

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

۱۱۷۲۱



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شهرضا

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

رشته شیمی آلی

موضوع:

سنتز N -آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزورهای سیلیکا سولفوریک
اسید، بیسموت تری کلرید و آمیدوسولفونیک اسید

استاد راهنما:

دکتر احمد رضا مساج

استاد مشاور:

دکتر حمید جواهریان نقاش

نگارنده:

شریتا شهیدی

زمستان ۸۵

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۲

۱۰۷۶۱۱



سنتز N- آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزورهای سیلیکاسولفوریک اسید،

بیسموت تری کلرید و آمیدوسولفونیک اسید

نگارنده:

شریقا شهیدی

پایان نامه

ارائه شده به بخش تحصیلات تکمیلی گروه شیمی

جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

در رشته:

شیمی آلی

از

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

تصویب و ارائه شده توسط هیئت داوران با نمره (۱۹/۸)

- ۱- دکتر احمد رضا مساح (استاد راهنما)..... استادیار
- ۲- دکتر حمید جواهریان نقاش (استاد مشاور)..... استادیار
- ۳- دکتر محمد علی زلفی گل (استاد مدعو)..... استاد
- ۴- دکتر احمد رضا مومنی (استاد مدعو)..... استادیار
- ۵- دکتر سعید تاکی (ناظر تحصیلات تکمیلی)..... استادیار

سپاس و ستایش خدای سبحان را که همه هستی ام از اوست. هم او که نامش بهترین نامها و یادش مایه تسکین دلهاست.

اکنون که به لطف پروردگار متعال پروژه تحقیقاتی خود را در دوره کارشناسی ارشد به پایان رسانده ام، لازم می دانم از آنهایی که در طول این مدت مرا یاری نمودند، تشکر و قدردانی کنم. به همین دلیل لازم می دانم از زحمات بی دریغ استاد راهنمای ارجمند، جناب آقای دکتر مسباح که در کلیه مراحل تکمیل پایان نامه مرا راهنمایی و یاری نمودند، صمیمانه تشکر نمایم. همچنین از زحمات استاد مشاور جناب آقای دکتر جواهریان و اساتید مدعو، آقای دکتر زلفی گل و آقای دکتر مومنی که در تنظیم این پایان نامه مرا از راهنمایی های خود بهرمنند نمودند، قدردانی می کنم.

از زحمات کلیه اساتید گرامی و کارکنان دانشگاه از جمله آقای صادقی، آقای امامی، آقای عرفان و خانم هندی که نهایت همکاری را در انجام این پروژه با بنده داشتند، بسیار سپاسگزارم. در پایان، صمیمانه ترین سپاس ها را تقدیم کلیه دوستانی می نمایم که در تمامی مراحل، با همکاری صمیمانه و محبتشان اینجانب را یاری نمودند.

شری‌تا شهیدی

زمستان ۱۳۸۵

تقدیم به:

پدر بزرگوار و مادر فداکارم

به خاطر تمامی ارزش‌های والایی که در وجود آنهاست

۱	چکیده
۲	Abbreviation Table
	فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده	
۳	۱-۱- واکنش‌های حالت جامد
۴	۱-۱-۱- واکنش‌های حرارتی
۴	۱-۲- تهیه اکسیم‌ها در حالت جامد
۵	۱-۳- واکنش‌های اکسایش
۵	۱-۳-۱- اکسایش کتون‌ها و الکل‌ها
۵	۱-۴- سنتز نیتریلها از آلدئیدهای آروماتیک
۶	۱-۵- واکنش تبدیل انامینها به کتونها و آمیدها
۶	۱-۶- واکنش جفت شدن اکسایشی ترکیبات استیلنی
۶	۱-۷- واکنش جانشیننی
۷	۲-۱- کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در واکنشهای شیمی آلی
	۱-۲- استفاده از کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید/ NaNO_2 برای تولید تیونیتريت‌ها و دی‌سولفیدها،	
۷	نیتروفتول‌ها و اترها
۸	۲-۲- سنتز مشتقات اکسواپندول با استفاده از کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید
۹	۲-۳- سنتز آسیلاز از آلدئیدها و پروتون‌زدایی آن بوسیله کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید
۱۰	۲-۴- استفاده از کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید برای سنتز β -استامیدوکتون
۱۰	۲-۵- استفاده از کاتالیزور مؤثر سیلیکاسولفوریک اسید برای سنتز ایمیدازولهای سه استخلافی
	۲-۶- استفاده از کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید برای سنتز آسان (QAZLS) تحت شرایط بدون	
۱۰	حلال
	۲-۷- استفاده از کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید برای واکنش متوکسی متیلاسیون الکلها تحت شرایط	
۱۲	بدون حلال
۱۲	۳-۱- واکنشهای انجام شده در حضور کاتالیزور BiCl_3
۱۳	۳-۱-۱- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 در واکنش آسیلاسیون فریدل کرافتس
۱۴	۳-۱-۲- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 برای باز کردن حلقه اپوکسیدها در حضور آمینهای آروماتیک
۱۴	۳-۱-۳- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 در واکنش هترو- دیلز آلدِر بین مولکولی

- ۱-۳-۴- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 در واکنش تراکم آلدولی ۱۴
- ۱-۳-۵- کاتالیزور BiCl_3 در واکنش استیلاسیون و بنزوویلاسیون الکلها و فنلها ۱۵
- ۱-۳-۶- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 و تری فلیک اسید در واکنش سولفوناسیون آرنها ۱۵
- ۱-۳-۷- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 و فلز آلومینیوم در واکنش آلیکلاسیون کاتیونهای ایمونیوم به آمینها ۱۶
- ۱-۳-۸- استفاده از کاتالیزور BiCl_3 و PdCl_2 در واکنش هیدروآریلاسیون مایکل ۱۶
- ۱-۴-۴- واکنشهای انجام شده در حضور کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید ۱۶
- ۱-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید برای سنتز فریدلندر کینولینها و پلی سیکلوکینولینها .. ۱۷
- ۲-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید در واکنش ترانس استری شدن β -کتواسترها ۱۷
- ۳-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید برای سنتز [DHPRMs] تحت تابش دهی فراصوتی .. ۱۸
- ۴-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید برای سنتز زانتن ها تحت تابش ماکروویو ۱۸
- ۵-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید در سنتز β -آمینو بوتانون فلوئوردار شده ۱۹
- ۶-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید برای حفاظت از ترکیبات کربونیل دار و تبدیل آنها به استالها و کتالها ۲۰
- ۷-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید برای تهیه آمیدها از کتواکسیمها در نوآرایی بکمن ۲۰
- ۸-۴-۱- استفاده از کاتالیزور آمیدو سولفونیک اسید در واکنش استولیز اترهای حلقوی ۲۱
- ۵-۱-۵- N -آسیل سولفونامیدها ۲۱
- ۱-۵-۱- سنتز N -آسیل سولفونامیدها با استفاده از N -(B-PPCA) ۲۲
- ۲-۵-۱- آسیلاسیون سولفونامیدها به کمک کاتالیزور ZnCl_2 ۲۳
- ۳-۵-۱- سنتز N -آسیل سولفونامیدها با استفاده از آمینواسید آمیدها ۲۳
- ۴-۵-۱- آسیلاسیون اسید کاتالیست سولفونامیدها بوسیله انیدرید کربو کسلیک اسیدها ۲۴
- ۵-۵-۱- سنتز N -آسیل سولفونامید با استفاده از N_6 -(B-ISP-CA-DOAO) ۲۴
- ۶-۵-۱- آسیلاسیون سولفونامیدها با انیدرید کربو کسلیک اسیدها توسط کاتالیزور هتروژن $\text{K}_{10}\text{-FeO}$ ۲۵
- ۷-۵-۱- سنتز آسیل سولفونامیدهای کایرال ۲۵
- ۸-۵-۱- آسیلاسیون سولفونامیدها بوسیله N -آسیل بنزوتری آزولها ۲۶
- ۹-۵-۱- سنتز N -آسیل سولفونامیدها با استفاده از آمیدها ۲۷
- ۱۰-۵-۱- استفاده از تثبیت پلیمری برای تهیه N -آسیل سولفونامیدها ۲۷
- ۱۱-۵-۱- استفاده از آمینواسیدها به عنوان عوامل آسیله کننده در سنتز N -آسیل سولفونامیدها ۲۸

- ۱-۵-۱۲- سنتز *N*-آسیل سولفونامیدها با استفاده از آمینواسیدهای بیولوژیک ۲۹
- ۱-۵-۱۳- یک روش مناسب برای تهیه انانتیومر خالص *N*-آسیل آریل سولفونامید ۲۹
- ۱-۵-۱۴- سنتز شیمی گزین (Chemoselective) *N*-آسیل -*N*-آریل سولفونامیدهای ۳۰

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲-۱- اطلاعات عمومی ۳۳
- ۲-۲- روش تهیه کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید ۳۳
- ۲-۳- روش کلی تهیه *N*-آسیل سولفونامیدها با استفاده از کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در شرایط بدون حلال ۳۴
- ۲-۴- روش کلی تهیه *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در حلال کلروفرم ۳۴
- ۲-۵- روش کلی تهیه *N*-آسیل سولفونامیدها با استفاده از کاتالیزور بیسموت تری کلرید در شرایط بدون حلال ۳۵
- ۲-۶- روش کلی تهیه *N*-آسیل سولفونامیدها با استفاده از کاتالیزور بیسموت تری کلرید در حلال کلروفرم ۳۵
- ۲-۷- روش کلی تهیه *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید در حلال *n*-هگزان ۳۶
- ۲-۸- بازیابی کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید ۳۶
- ۲-۹- محصول واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با انواع مختلف انیدریدها و آسیل کلریدها در حضور کاتالیزورهای سیلیکاسولفوریک اسید ($\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$)، بیسموت تری کلرید (BiCl_3) و آمیدو سولفونیک اسید ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) ۳۷

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- مقدمه ۴۳
- ۳-۲- سنتز *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در شرایط بدون حلال ۴۴
- ۳-۳- سنتز *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در حلال کلروفرم ۴۹
- ۳-۴- سنتز *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور بیسموت تری کلرید در شرایط بدون حلال ۵۵
- ۳-۵- سنتز *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور بیسموت تری کلرید در حلال کلروفرم ۶۰
- ۳-۶- سنتز *N*-آسیل سولفونامیدها در حضور کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید در حلال *n*-هگزان ۶۶

۷-۳- بررسی بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید در سنتز <i>N</i> -آسیل سولفونامیدها.....	۷۱
۸-۳- مقایسه واکنش <i>N</i> -آسیلاسیون سولفونامیدها در حضور کاتالیزورهای $\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ، BiCl_3 و $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	۷۳
۹-۳- مقایسه آسیل کلریدهای مختلف و انیدرید اسیدها در سنتز <i>N</i> -آسیل سولفونامیدها.....	۷۵
۱۰-۳- آنالیز طیفی <i>N</i> -آسیل سولفونامیدها.....	۷۷
مراجع.....	۱۴۹

جدول شماره (۱-۳). واکنش بنزن سولفونامید با بنزوئیل کلرید در حضور مقادیر مختلف سیلیکاسولفوریک	اسید.....	۴۵
جدول شماره (۲-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حضور مقادیر مختلف سیلیکاسولفوریک	اسید.....	۴۵
جدول شماره (۳-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آسیل کلریدهای مختلف در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در شرایط بدون حلال	۴۶
جدول شماره (۴-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با انیدرید اسیدهای مختلف در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در شرایط بدون حلال	۴۷
جدول شماره (۵-۳). واکنش بنزن سولفونامید با بنزوئیل کلرید در حلالهای مختلف در حضور سیلیکاسولفوریک اسید.....	۴۹
جدول شماره (۶-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حلالهای مختلف در حضور سیلیکاسولفوریک اسید.....	۵۰
جدول شماره (۷-۳). واکنش بنزن سولفونامید با بنزوئیل کلرید در حضور مقادیر مختلف سیلیکاسولفوریک اسید در حلال کلروفرم.....	۵۱
جدول شماره (۸-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حضور مقادیر مختلف سیلیکاسولفوریک اسید در حلال کلروفرم.....	۵۱
جدول شماره (۹-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آسیل کلریدهای مختلف در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در حلال کلروفرم.....	۵۲
جدول شماره (۱۰-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با انیدرید اسیدهای مختلف در حضور کاتالیزور سیلیکاسولفوریک اسید در حلال کلروفرم.....	۵۳
جدول شماره (۱۱-۳). واکنش بنزن سولفونامید با بنزوئیل کلرید در حضور مقادیر مختلف بیسموت تری کلرید.....	۵۶
جدول شماره (۱۲-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حضور مقادیر مختلف بیسموت تری کلرید.....	۵۶
جدول شماره (۱۳-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آسیل کلریدهای مختلف در حضور کاتالیزور بیسموت تری کلرید در شرایط بدون حلال.....	۵۷
جدول شماره (۱۴-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با انیدرید اسیدهای مختلف در حضور		

.....	کاتالیزور بیسموت تری کلرید در شرایط بدون حلال	۵۸
.....	جدول شماره (۱۵-۳). واکنش بنزن سولفونامید با بنزوئیل کلرید در حلالهای مختلف در حضور بیسموت تری کلرید	۶۰
.....	جدول شماره (۱۶-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حلالهای مختلف در حضور بیسموت تری کلرید	۶۰
.....	جدول شماره (۱۷-۳). واکنش بنزن سولفونامید و بنزوئیل کلرید در حضور مقادیر مختلف بیسموت تری کلرید در حلال کلروفرم	۶۱
.....	جدول شماره (۱۸-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حضور مقادیر مختلف بیسموت تری کلرید در حلال کلروفرم	۶۲
.....	جدول شماره (۱۹-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آسیل کلریدهای مختلف در حضور کاتالیزور بیسموت تری کلرید در حلال کلروفرم	۶۳
.....	جدول شماره (۲۰-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با انیدرید اسیدهای مختلف در حضور کاتالیزور بیسموت تری کلرید در حلال کلروفرم	۶۴
.....	جدول شماره (۲۱-۳). واکنش بنزن سولفونامید با استیل کلرید در حلالهای مختلف در حضور آمیدوسولفونیک اسید	۶۶
.....	جدول شماره (۲۲-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حلالهای مختلف در حضور آمیدو سولفونیک اسید	۶۷
.....	جدول شماره (۲۳-۳). واکنش بنزن سولفونامید با استیل کلرید در حضور مقادیر مختلف آمیدوسولفونیک اسید در حلال n -هگزان	۶۸
.....	جدول شماره (۲۴-۳). واکنش بنزن سولفونامید با انیدرید استیک در حضور مقادیر مختلف آمیدوسولفونیک اسید در حلال n -هگزان	۶۸
.....	جدول شماره (۲۵-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آسیل کلریدهای مختلف در حضور کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید در حلال n -هگزان	۶۹
.....	جدول شماره (۲۶-۳). واکنش سولفونامیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با انیدرید اسیدهای مختلف در حضور کاتالیزور آمیدوسولفونیک اسید در حلال n -هگزان	۷۰
.....	جدول شماره (۲۷-۳). بررسی تکرارپذیری واکنش بنزن سولفونامید با استیل کلرید در حضور آمیدوسولفونیک اسید در حلال n -هگزان	۷۲

جدول شماره (۲۸-۳). بررسی تکرارپذیری واکنش بنزن سولفونامید با استیل کلرید در حضور آمیدوسولفونیک اسید در حلال n -هگزان	۷۲
جدول شماره (۲۹-۳) مقایسه N -آسیلاسیون بنزن سولفونامید توسط انیدرید اسیدهای مختلف در حضور کاتالیزورهای $\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ، BiCl_3 و $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	۷۴
جدول شماره (۳۰-۳) مقایسه N -آسیلاسیون بنزن سولفونامید توسط آسیل کلریدهای مختلف در حضور کاتالیزورهای $\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ و BiCl_3 و $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	۷۵

۷۹	شکل (۱-۳) طیف FT-IR ترکیب بنزن سولفونامید	۷۹
۸۰	شکل (۲-۳) طیف FT-IR ترکیب پاراتولون سولفونامید	۸۰
۸۱	شکل (۳-۳) طیف FT-IR ترکیب متان سولفونامید	۸۱
۸۲	شکل (۴-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -استیل بنزن سولفونامید (1a)	۸۲
۸۳	شکل (۵-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -استیل بنزن سولفونامید (1a)	۸۳
۸۴	شکل (۶-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -استیل بنزن سولفونامید (1a)	۸۴
۸۵	شکل (۷-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -استیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (2a)	۸۵
۸۶	شکل (۸-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -استیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (2a)	۸۶
۸۷	شکل (۹-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -استیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (2a)	۸۷
۸۸	شکل (۱۰-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -استیل متان سولفونامید (3a)	۸۸
۸۹	شکل (۱۱-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -استیل متان سولفونامید (3a)	۸۹
۹۰	شکل (۱۲-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -استیل متان سولفونامید (3a)	۹۰
۹۱	شکل (۱۳-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل بنزن سولفونامید (4a)	۹۱
۹۲	شکل (۱۴-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل بنزن سولفونامید (4a)	۹۲
۹۳	شکل (۱۵-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل بنزن سولفونامید (4a)	۹۳
۹۴	شکل (۱۶-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (5a)	۹۴
۹۵	شکل (۱۷-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (5a)	۹۵
۹۶	شکل (۱۸-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (5a)	۹۶
۹۷	شکل (۱۹-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل متان سولفونامید (6a)	۹۷
۹۸	شکل (۲۰-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل متان سولفونامید (6a)	۹۸
۹۹	شکل (۲۱-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -بنزوئیل متان سولفونامید (6a)	۹۹
۱۰۰	شکل (۲۲-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل بنزن سولفونامید (7a)	۱۰۰
۱۰۱	شکل (۲۳-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل بنزن سولفونامید (7a)	۱۰۱
۱۰۲	شکل (۲۴-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل بنزن سولفونامید (7a)	۱۰۲
۱۰۳	شکل (۲۵-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (8a)	۱۰۳
۱۰۴	شکل (۲۶-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (8a)	۱۰۴
۱۰۵	شکل (۲۷-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (8a)	۱۰۵
۱۰۶	شکل (۲۸-۳) طیف FT-IR ترکیب <i>N</i> -پروپانوئیل متان سولفونامید (9a)	۱۰۶

شکل (۳-۲۹) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - پروپانوئیل متان سولفونامید (9a).....	۱۰۷
شکل (۳-۳۰) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - پروپانوئیل متان سولفونامید (9a).....	۱۰۸
شکل (۳-۳۱) طیف FT-IR ترکیب N - بوتانوئیل بنزن سولفونامید (10a).....	۱۰۹
شکل (۳-۳۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - بوتانوئیل بنزن سولفونامید (10a).....	۱۱۰
شکل (۳-۳۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - بوتانوئیل بنزن سولفونامید (10a).....	۱۱۱
شکل (۳-۳۴) طیف FT-IR ترکیب N - بوتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (11a).....	۱۱۲
شکل (۳-۳۵) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - بوتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (11a).....	۱۱۳
شکل (۳-۳۶) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - بوتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (11a).....	۱۱۴
شکل (۳-۳۷) طیف FT-IR ترکیب N - بوتانوئیل متان سولفونامید (12a).....	۱۱۵
شکل (۳-۳۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - بوتانوئیل متان سولفونامید (12a).....	۱۱۶
شکل (۳-۳۹) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - بوتانوئیل متان سولفونامید (12a).....	۱۱۷
شکل (۳-۴۰) طیف FT-IR ترکیب N - ایزوبوتانوئیل بنزن سولفونامید (13a).....	۱۱۸
شکل (۳-۴۱) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - ایزوبوتانوئیل بنزن سولفونامید (13a).....	۱۱۹
شکل (۳-۴۲) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - ایزوبوتانوئیل بنزن سولفونامید (13a).....	۱۲۰
شکل (۳-۴۳) طیف FT-IR ترکیب N - ایزوبوتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (14a).....	۱۲۱
شکل (۳-۴۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - ایزوبوتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (14a).....	۱۲۲
شکل (۳-۴۵) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - ایزوبوتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (14a).....	۱۲۳
شکل (۳-۴۶) طیف FT-IR ترکیب N - ایزوبوتانوئیل متان سولفونامید (15a).....	۱۲۴
شکل (۳-۴۷) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - ایزوبوتانوئیل متان سولفونامید (15a).....	۱۲۵
شکل (۳-۴۸) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - ایزوبوتانوئیل متان سولفونامید (15a).....	۱۲۶
شکل (۳-۴۹) طیف FT-IR ترکیب N - پنتانوئیل بنزن سولفونامید (16a).....	۱۲۷
شکل (۳-۵۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - پنتانوئیل بنزن سولفونامید (16a).....	۱۲۸
شکل (۳-۵۱) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - پنتانوئیل بنزن سولفونامید (16a).....	۱۲۹
شکل (۳-۵۲) طیف FT-IR ترکیب N - پنتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (17a).....	۱۳۰
شکل (۳-۵۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - پنتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (17a).....	۱۳۱
شکل (۳-۵۴) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - پنتانوئیل -۴- متیل بنزن سولفونامید (17a).....	۱۳۲
شکل (۳-۵۵) طیف FT-IR ترکیب N - پنتانوئیل متان سولفونامید (18a).....	۱۳۳
شکل (۳-۵۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - پنتانوئیل متان سولفونامید (18a).....	۱۳۴

- شکل (۵۷-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N -پنتانوئیل متان سولفونامید (18a)..... ۱۳۵
- شکل (۵۸-۳) طیف FT-IR ترکیب N -هگزانوئیل بنزن سولفونامید (19a)..... ۱۳۶
- شکل (۵۹-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N -هگزانوئیل بنزن سولفونامید (19a)..... ۱۳۷
- شکل (۶۰-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N -هگزانوئیل بنزن سولفونامید (19a)..... ۱۳۸
- شکل (۶۱-۳) طیف FT-IR ترکیب N -هگزانوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (20a)..... ۱۳۹
- شکل (۶۲-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N -هگزانوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (20a)..... ۱۴۰
- شکل (۶۳-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N -هگزانوئیل -۴-متیل بنزن سولفونامید (20a)..... ۱۴۱
- شکل (۶۴-۳) طیف FT-IR ترکیب N -هگزانوئیل متان سولفونامید (21a)..... ۱۴۲
- شکل (۶۵-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N -هگزانوئیل متان سولفونامید (21a)..... ۱۴۳
- شکل (۶۶-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N -هگزانوئیل متان سولفونامید (21a)..... ۱۴۴
- شکل (۶۷-۳) طیف FT-IR ترکیب N -پارانیتروبنزوئیل متان سولفونامید (22a)..... ۱۴۵
- شکل (۶۸-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N -پارانیتروبنزوئیل متان سولفونامید (22a)..... ۱۴۶
- شکل (۶۹-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ حلال دی متیل سولفو کسید دو تیره ۱۴۷
- شکل (۷۰-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ حلال دی متیل سولفو کسید دو تیره ۱۴۸

چکیده

در این پروژه روش‌های جدید و راحتی جهت سنتز انواع مختلف N -آسیل سولفونامیدها از سولفونامیدهای نوع اول و عوامل آسیله‌کننده مختلف مانند آسیل کلریدها و انیدرید اسیدها در حضور کاتالیزورهای جامد اسیدی تحت شرایط بدون حلال و همچنین در حضور حلال ارائه شده است. N -آسیل سولفونامیدهای سنتز شده دارای بازده و درجه خلوص بالایی می‌باشند.

و همچنین مشخص شده است که در سرعت واکنش آسیلاسیون سولفونامیدها با استفاده از انیدرید اسیدها آسیل کلریدها مجموعه‌ای از عوامل مختلف شامل اثرات الکترونی و فضایی تأثیر زیادی دارند. کاتالیزورهای اسیدی مورد استفاده در این واکنش‌ها شامل سیلیکاسولفوریک اسید، بیسموت تری کلرید و آمیدوسولفونیک اسید است که از جمله کاتالیزورهای اسیدی سازگار با محیط زیست بوده و کار کردن با آنها ساده می‌باشد بنظر می‌رسد نقش اصلی این کاتالیزورها تبدیل آسیل کلریدها و انیدرید اسیدها به یون آسیلینیوم است. از طرفی در این پروژه سنتز ترکیبات N -آسیل سولفونامیدها تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط و همچنین در حضور حلالهای مختلف انجام گردید و از مقایسه این واکنشها مشخص شد که بسیاری از این ترکیبات در شرایط بدون حلال و در دمای محیط سریعتر تشکیل و دارای بازده و درجه خلوص بالاتری می‌باشند کلیه محصولات بوسیله یک روش بسیار ساده جداسازی شده و توسط روشهای IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ شناسائی و تأیید شده‌اند. این روش‌های مطابق با اصول شیمی سبز است.

Abbreviation Table

MCRs	Muti-component reactions
QAZLs	Quinazolin -4(3H)-ones
DHQAs	2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-ones
N-(B-PPCA)	N-BOC-piperidine carboxylic acid
PPA	Propyl phosphonic anhydride
DBu	1,8-diazabicyclo [5.4.0] udec-7-ene
CDI	1,1'-carbonyldiimidazole
N ₆ -(B-ISP-CA-DOAO)	N ₆ -benzoyl-2',3'-isopropylidene-5'-carboxylic acid-5'-deoxyadenosine
(EDC.HCL)	N-ethyl-N'-(3,3-dimethy lamino)-propyl carbodiimide hydrochloride
DMAP	4-N,N-dimethylamino pyridine
DCC	Dicyclohexyl carbodiimide
(±)-α-B-BDO-AA	(±)-α-bromo-3,4-benzodioxole acetic acide
(HOBT)	1-hydroxy benzotriazole ester
DCCI	N,N'-dicyclohexyl carbodimide
HBTU	2-(1H-benzotriazole-1-yl)-1,1,3,3-tetra-methyl (amino pyridine)
DIEA	Diisopropylethylamine
MASO	N ¹ ,N ⁴ -monoacetyl sulfisoxazoles
(DHPRMs)	3,4-dihydropyrimidin-2-ones

فصل اول

مقدمه و مروری

بر تحقیقات انجام شده

۱-۱- واکنش‌های حالت جامد

بسیاری از واکنش‌های شیمی آلی در حلال مورد بررسی قرار گرفته‌اند زیرا از قدیم تصور بر این بوده است که تبدیل یک ماده به ماده دیگر در حالت محلول اتفاق می‌افتد و نه در حالت جامد. به گفته حکیم بزرگ یونانی ارسطو «هیچ واکنشی بدون حضور حلال انجام نمی‌شود».

اما در طول دهه‌های اخیر مشخص شده که بسیاری از واکنش‌های آلی بطور موثر در حالت جامد و بدون حلال نیز پیش می‌روند. بعلاوه اینکه برخی از این واکنش‌ها در حالت جامد راندمان‌های بالاتر و گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به همان واکنش‌ها در حالت محلول نشان می‌دهند. زمان کوتاه واکنش‌ها، سهولت انجام واکنش، حذف حلال و بدنبال آن حذف مضرات وجود حلال (قیمت بالا، آلودگی، خطرناک بودن و در دسترس نبودن) از دیگر مزایای انجام واکنش‌های آلی در حالت جامد می‌باشد. لازم به ذکر است که واکنش‌های حالت جامد از روش‌های مهم شیمی سبز محسوب می‌گردند [۱-۳].

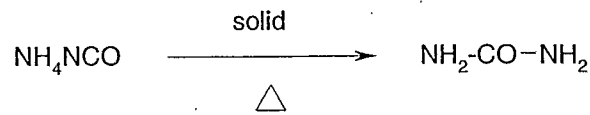
روش کلی انجام واکنش‌ها در حالت جامد به این صورت است که واکنشگرها بطور کامل پودر شده و به خوبی باهم مخلوط می‌شوند، این مخلوط در صورت لزوم برای مدتی به حال خود گذاشته می‌شود. همچنین می‌توان از ترکیبات معدنی مانند آلومینا، سیلیکا، زئولیت، خاک رس به عنوان بستر و کاتالیزور استفاده کرد و همچنین طیف وسیعی از انواع واکنش‌های آلی در فاز جامد انجام شده است از جمله واکنش‌های فریدل کرافتس، واکنش فریز، افزایش مایکل، تراکم آلدولی، حلقوی شدن رابینسون واکنش بایر ویلیگر، واکنش‌های تراکمی، اکسایش، کاهش، واکنش‌های پری‌سیکلیک، نوآرایی‌هایی مانند سیگما تروپیک پیناکول و بکمن قابل ذکر هستند [۴].

امروزه واکنش‌های فاز جامد به کمک عواملی مانند: حرارت دادن، سائیدن، تکان دادن، تابش امواج فراصوت، تابش امواج فرابنفش و تابش ریزموج‌ها گسترش زیادی داشته است [۵-۱۵].

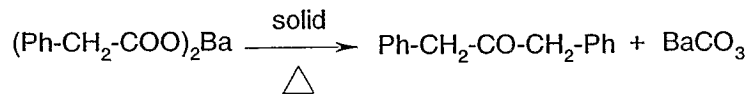
از آنجائیکه شیمی واکنش‌های حالت جامد دارای سابقه زیادی نمی‌باشد بحث پیرامون جنبه‌های نظری مکانیسم آنها کار آسانی نیست. با این وجود انواع مختلفی از واکنش‌های آلی در حالت جامد مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آنها منتشر گردیده است که در ادامه به تعدادی از این واکنش‌ها اشاره خواهد شد.

۱-۱-۱- واکنش‌های حرارتی

در سال ۱۸۲۸ وهلر^۱ با حرارت دادن آمونیم سیانات در حالت جامد توانست اوره تولید کند و بدین ترتیب اولین سنتز موفق از این نوع را بنیان نهاد:

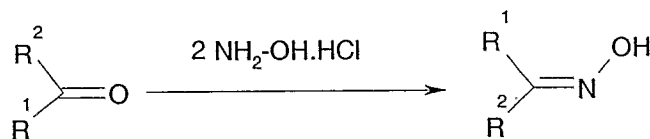


این واکنش به تازگی به وسیله تکنیک‌های جدید مورد بررسی مجدد قرار گرفت و تأیید شد [۱۶].
تقطیر پیرولیتیکی نمک‌های کلسیم یا باریوم کربوکسیلات برای تهیه کتون‌ها توسط فایزر^۲ ارائه شد [۱۸]-
[۱۷]



۱-۱-۲- تهیه اکسیم‌ها در حالت جامد

اکسیم‌ها ترکیبات مهمی در شیمی آلی می‌باشند. این ترکیبات علاوه بر اینکه حد واسطی برای تهیه نیتریل اکسیدها [۱۹]، نیترون‌ها [۲۰] و تعدادی از ترکیبات آلی هستند، به عنوان یک ترکیب موثر در شناسایی و خالص‌سازی ترکیب‌های کربونیل‌دار بکار می‌رود. روش‌های معمول در تهیه اکسیم‌ها مستلزم مخلوط کردن ترکیب کربونیل‌دار با ۲ اکی‌والان هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید در شرایط بازی و با کنترل pH می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که تهیه اکسیم‌ها در حالت جامد از سرعت بالاتر و همین‌طور جداسازی و خالص‌سازی آسانتری برخوردار است. همچنین بازده واکنش بالا می‌رود [۲۱].



1 . Wohler
2 . Fieser