





دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان:

سولفامیک اسید به عنوان یک کاتالیزگر سبز (سازگار با محیط) در تبدیل
گروه های عاملی آلی هیدروکسی و کربونیل

پژوهشگر:

فیروز احمد جنگی

استاد راهنما:

دکتر امین رستمی

استاد مشاور:

دکتر فاروق نصیری

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

آذرماه. ماه ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

*** تعهد نامه ***

اینجانب فیروز احمد جنگی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی دانشگاه کردستان، دانشکده علوم. گروه شیمی تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

فیروز احمد جنگی

۱۳۸۸/۹/۱

فہرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین
۲	بخش اول
۲	۱-۱ محافظت کردن و محافظت زدایی گروه‌های عاملی.....
۳	۱-۱-۱ محافظت کردن و محافظت زدایی گروه‌های هیدروکسی.....
	۱-۱-۱-۱ محافظت کردن و محافظت زدایی گروه‌های هیدروکسی به صورت تری متیل
۴	سایلیل اتر.....
	۲-۱-۱-۱ تری متیل سایلیل دار کردن و تری متیل سایلیل زدایی الکل‌ها و فنل‌ها در
۵	مجاورت کاتالیزگر <i>N</i> -برموسوکسینیمید (NBS).....
۶	۳-۱-۱-۱ تری متیل سایلیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها در مجاورت کاتالیزگر LiClO_4 و
	تری متیل سایلیل زدایی سایلیل اترها در مجاورت کاتالیزگر Clay.....
۷	۴-۱-۱-۱ تری متیل سایلیل دار کردن الکل‌ها در مجاورت کاتالیزگر ید (I_2).....
	۵-۱-۱-۱ تری متیل سایلیل دار کردن الکل‌ها در مجاورت کاتالیزگر تنگستوفسفوریک اسید
۷	($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).....
	۶-۱-۱-۱ تری متیل سایلیل دار کردن گروه‌های هیدروکسی در مجاورت کاتالیزگر
۸	سولفات مس پنج‌آبه ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....
	۷-۱-۱-۱ تری متیل سایلیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها در مجاورت کاتالیزگر تری کلرو
۸	ایزوسیانوریک اسید (TCCA).....
۱۰	بخش دوم
۱۰	۲-۱ واکنش‌های تراکم آلدولی متقاطع.....
۱۱	۱-۲-۱ روش‌های سنتز چالکون‌ها.....
۱۱	۲-۲-۱ واکنش تراکم آلدولی متقاطع در مجاورت کاتالیزگر (SSA).....
۱۱	۳-۲-۱ واکنش تراکم آلدولی متقاطع در مجاورت کاتالیزگر $\text{TiCl}_3(\text{SO}_3\text{CF}_3)$
	۴-۲-۱ واکنش تراکم آلدولی متقاطع در مجاورت کاتالیزگر اینیدیم کلراید
۱۲	($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....
	۵-۲-۱ واکنش تراکم آلدولی متقاطع در مجاورت کاتالیزگر منیزیم هیدروژن سولفات
۱۲	[$\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$].....
	۶-۲-۱ واکنش تراکم آلدولی متقاطع در مجاورت مقادیر کاتالیزگری پلی استیرن
۱۳	(NKC-9) حامل سولفونیک اسید.....

صفحه	عنوان
۱۶	بخش سوم
۱۶	۳-۱ مروری بر کارهای انجام شده با سولفامیک اسید
۱۹	اهداف این پایان نامه
۲۰	فصل دوم
۲۱	۱-۲ اطلاعات عمومی دستگاه‌ها
۲۱	۲-۲ ورقه‌های TLC
۲۲	۳-۲ حلال‌ها، معرف‌ها و واکنش دهنده‌ها
۲۲	۴-۲ روش عمومی محافظت گروه عاملی هیدروکسی الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از معرف هگزامتیل‌دی‌سایلازان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید در حلال استونیتریل (CH_3CN)
۲۲	۱-۴-۲ روش اختصاصی محافظت ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از معرف هگزامتیل‌دی‌سایلازان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) در حلال استونیتریل
۲۳	۵-۲ روش عمومی محافظت گروه عاملی هیدروکسی الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از هگزامتیل‌دی‌سایلازان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید در شرایط فاقد حلال
۲۴	۱-۵-۲ روش اختصاصی محافظت ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از هگزامتیل‌دی‌سایلازان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید در شرایط فاقد حلال
۲۴	۶-۲ روش عمومی محافظت زدایی تری‌متیل‌سیلیل‌اترها با استفاده از کاتالیزگر سولفامیک اسید در حلال آب
۲۵	۱-۶-۲ روش اختصاصی محافظت زدایی ۴-متوکسی‌بنزیلوکسی‌تری‌متیل‌سیلان ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$) با استفاده از کاتالیزگر سولفامیک اسید در حلال آب
۲۵	۷-۲ روش عمومی سنتز ترکیبات β,α -غیراشباع (چالکون) حاصل از واکنش تراکم آلدولی متقاطع گروه‌های کربونیل آلدئیدها و کتون‌ها در حضور کاتالیزگر سولفامیک اسید
۲۶	۱-۷-۲ روش اختصاصی برای سنتز ترکیبات β,α -غیراشباع، حاصل از واکنش تراکم آلدولی متقاطع بین بنزآلدئید با سیکلوهگزانون در حضور کاتالیزگر سولفامیک اسید
۲۶	اسید

صفحه	عنوان
۲۷	روش اختصاصی برای سنتز ترکیبات β,α -غیر اشباع، حاصل از واکنش تراکم آلدولی متقاطع بین بنزالدهید با استوفنون در حضور کاتالیزگر SA.....
۲۸	روش اختصاصی برای سنتز ترکیبات β,α -غیر اشباع، حاصل از واکنش تراکم آلدولی متقاطع آلدئیدهای آروماتیک با استون در حضور کاتالیزگر سولفامیک اسید.....
۲۹	نتایج و بحث
۳۰	کاربرد سولفامیک اسید به عنوان یک کاتالیزگر سبز در واکنش محافظت گروه عاملی هیدروکسی الکل ها و فنل ها با هگزامتیل دی سیلایلان در حلال استونیتریل.....
۳۲	بهبودسازی شرایط واکنش.....
۳۲	الف. بهبودسازی حلال.....
۳۳	ب. بهبودسازی معرف HMDS.....
۳۳	ج. بهبودسازی کاتالیزگر سولفامیک اسید (SA).....
۳۶	کاربرد سولفامیک اسید به عنوان یک کاتالیزگر سبز در واکنش محافظت گروه عاملی هیدروکسی الکل ها و فنل ها با هگزامتیل دی سیلایلان در محیط فاقد حلال.....
۳۷	بهبودسازی شرایط واکنش.....
۳۷	الف. بهبودسازی HMDS.....
۴۰	مکانیسم پیشنهادی ۱.....
۴۰	مکانیسم پیشنهادی ۲.....
۴۱	مقایسه واکنش پذیری الکل ها و فنل ها با هگزامتیل دی سیلایلان با استفاده از کاتالیزگر سولفامیک اسید.....
۴۲	بررسی گزینش پذیری الکل ها و فنل ها در واکنش تری متیل سیلیلیل دار کردن با معرف هگزامتیل دی سیلایلان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید
۴۴	بررسی طیفی محصولات حاصل از محافظت الکل ها و فنل ها به صورت تری متیل سیلیلیل اترها.....
۴۵	اطلاعات طیفی مربوط به تعدادی از محصولات سیلیلیل دار شده.....
۴۶	کاربرد سولفامیک اسید به عنوان یک کاتالیزگر سبز در واکنش محافظت زدایی تری متیل سیلیلیل اترها در حلال آب.....

صفحه	عنوان
	مکانیسم پیشنهادی برای واکنش محافظت زدایی تری‌متیل‌سایلیل‌اترها در
۴۸	حلال آب.....
	بررسی طیف محافظت زدایی ۴-متوکسی بنزیلوکسی تری‌متیل‌سیلان به
۴۹	۴-متوکسی بنزیل الکل.....
	کاربرد سولفامیک اسید به عنوان یک کاتالیزگر سبز در واکنش تراکم آلدولی
۵۰	آلدهیدهای آروماتیک با سیکلوهگزانون، استوفنون و استون.....
۵۱	بهبودسازی شرایط واکنش.....
۵۱	الف. بهبودسازی دمای واکنش.....
۵۱	ب. بهبودسازی کاتالیزگر سولفامیک اسید.....
	مقایسه کارایی سولفامیک اسید (SA) به عنوان کاتالیزگر سبز و قابل بازیافت در
۵۴	واکنش تراکم آلدولی با سایر کاتالیزگرهای گزارش شده.....
۵۶	مشخصات فیزیکی و اطلاعات طیفی محصولات سنتز شده.....
۵۸	نتیجه گیری.....
	پیوست‌ها.....
	منابع.....

فهرست طرح‌ها

صفحه	عنوان
۵	طرح ۱-۱
۶	طرح ۲-۱
۶	طرح ۳-۱
۶	طرح ۴-۱
۷	طرح ۵-۱
۷	طرح ۶-۱
۸	طرح ۷-۱
۸	طرح ۸-۱
۱۰	طرح ۹-۱
۱۰	طرح ۱۰-۱
۱۱	طرح ۱۱-۱
۱۲	طرح ۱۲-۱
۱۲	طرح ۱۳-۱
۱۳	طرح ۱۴-۱
۱۳	طرح ۱۵-۱
۱۶	طرح ۱۶-۱
۳۱	طرح ۱۷-۱
۳۶	طرح ۱۸-۱
۴۰	طرح ۱۹-۱
۴۱	طرح ۲۰-۱
۴۶	طرح ۲۱-۱
۴۸	طرح ۲۲-۱
۵۱	طرح ۲۳-۱

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴	معرف‌های معمول برای سایلیل‌دار کردن گروه عاملی هیدروکسی.....
۲-۱	واکنش سایلیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از HMDS در مجاورت
۹	کاتالیزگرهای مختلف.....
۱۴	واکنش تراکم آلدولی در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف.....
۱۷	تعدادی از واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله سولفامیک اسید.....
۱-۱-۱-۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل در مجاورت کاتالیزگر
۳۲	سولفامیک اسید با معرف HMDS با حلال‌های مختلف در دمای اتاق.....
۲-۱-۱-۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل در مجاورت کاتالیزگر
	سولفامیک اسید (۰/۲ میلی‌مول) با معرف HMDS در حلال استونیتریل
۳۳	(۳ میلی‌لیتر) و دمای اتاق.....
۳-۱-۱-۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل در مجاورت کاتالیزگر
	سولفامیک اسید با معرف HMDS (۰/۷ میلی‌مول) در حلال استونیتریل
۳۳	(۳ میلی‌لیتر) در دمای اتاق.....
۱-۱-۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از معرف هگزامتیل‌دی
	سایلازان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید در حلال استونیتریل در دمای
۳۴	اتاق.....
۱-۲-۱-۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل در مجاورت کاتالیزگر
۳۷	سولفامیک اسید با معرف HMDS در غیاب حلال در دمای اتاق.....
۲-۱-۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از معرف هگزامتیل‌دی
۳۸	سایلازان در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید در غیاب حلال و دمای اتاق.....
۳-۱-۳	مقایسه واکنش‌پذیری کاتالیزگر سولفامیک اسید با کاتالیزگرهای گزارش شده
	دیگر در واکنش تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۱-نفتول به ترکیب اتری
۴۲	مربوطه.....
۴۳	گزینش‌پذیری الکل‌ها و فنل‌ها در واکنش سایلیل‌دار کردن.....
۵-۱-۳	مجاافت زدایی تری‌متیل‌سایلیل‌اترها در مجاورت مقادیر کاتالیزگری
۴۷	سولفامیک اسید در حلال آب و در دمای اتاق.....
۱-۲-۳	تراکم آلدولی متقاطع سیکلوهگزانون با بنزالدهید در مجاورت کاتالیزگر
۵۱	سولفامیک اسید (۰/۲ میلی‌مول) در غیاب حلال و شرایط دمای مختلف.....

صفحه	عنوان
۵۱	تراکم آلدولی متقاطع سیکلوهگزانون با بنزالدهید در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C
۵۲	تراکم آلدولی سیکلوهگزانون با مشتقات آلدهیدهای آروماتیک در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید ($0/2$ میل مول) در غیاب حلال و در دمای 80°C
۵۳	تراکم آلدولی استون و استوفنون با آلدهیدهای آروماتیک در مجاورت کاتالیزگر سولفامیک اسید ($0/2$ میلی مول) در غیاب حلال و در دمای 80°C و 45°C
۵۵	مقایسه واکنش پذیری کاتالیزگر سولفامیک اسید با کاتالیزگرهای دیگر در واکنش تراکم آلدولی متقاطع.....

فهرست طیف‌ها

صفحه	عنوان
۵۹	طیف IR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل.....
۶۰	طیف (90 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل....
۶۱	طیف IR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن سیکلودودکانول.....
۶۲	طیف (90 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن سیکلودودکانول.....
۶۳	طیف IR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۵-ایندانول
۶۴	طیف (90 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۵-ایندانول.....
۶۵	طیف IR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۱-نفتول.....
۶۶	طیف (90 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن ۱-نفتول.....
۶۷	طیف IR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن α -ترپینول.....
۶۸	طیف (90 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن α -ترپینول.....
۶۹	طیف IR ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۰	طیف (250 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۱	طیف (250MHz) H-NMR بسط داده شده ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۳	طیف IR ترکیب حاصل از واکنش تراکمی ۴-متوکسی بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۴	طیف (250 MHz) H-NMR ترکیب حاصل از واکنش تراکمی ۴-متوکسی بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۵	طیف (250 MHz) H-NMR بسط داده شده ترکیب حاصل از واکنش تراکمی ۴-متوکسی بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۸	بنزآلدهید با سیکلو‌هگزانون.....
۷۸	طیف IR حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با استوفنون.....
۷۹	طیف (250 MHz) H-NMR حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با استوفنون.....

عنوان.....	صفحه
طیف (H-NMR (250 MHz) بسط داده شده ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با استوفنون.....	۸۰
طیف IR ترکیب حاصل از واکنش تراکمی ۴-متیل بنزآلدهید با استوفنون.....	۸۲
طیف (H-NMR (250 MHz) ترکیب حاصل از واکنش تراکمی ۴-متیل بنزآلدهید با استوفنون..	۸۳
طیف (H-NMR (250 MHz) بسط داده شده ترکیب حاصل از واکنش تراکمی ۴-متیل بنزآلدهید با استوفنون.....	۸۴
طیف IR ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با استون.....	۸۶
طیف (H-NMR (250 MHz) ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با استون.....	۸۷
طیف (H-NMR (250 MHz) بسط داده شده ترکیب حاصل از واکنش تراکمی بنزآلدهید با استون.....	۸۸
طیف IR ترکیب حاصل از واکنش محافظت زدایی ۴-متوکسی بنزیلوکسی تری متیل سیلان.....	۸۹

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین

فصل دوم

کارهای تجربی

فصل سوم

نتیجہ و بحث

منابع

پوست ما

تقدیم بہ

استاد عزیزم

مادر مہربانم

ہمسرفداکارم