳- تعیین مقدار مناسب کاتالیزگر.....۸۲

۳-٥-٤- انتخاب دمای مناسب.....۸۳

۳-٦- تهیه ترکیبات پلی هیدرو کینولین مختلف با استفاده از شرایط بهینه.....۸۳

۳-٦-۱- تهیه ۲و۷و۷-تری متیل- ٥- اکسو-٤- فنیل- ۱و٤و٤a و٥و٦و۷و۸و۸a-اکتا هیدرو-کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۸٤

۳-٦-۲- تهیه ٤-(٤-کلرو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-٥-اکسو-۱و٤و٤a و٥و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۸٥

۳-٦-۳- تهیه ٤-(۲-کلرو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۸۷

۳-٦-٤- تهیه ٤-(۳-کلرو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۸۷

۳-٦-۵- تهیه ٤- (٤- متوکسی- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳-کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۸۸

۳-٦-٦- تهیه ۲و۷و۷- تری متیل-۵-اکسو-٤- پارا- تولیل-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a- اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید متیل استر.....۹۰

۳-٦-۷- تهیه ٤-(٤-برمو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۱

۳-٦-۸- تهیه ٤-(۳-برمو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۲

۳-٦-۹- تهیه ٤-(٤-نیترو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۲

۳-٦-۱۰- تهیه ٤-(۲-نیترو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۳

۳-٦-۱۱- تهیه ٤-(٤-هیدروکسی- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل
استر.....۹٤

۳-٦-۱۲- تهیه ۲و۷و۷و- تری متیل- ۵- اکسو- ٤-پیریدین-۳-ایل-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹٤

۳-٦-۱۳- تهیه ۲و۷و۷- تری متیل- ۵- اکسو-٤-پیرول-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a- اکتا هیدرو- کینولین۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۵

۳-٦-۱٤- تهیه اتیل-٤-(٤-(دی متیل آمینو)فنیل)-۱و٤و۵و٦و۷و۸و-هگزا هیدرو-۲و۷و۷- تری متیل-۵-اکسو کینولین-۳-کربوکسیلات.....۹۵

۳-٦-۱۵- تهیه ٤-(٤-فلوئورو- فنیل)-۲و۷و۷-تری متیل-۵-اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹٦

۳-٦-۱٦- تهیه۲و۷و۷-تری‌متیل-۵-اکسو-٤- استیریل-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۷

۳-٦-۱۷- تهیه٤-تیوفن-۲-ایل-۲و۷و۷-تری متیل-۵اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۷

۳-٦-۱۸- تهیه۳-تیوفن-۲-ایل-۲و۷و۷-تری متیل-۵اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۸

۳-٦-۱۹- تهیه٤-فوران-۲-ایل-۲و۷و۷-تری‌متیل-۵اکسو-۱و٤و٤aو۵و٦و۷و۸و۸a اکتا هیدرو- کینولین-۳- کربوکسیلیک اسید اتیل استر.....۹۸

۳-۷- نتیجه گیری.....۹۹

طیف ها.....۱۰۳

مراجع.....۱٤٤

عنوان	فهرست جداول	صفحه

جدول ۳-۱: بهینه سازی نسبت مولی واکنش دهنده ها..... ٦١

جدول۳-۲: واکنش هانش در شرایط مختلف..... ٦٢

جدول ۳-۳: تعین کاتالیزگر مناسب..... ٦٣

جدول ۳-٤: بهینه سازی مقدار کاتالیزگر..... ٦٤

جدول ۳-٥: بهینه سازی دما..... ٦٤

جدول ۳-٦: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر..... ٦٥

جدول ۳-۷: بهینه سازی نسبت مولی واکنش دهنده ها..... ٨١

جدول۳-۸: واکنش هانش در شرایط مختلف..... ٨١

جدول ۳-۹: بهینه سازی مقدار کاتالیزگر..... ٨٢

جدول ۳-۱۰: بهینه سازی دما..... ٨٣

جدول ۳-۱۲: تهیه ترکیبات۱و٤- دی هیدروپیریدین مختلف با استفاده از کاتالیزور نانو ذره تیتانیوم کلراید..... ١٠٠

جدول ۳-۱۳: تهیه ترکیبات پلی هیدرو کینولین های مختلف با استفاده از کاتالیزور نانو ذره تیتانیوم کلراید..... ١٠١

عنوان	فهرست طیف‌ها	صفحه

طیف شماره ۱: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۰٤

طیف شماره ۲: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۰٦

طیف شماره ۳: طیف IR..... ۱۰۷

طیف شماره ٤: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۰۸

طیف شماره ٥: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۱۰

طیف شماره ٦: طیف IR..... ۱۱۱

طیف شماره ۷: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۱۲

طیف شماره ۸: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۱٤

طیف شماره ۹: طیف IR..... ۱۱٥

طیف شماره ۱۰: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۱٦

طیف شماره ۱۱: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۱۸

طیف شماره ۱۲: طیف IR..... ۱۱۹

طیف شماره ۱۳: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۲۰

طیف شماره ۱٤: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۲۲

طیف شماره ۱٥: طیف IR..... ۱۲۳

طیف شماره ۱٦: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۲٤

طیف شماره ۱۷: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۲٦

طیف شماره ۱۸: طیف IR..... ۱۲۷

طیف شماره ۱۹: طیف ^{1}H NMR (٤٠٠ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۲۸

طیف شماره ۲۰: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۳۰

طیف شماره ۲۱: طیف IR..... ۱۳۱

طیف شماره ۲۲: طیف ^{1}H NMR (٤۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۳۲

طیف شماره ۲۳: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۳٤

طیف شماره ۲٤: طیف IR..... ۱۳۵

طیف شماره ۲۵: طیف ^{1}H NMR (٤۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۳٦

طیف شماره ۲٦: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱۳۸

طیف شماره ۲۷: طیف IR..... ۱۳۹

طیف شماره ۲۸: طیف ^{1}H NMR (٤۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱٤۰

طیف شماره ۲۹: طیف ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz در حلال $CDCl_3$)..... ۱٤۲

طیف شماره ۳۰: طیف IR..... ۱٤۳

مقدمه و تئوری

در چند دهه اخیر دانشمندان با کمک علوم جدید مانند: فیزیک مدرن ،کوانتوم مکانیک و حالت جامد کوانتومی و غیره دریافتند که خواص مواد در حالت‌های: ۱- کپه‌ای[1]، ۲- میکرون اندازه و ۳- نانو اندازه، تفاوت دارند.

فن‌آوری مواد دانه درشت (کپه‌ای) از قرن‌ها قبل توسط عامه و دانشمندان مورد بهره برداری قرار گرفته است، اما علم مواد میکرو اندازه، زندگی ما را طی چند دهه اخیر دچار تغییر و تحول نموده، که مشخص‌ترین نمونه این تحول در فن‌آوری رایانه ظاهر شده است. ریزترین اندازه ساختارهایی که در این حوزه در دسترس هستند، درحدود یک‌هزارم کوچک‌تر از ساختارهایی است که به زحمت توسط چشم غیر مسلح قابل رویت است، ولی این ابعاد، هنوز ۱۰۰۰ برابر بزرگ‌تر از ابعاد اتم می‌باشد. میکروفن‌آوری در ورود به ابعادی کوچک‌تر از آنچه بیان شد، دقت خوب و مناسبی نداشت. لذا ضرورت علمی جدید، جهت رسیدن به ابعادی ریزتر از حدود هفتاد سال پیش آشکار شد.

با توجه به علم ذرات ریز که تا دهه ۱۹۵۰ میلادی، به علوم جهانی اضافه شده بود، حدود پنجاه سال قبل، نظریه‌پرداز کوانتم و برنده جایزه نوبل (ریچارد فاینمن[2] در سال ۱۹۵۹ میلادی) در سخنرانی معروف خود تحت عنوان "آن پایین فضای بسیاری وجود دارد"، به بررسی بُعد نیافته‌ای از علم پرداخت و جرقه‌های رویکرد به سمت نانوفن‌آوری را بنا نهاد که، دانشمندان دیگر تاکنون آنرا گسترش داده‌اند. هر چند از سی سال قبل به‌صورت پراکنده، کار در زمینه نانو شروع شده است، اما کلید حل مسائل نانو از سال‌های ۹۸-۱۹۹۷ میلادی آغاز گردید.

[1] Bulk

[2] Richard Feynman

یک تعریف اولیه و عمومی از نانوساختارها این است که: آنها شامل ساختارهایی با دست کم دو بعد در زیر صد نانومترند. اما تعریف تعمیم یافته‌ای از این ساختار بدین‌صورت است: ساختارهای، شامل یک بعد کوچک‌تر از صد نانومتر و یک بعد کوچک‌تر از یک میکرومتر، نانوساختار می‌باشد. با توجه به این تعریف، لایه‌های نازک با اندازه‌های ساختاری زیر میکرومتر نیز نانو ساختارند. در حقیقت نانوفن‌آوری عبارت است از مهندسی هدفمند مواد، در ابعاد کوچک‌تر از صد نانومتر، جهت رسیدن به خواص و کاربردهای وابسته به اندازه ذرات است. در حالت کلاسیکی تعداد اتم‌ها و مولکول‌های سطح در مقایسه با تعداد ذرات موجود در حجم ماده، کمتر است، اما در حالتی که با نانوذرات، لایه‌های نازک و عناصر نانوتکنیکی مواجه‌ایم، این نسبت عکس می‌شود. حال چرا ابعاد نانومتری مهم هستند؟ دلیل آن است که: نسبت بالای سطح به حجم در نانومواد (که خود موجب افزایش الکترون‌های سطح می‌شود)، یکی از مهم‌ترین خصوصیات مواد تولید شده در این مقیاس است و این مشخصه در مواد دانه درشت‌تر مشاهده نمی‌شود. در مقیاس نانومتری، رفتار سطوح بر رفتار توده‌ای ماده غالب می‌شود. در واقع در این ابعاد قوانین فیزیک کوانتوم، امکان تغییر برخی خواص ماده مانند: دمای‌ذوب، خواص‌مغناطیسی و غیره را ایجاد می‌نماید.

مفهوم جدید نانوتکنولوژی آنقدر گسترده و ناشناخته است که ممکن است روی علم و تکنولوژی در مسیرهای غیرقابل پیش بینی تأثیر بگذارد. برخی محصولات نانوتکنولوژی عبارتند از: لاستیک‌های مقاوم در برابر سایش که از ترکیب ذرات خاک رس با پلیمرها بدست آمده اند، شیشه هایی که خودبخود تمیز میشوند, مواد دارویی که در مقیاس نانو ذرات درست شده اند، ذرات مغناطیسی هوشمند برای پمپ‌های مکنده و روان سازها, هد دیسک‌های لیزری و مغناطیسی که با کنترل دقیق ضخامت لایه‌ها از کیفیت بالاتری برخوردارند، چاپگرهای عالی با استفاده از نانو ذرات با بهترین خواص جوهر و رنگ‌دانه و غیره، که تولید این‌گونه محصولات بدون بهره بردن از نانوتکنولوژی امکان‌پذیر نمی‌باشد.

از مهم‌ترین مزایای بهره بردن از نانو فن‌آوری می توان به استفاده از نانوتکنولوژی،جهت تولید محصولاتی پنج برابر قوی‌تر و تا ده برابر موثرتر و میلیون‌ها برابر فشرده‌تر و بهتر از محصولات مشابه، ساخت کامپیوترهایی با سرعت میلیاردها برابر کامپیوترهای امروزی، اختراعات بسیار جدید مانند موتورها و اجزای مکانیکی و الکترونیکی نانواندازه و بسیاری موارد دیگر اشاره کرد.

دنیای نانو دارای قسمت‌های گوناگونی است و هر قسمت مورد توجه دانشمندانی خاص قرار دارد. دانشمندان علوم زیستی به کاربرد نانواُرگانیسم‌ها در اندام موجودات زنده، دانشمندان متالورژی و ساختمان به کاربرد نانوسرامیک‌ها و نانوآلیاژها در صنایع مرتبط، دانشمندان شیمی و مهندسی شیمی به نانوکاتالیست‌ها و نانوپلیمرها در صنعت نفت و گاز و مواد شیمیایی صنعتی و فیزیکدانان به خواص فیزیکی نانومواد و نانوسرامیک‌ها، توجه نشان می‌دهند[۷-۱].

۱-۱- نگاه اجمالی به معرفی دی‌اکسید تیتانیوم و کاربردهای آن

در آغاز به‌صورت بسیار مختصر به معرفی TiO_2 می‌پردازیم و سپس کاربرد های آنرا مورد بررسی دقیق‌تر قرار می‌دهیم.

۱-۱-۱-دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) متعلق به خانواده اکسیدهای فلزات واسطه می‌باشد. در آغاز قرن بیستم میلادی، تولید صنعتی دی اکسید تیتانیوم، که جایگزین مناسبی برای اکسیدهای سرب سمی بود، آغاز شد و در ابتدا تنها به عنوان رنگ‌دانه برای رنگ سفید در صنعت استفاده می‌شد. در حال حاضر سالانه بیش از ۴ میلیون تن از این ماده در جهان تولید و مصرف می‌شود. این ماده در موارد ۱- رنگ‌دانه، رنگ سفید (به میزان

٪۵۱ از کل تولید جهانی) ، ۲- صنعت پلاستیک (به میزان ٪۱۹ از کل تولید جهانی) ، ۳- صنعت کاغذ (به میزان ٪۱۷ از کل تولید جهانی) ، بیشترین مصارف جهانی را دارد [۸-۹].

۱-۱-۲-کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)

دی‌اکسید تیتانیوم به واسطه رنگ سفید، ضریب - شکست بالا، درخشندگی عالی، بی‌اثر بودن (خنثی بودن) ، مقاومت سایشی و حرارتی بالا، درجه دیرگدازی بالا و بسیاری خواص دیگر، کاربردهای زیادی یافته است. عمده مصارفTiO_2 را می‌توان در دسته‌بندی زیر قرار داد [۸-۱۰، ۱۱،۱۲ ،۱۳].

رنگ دانه

مصرف این ماده در چند سال گذشته به‌عنوان رنگ‌دانه، رشد فزاینده‌ای داشته است. TiO_2به تنهایی یا به‌صورت ترکیب اسیدی با عناصر دیگر (مانند: $ZiTiO_3$، $ZrTiO_4$ و غیره) ، در صنعت رنگ و پوشش-دهی مناسب اجسام کاربرد دارد.

مصارف دارویی و پزشکی

پودرTiO_2 ، که از آن پراکسید تیتان، سالسیت تیتان، تانات تیتان و غیره تهیه می‌کنند، تأثیری مانند، اکسیدروی بر پوست بدن دارد. دی‌اکسید تیتانیوم برای التیام سوزش‌های پوستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده منعکس کننده خوبی برای اشعه ماورای بنفش خورشید است، لذا در ساختن کرم‌ها و لوسیون‌های ضدسوختگی (ضدآفتاب) استفاده می‌شود. از پودرTiO_2 ، در ساخت قاب کپسول‌های دارویی و پوشش قرص‌ها نیز بهره می‌برند. این ماده به دلیل استحکام بالا و خاصیت آنتی‌باکتریالی‌اش، جدیداً در ساخت تیغ-