



پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

پژوهشکده مواد آلی و طبیعی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

سنتز ۳-آریل- $H_2$ -بنزو[b]-۱،۴-اکسازین‌ها

در مایع یونی  $[omim]BF_4$

و

احیا ترکیبات آلی در مایع یونی متیل ایمیدازولیوم فرمات

استاد راهنما

دکتر علی شریفی

استاد مشاور

مجتبی میرزایی

نگارش

زهرا مخترع

اسفند ماه ۱۳۸۹

تقدیم به

ارزشمندترین موهبت الهی

پدر و مادر عزیزم

و

مهربان‌ترین عزیزانم، برادر و خواهرم

تقدیر و تشکر از:

استاد راهب‌های گرانقدر و بزرگوار جناب آقای دکتر علی شریفی که افتخار شاگردی ایشان را دارم و این پایان نامه در سایه راهنمایی‌ها و زحمات بی‌دریغ ایشان به ثمر رسید،

استاد محترم جناب آقای دکتر سعید بلالایی که زحمت داورمی این پایان نامه را قبول کردند،

جناب آقای مهندس مجتبی میرزایی که در امر مشاوره این پروژه از کمک‌های ایشان، همواره برخوردار بودم،

استاد محترم پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران که در طول این دوره تحصیلی از حضورشان کسب علم کردم بزرگواران دکتر

بلور حیان، دکتر عبایی، دکتر محمدی، دکتر میرزا آقاییان، دکتر کارکشاد و دکتر قاسم زاده،

تمامی دوستان و همکاران گرامی در آزمایشگاه مواد آلی و طبیعی آقایان مهدی براننده، محمد مهدی مصطفوی، رضا صادقی و

خانم حامدیه روزگرد و الهه آذری،

مسئولین محترم دستگاه‌های آنالیز، کتابخانه، سایت، نیروهای خدماتی و دیگر کارکنان پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران.



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

« پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران »

نتیجه نهایی و امتحان دفاع از پروژه پایان نامه کارشناسی ارشد

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۰۱ در جلسه‌ای در «محل پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران» در حضور هیئت‌داوران و اعضای هیئت علمی خانم زهرا مخترع از پایان نامه خویش دفاع به عمل آوردند. هیئت‌داوران که قبلاً رساله ایشان را مطالعه نموده‌اند پس از استماع دفاعیات و پرسش‌های لازم در زمینه علمی و تحقیقاتی ایشان نتیجه را به شرح زیر اعلام می‌دارد.

- پایان نامه در وضع فعلی مورد قبول است و نمره آن می‌باشد.
- پایان نامه در وضع فعلی با تصحیحات جزئی مورد قبول است و نمره آن ۱۹٫۵ می‌باشد.
- پایان نامه نیاز به تصحیحاتی دارد که پس از انجام آن و تصدیق هیئت‌داوران با نمره مورد قبول خواهد بود.
- پایان نامه و پروژه نیاز به تکمیل دارد و پس از تأیید هیئت‌داوران نمره اعلام خواهد شد.

اعضاء هیئت‌داوران:

امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی
	شیمی آلی	استاد	دکتر سعید بلالایی
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی
	شیمی آلی	دانشیار	دکتر علی شریفی
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی
	شیمی آلی	مربی	مهندس مجتبی میرزایی
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی
	شیمی آلی	دانشیار	دکتر محمد مجید متهدی
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی
	شیمی آلی	دانشیار	دکتر علی شریفی

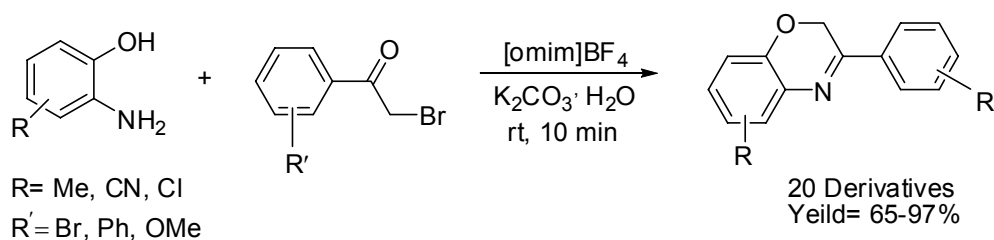
۵- امور آموزش:

نام و نام خانوادگی: دکتر علی شریفی

و تحصیلات تکمیلی:

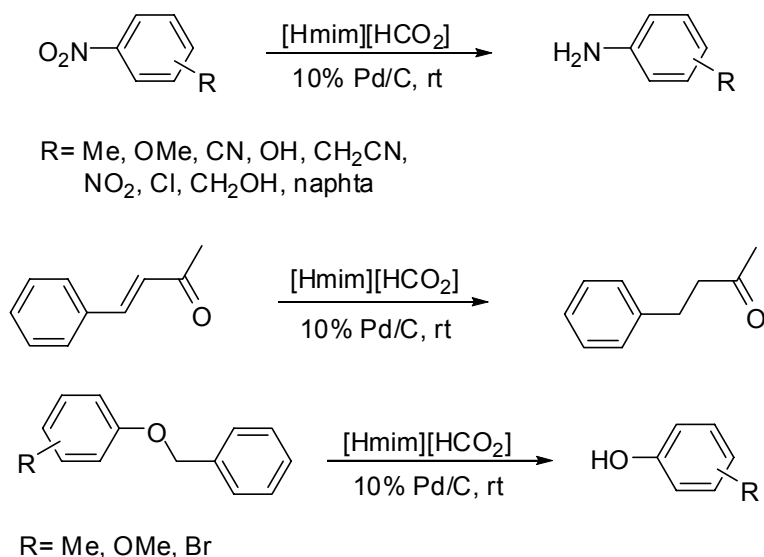
## چکیده

در این پروژه ترکیبات ۳-آریل-*H*۲-بنزو[*b*]-۴،۱-اکسازین‌ها از مواد اولیه تجاری مشتقات دو آمینو فنول و  $\alpha$ -هالو کتون‌های آروماتیک در مایع یونی ۱-کتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات ([omim]BF<sub>4</sub>) سنتز شده است. این واکنش توسط باز پتاسیم کربنات محلول از طریق *o*-آلکیلاسیون و سپس یک واکنش آمیداسیون درون مولکولی خود بخود در مدت زمان کوتاه انجام می‌شود. ترکیبات ۴،۱-بنزو کسازین به این روش با بهره خوب تا آلی سنتز شده‌اند. پس از استخراج محصول واکنش، مایع یونی بازیابی شده و به دفعات در واکنش‌های بعدی از آن استفاده گردید و بررسی‌ها نشان داد که ساختار اولیه مایع یونی حفظ شده است.



کلمات کلیدی: ۴،۱-بنزو کسازین، ۲-آمینو فنول، مایع یونی.

در بخش دیگر پروژه، احیا هتروژن ترکیبات نیترو آروماتیک،  $\alpha\beta$  غیر اشباع و بنزیل اکسی بنزن در مایع یونی متیل ایمیدازولیوم فرمات ([Hmim][HCO<sub>2</sub>]) و در حضور کاتالیزور Pd/C ۱۰٪ انجام شد.



کلمات کلیدی: احیا هتروژن، ترکیبات نیترو آروماتیک، متیل ایمیدازولیوم فرمات، پالادیوم.

۱.....	<b>فصل اول: مایعات یونی.....</b>
۱-۱.....	۱-۱ مقدمه.....
۲-۱.....	۲-۱ بنیادهای شیمی سبز.....
۳-۱.....	۳-۱ تاریخچه مایعات یونی.....
۴-۱.....	۴-۱ سنتز مایعات یونی.....
۵-۱.....	۵-۱ ویژگی مایعات یونی.....
۶-۱.....	۶-۱ فعالیت آنتی باکتریال و سمیت مایعات یونی.....
۷-۱.....	۷-۱ مایعات یونی کایرال.....
۱-۷-۱.....	۱-۷-۱ سنتز مایعات یونی کایرال.....
۲-۷-۱.....	۲-۷-۱ کاربرد مایعات یونی کایرال.....
۸-۱.....	۸-۱ استفاده از مایعات یونی در استخراج.....
۱-۸-۱.....	۱-۸-۱ استخراج یونهای فلزی.....
۲-۸-۱.....	۲-۸-۱ استخراج مولکولهای آلی.....
۳-۸-۱.....	۳-۸-۱ جداسازی گازها توسط مایعات یونی.....
۹-۱.....	۹-۱ مایعات یونی در سنتز ترکیبات آلی.....
۱-۹-۱.....	۱-۹-۱ واکنش هک.....
۲-۹-۱.....	۲-۹-۱ کوبلینگ تسوایجی.....
۳-۹-۱.....	۳-۹-۱ بیوکاتالیستها در مایعات یونی.....
۲۰.....	<b>فصل دوم: بنزوکسازینها.....</b>
۱-۲.....	۱-۲ بنزوکسازینها.....
۲-۲.....	۲-۲ نامگذاری بنزوکسازینها.....
۳-۲.....	۳-۲ ویژگی ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازین.....
۴-۲.....	۴-۲ سنتز ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازین.....

۳۶.....	<b>فصل سوم: ترکیبات پالادیوم.....</b>
۳۶.....	۱-۳ شیمی ترکیبات پالادیوم.....
۳۷.....	۲-۳ بازیابی کاتالیزور پالادیوم.....
۳۸.....	۳-۳ واکنش‌های پالادیوم.....
۴۰.....	۴-۳ سنتز ترکیبات آلی با استفاده از کاتالیزور پالادیوم.....
۴۶.....	<b>فصل چهارم: سنتز ۴،۱-بنزوکسازین‌ها.....</b>
۴۶.....	۱-۴ هدف از انجام این مطالعه.....
۴۷.....	۲-۴ سنتز مشتقات $H_2$ -بنزو[ $b$ ]۴،۱-اکسازین‌ها.....
۴۷.....	۱-۲-۴ اطلاعات عمومی.....
۴۷.....	۲-۲-۴ دستگاه‌های مورد استفاده.....
۴۷.....	۳-۲-۴ سنتز مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید.....
۴۸.....	۴-۲-۴ سنتز مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات.....
۴۹.....	۵-۲-۴ سنتز ماده اولیه ۳-آمینو-۴-هیدروکسی بنزونیتریل.....
۵۰.....	۶-۲-۴ روش کار عمومی سنتز مشتقات $H_2$ -بنزو[ $b$ ]۴،۱-اکسازین‌ها.....
۵۰.....	۷-۲-۴ روش کار اختصاصی سنتز ۳-فنیل- $H_2$ -بنزو[ $b$ ]۴،۱-اکسازین.....
۵۱.....	۳-۴ بحث و نتایج.....
۵۱.....	۱-۳-۴ بهینه سازی شرایط واکنش.....
۵۲.....	۲-۳-۴ بررسی مایع یونی.....
۵۳.....	۳-۳-۴ بررسی باز.....
۵۴.....	۴-۳-۴ بررسی مقدار آب.....
۵۵.....	۵-۳-۴ بازیابی مایع یونی.....
۵۷.....	۴-۴ مقایسه سنتز مشتقات $H_2$ -بنزو[ $b$ ]۴،۱-اکسازین‌ها با دیگر روش‌ها.....
۷۰.....	<b>فصل پنجم: احیا ترکیبات آلی با ۱-متیل ایمیدازولیوم فرمات و پالادیوم.....</b>



۷۰	۱-۵ هدف از انجام این مطالعه.....
۷۱	۲-۵ احیا ترکیبات آلی با ۱-متیل ایمیدازولیوم فرمات و پالادیوم.....
۷۱	۲-۵ ۱-اطلاعات عمومی.....
۷۱	۲-۵ ۲-دستگاه‌های مورد استفاده.....
۷۱	۲-۵ ۳-سنتز مایع یونی ۱-متیل ایمیدازولیوم فرمات.....
۷۲	۲-۵ ۴-سنتز ماده اولیه چالکون.....
۷۳	۲-۵ ۵-سنتز ماده اولیه بنزیل اکسی بنزن.....
۷۴	۲-۵ ۶-روش کار عمومی احیا ترکیبات نیترو آروماتیک.....
۷۵	۲-۵ ۷-روش کار اختصاصی احیا ترکیبات نیترو آروماتیک.....
۷۷	۲-۵ ۸-روش کار عمومی احیا پیوند غیر اشباع.....
۷۷	۲-۵ ۹-روش کار اختصاصی احیا پیوند غیر اشباع.....
۷۸	۲-۵ ۱۰-روش کار عمومی احیا ترکیبات بنزیل اکسی بنزن.....
۷۹	۲-۵ ۱۱-روش کار اختصاصی احیا ترکیبات بنزیل اکسی بنزن.....
۸۰	۳-۵ بحث و نتیجه گیری.....
۸۳	مراجع.....
۸۸	پیوست.....

- شکل ۱-۱ مثال‌هایی از کاتیون‌ها و آنیون‌های متداول در سنتز مایع یونی..... ۶
- شکل ۲-۱ استفاده از دی متیل سولفات یا دی اتیل سولفات در سنتز مایعات یونی بر پایه آلکیل ایمیدازول..... ۸
- شکل ۳-۱ میزان سمیت شش نوع مایع یونی در سه زمان مختلف..... ۱۱
- شکل ۴-۱ سنتز مایع یونی کایرال از اسیدهای آمینه طبیعی..... ۱۲
- شکل ۵-۱ مایع یونی کایرال با آنیون کایرال S-۱۰ کامفور..... ۱۲
- شکل ۶-۱ مایع یونی کایرال با کاتیون کایرال اکسازولیوم..... ۱۲
- شکل ۷-۱ مایع یونی کایرال با کاتیون کایرال ایمیدازولیوم..... ۱۳
- شکل ۸-۱ واکنش بایلیز-هیلمن در حضور مایع یونی کایرال (-)N-متیل افدرین..... ۱۳
- شکل ۹-۱ افدرین‌ها..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱ واکنش هک در مایع یونی [PF<sub>6</sub>][bmim]..... ۱۸
- شکل ۱۱-۱ کوبلینگ تسوایچی در مایع یونی ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید و حلال متیل سیکلو هگزان..... ۱۸
- شکل ۱۲-۱ واکنش ترانس استریفیکاسیون الکل‌ها با استفاده از لیپاز در مایع یونی [PF<sub>6</sub>][bmim]..... ۱۹
- شکل ۱-۲ انواع ترکیبات بنزو کسازین..... ۲۰
- شکل ۲-۲ سنتز ترکیب ۱و۲-بنزو کسازین..... ۲۱
- شکل ۳-۲ سنتز ترکیب ۱و۳-بنزو کسازین..... ۲۱
- شکل ۴-۲ سنتز ترکیب ۱و۳-بنزو کسازین با استفاده از اسید لویس..... ۲۲
- شکل ۵-۲ ساختار یک نوع دارو بر پایه ۱و۴-بنزو کسازینون..... ۲۲
- شکل ۶-۲ سنتز بنزو کسازینون-۲-کربوکسیلات..... ۲۳
- شکل ۷-۲ نامگذاری ترکیبات بنزو کسازین..... ۲۴
- شکل ۸-۲ داروی درمان دیابت بر پایه ۱و۴-بنزو کسازین..... ۲۴
- شکل ۹-۲ ساختار داروهای بر پایه بنزو کسازین..... ۲۵
- شکل ۱۰-۲ داروی ضد انعقاد فاکتور Xa بر پایه ۱و۴-بنزو کسازین..... ۲۵
- شکل ۱۱-۲ ترکیب دارویی ۱و۴-بنزو کسازین برای کاهش فشار خون..... ۲۶

- شکل ۲-۱۲ ترکیب دارویی موثر بر رسپتور 5-HT<sub>6</sub> مغز..... ۲۶
- شکل ۲-۱۳ مشتقات ۴،۱-بنزوکسازین موثر بر کانال‌های باز کننده پتاسیم در ماهیچه‌ها..... ۲۶
- شکل ۲-۱۴ ترکیبی با خاصیت ضد سرطان بر پایه ۴،۱-بنزوکسازین..... ۲۷
- شکل ۲-۱۵ ترکیب موثر بر رسپتور ERβ استروژن بر پایه ۴،۱-بنزوکسازین..... ۲۷
- شکل ۲-۱۶ ساختار رنگدانه بر پایه ۴،۱-بنزوکسازین..... ۲۷
- شکل ۲-۱۷ سنتز ۱،۴-بنزوکسازین با استفاده از برمواتانول..... ۲۸
- شکل ۲-۱۸ سنتز ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از دی برمواتان..... ۲۸
- شکل ۲-۱۹ سنتز ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از ۱-برمو-۲-کلرواتان..... ۲۹
- شکل ۲-۲۰ سنتز ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از ۲-برمو-۲-متیل پروپانال..... ۳۰
- شکل ۲-۲۱ سنتز ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از اپوکسید..... ۳۰
- شکل ۲-۲۲ سنتز اتیل-۳و۳-دی هیدرو-۴،۱-H<sub>2</sub>-بنزوکسازین-۲-کربوکسیلات با استفاده از اتیل ۳و۲-دی برمواتان..... ۳۱
- شکل ۲-۲۳ سنتز ۲-سیانو-۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از ۲-کلروآکریلونیتریل..... ۳۱
- شکل ۲-۲۴ سنتز مشتق ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از ۴-برموباتانات..... ۳۲
- شکل ۲-۲۵ سنتز ۳و۳-دی هیدرو-۴،۱-H<sub>2</sub>-بنزوکسازین با استفاده از ایمین..... ۳۲
- شکل ۲-۲۶ سنتز یک ترکیب همی استال حلقوی پایدار..... ۳۳
- شکل ۲-۲۷ سنتز ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از احیا ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازینون..... ۳۳
- شکل ۲-۲۸ سنتز ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از فناسیل بروماید..... ۳۴
- شکل ۲-۲۹ سنتز ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازین با استفاده از نیتروکتون‌ها..... ۳۴
- شکل ۲-۳۰ سنتز ترکیبات ۴،۱-بنزوکسازین در حلال استون..... ۳۵
- شکل ۳-۱ تهیه پالادیوم(0) از Pd(OAc)<sub>2</sub> با استفاده از عامل کاهنده PPh<sub>3</sub>..... ۳۷
- شکل ۳-۲ تهیه پالادیوم(0) از Pd(OAc)<sub>2</sub> با استفاده از عامل کاهنده P(nBu)<sub>3</sub>..... ۳۷
- شکل ۳-۳ واکنش افزایش اکسیداسیونی ترکیبات پالادیوم..... ۳۸

شکل ۳-۴ واکنش الحاق فلز ترکیبات پالادیوم.....	۳۹
شکل ۳-۵ واکنش فلز دار شدن ضربداری ترکیبات پالادیوم.....	۳۹
شکل ۳-۶ واکنش حذف کاهشی ترکیبات پالادیوم.....	۳۹
شکل ۳-۷ واکنش حذف هیدروژن $\beta$ ترکیبات پالادیوم.....	۴۰
شکل ۳-۸ واکنش حذف گروه هترو اتم $\beta$ ترکیبات پالادیوم.....	۴۰
شکل ۳-۹ سنتز ۲ و ۵-دی فنیل-اکسازول با استفاده از استات پالادیوم.....	۴۰
شکل ۳-۱۰ واکنش سونوگاشیرا.....	۴۱
شکل ۳-۱۱ واکنش فوکویاما.....	۴۱
شکل ۳-۱۲ واکنش سوزوکی.....	۴۲
شکل ۳-۱۳ واکنش $N$ -آلکیلاسیون آنیلین در حضور پالادیوم.....	۴۲
شکل ۳-۱۴ واکنش $O$ -دبنزیلاسیون توسط کاتالیزور Pd/C.....	۴۲
شکل ۳-۱۵ واکنش $O$ -دبنزیلاسیون توسط نمک کاتالیزور Pd(II).....	۴۳
شکل ۳-۱۶ واکنش احیا ۴-نیتروفنیل استونیتریل.....	۴۳
شکل ۳-۱۷ واکنش احیا ۱ و ۳-دی نیتروبنزن.....	۴۴
شکل ۳-۱۸ واکنش احیا نیتروبنزن.....	۴۴
شکل ۳-۱۹ واکنش احیا ۱ و ۳-دی متیل-۲-نیتروبنزن.....	۴۴
شکل ۳-۲۰ واکنش احیا کلرو-چالکون.....	۴۵
شکل ۴-۱-۲-۱ سنتز مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید.....	۴۸
شکل ۴-۲-۲-۱ سنتز مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات.....	۴۹
شکل ۴-۳-۱ واکنش ۲-آمینو فنول با فناسیل بروماید برای به دست آوردن شرایط بهینه.....	۵۲
شکل ۴-۳-۲ طیف HNMR مایع یونی $[omim]BF_4$ تازه (بالا) و بعد از بازیابی (پایین).....	۵۶
شکل ۵-۱-۲-۱ سنتز مایع یونی ۱-متیل ایمیدازولیوم فرمات.....	۷۲
شکل ۵-۲-۲-۱ سنتز ماده اولیه چالکون.....	۷۲

- شکل ۳-۲-۵ واکنش عمومی سنتز ترکیبات بنزیل اکسی بنزن..... ۷۳
- شکل ۴-۲-۵ واکنش احیا ترکیب  $E-4$ -فنیل بوت-۳-ان-۲-اون..... ۷۸
- شکل ۵-۲-۵ واکنش احیا مشتقات بنزیل اکسی بنزن..... ۷۹
- شکل ۶-۲-۵ واکنش احیا ترکیب بنزیل اکسی بنزن..... ۷۹
- شکل ۷-۲-۵ مکانیسم واکنش احیا ترکیبات آلی توسط پالادیوم..... ۸۱

جدول ۱-۱	نقطه ذوب (°C) و شعاع آنیون Å برای نمک‌های Na <sup>+</sup> و [emim] <sup>+</sup> .....	۸
جدول ۱-۲	نقطه ذوب و گرمای تشکیل سری مایع یونی [PF <sub>6</sub> ][bmim].....	۹
جدول ۱-۳	استخراج یون‌های فلزی توسط مایعات یونی مختلف.....	۱۵
جدول ۱-۴	استخراج مولکول‌های آلی مختلف توسط مایعات یونی.....	۱۶
جدول ۱-۲	بررسی اثر مشتقات ۲-آمینو فنول بر بازده محصول اتیل-۳-۴ و دی هیدرو-۴،۱-HY-بنزوکسازین-۲-۲-.....	۳۱
جدول ۲-۲	کاهش مشتقات ۴،۱-بنزوکسازینون.....	۳۳
جدول ۱-۳-۴	بهینه سازی مایع یونی برای واکنش ۲-آمینو فنول و فناسیل بروماید.....	۵۳
جدول ۲-۳-۴	بهینه سازی باز برای واکنش ۲-آمینو فنول و فناسیل بروماید.....	۵۴
جدول ۳-۳-۴	بهینه سازی مقدار آب برای واکنش ۲-آمینو فنول و فناسیل بروماید.....	۵۵
جدول ۴-۳-۴	بازیابی مایع یونی برای واکنش واکنش ۲-آمینو-۴-متیل فنول و ۲-برومو پروپیونون.....	۵۶
جدول ۵-۳-۴	مقایسه سنتز بنزوکسازین با دیگر روش‌ها.....	۵۷
جدول ۱-۲-۴	مشتقات HY-بنزو [b]۴،۱-اکسازین‌ها.....	۵۸
جدول ۱-۲-۵	سنتز مشتقات چالکون.....	۷۳
جدول ۲-۲-۵	سنتز مشتقات بنزیل اکسی بنزن.....	۷۴
جدول ۳-۲-۵	احیا مشتقات نیترو آروماتیک.....	۷۵
جدول ۴-۲-۵	احیا مشتقات مختلف ترکیبات غیر اشباع.....	۷۸
جدول ۵-۲-۵	احیا مشتقات بنزیل اکسی بنزن.....	۸۰
جدول ۶-۲-۵	مقایسه احیا ترکیبات آلی با دیگر روش‌ها.....	۸۲

- طیف شماره ۱: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۱-متیل ایمیدازولیوم فرمات در حلال DMSO..... ۸۸
- طیف شماره ۲: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۱-متیل ایمیدازولیوم فرمات در حلال DMSO..... ۸۸
- طیف شماره ۳: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۲و۷-دی متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۸۹
- طیف شماره ۴: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۲و۷-دی متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۸۹
- طیف شماره ۵: طیف IR ۲و۷-دی متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین..... ۹۰
- طیف شماره ۶: طیف MS ۲و۷-دی متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین..... ۹۰
- طیف شماره ۷: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل در حلال کلروفرم..... ۹۱
- طیف شماره ۸: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل در حلال کلروفرم..... ۹۱
- طیف شماره ۹: طیف IR ۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل..... ۹۲
- طیف شماره ۱۰: طیف MS ۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل..... ۹۲
- طیف شماره ۱۱: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۳-(۴-برموفنیل)-۲-متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل در حلال کلروفرم..... ۹۳
- طیف شماره ۱۲: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۳-(۴-برموفنیل)-۲-متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل در حلال کلروفرم..... ۹۳
- طیف شماره ۱۳: طیف IR ۳-(۴-برموفنیل)-۲-متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل..... ۹۴
- طیف شماره ۱۴: طیف MS ۳-(۴-برموفنیل)-۲-متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین-۶-کربونیتریل..... ۹۴
- طیف شماره ۱۵: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۶-کلرو-۲-متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۹۵
- طیف شماره ۱۶: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۶-کلرو-۲-متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۹۵
- طیف شماره ۱۷: طیف IR ۶-کلرو-۲-متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین..... ۹۶
- طیف شماره ۱۸: طیف MS ۶-کلرو-۲-متیل-۳-فنیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین..... ۹۶
- طیف شماره ۱۹: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۶-کلرو-۲و۳-دی متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۹۷
- طیف شماره ۲۰: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۶-کلرو-۲و۳-دی متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۹۷
- طیف شماره ۲۱: طیف IR ۶-کلرو-۲و۳-دی متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین..... ۹۸
- طیف شماره ۲۲: طیف MS ۶-کلرو-۲و۳-دی متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین..... ۹۸
- طیف شماره ۲۳: طیف  $^1\text{HNMR}$  ۳-(بی فنیل-۴-ایل)-۶-متیل- $\text{H}2$ -بنزو- $[b]$ -۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۹۹

طیف شماره ۲۴: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ۳- (بی فنیل-۴-ایل)-۶-متیل- $\text{H}_2$ -بنزو[b]-۴،۱-اکسازین در حلال کلروفرم..... ۹۹

طیف شماره ۲۵: طیف IR ۳- (بی فنیل-۴-ایل)-۶-متیل- $\text{H}_2$ -بنزو[b]-۴،۱-اکسازین..... ۱۰۰

طیف شماره ۲۶: طیف MS ۳- (بی فنیل-۴-ایل)-۶-متیل- $\text{H}_2$ -بنزو[b]-۴،۱-اکسازین..... ۱۰۰



## فصل اول: مایعات یونی

### ۱-۱ مقدمه

شیمی نقشی بنیادی در پیشرفت تمدن آدمی داشته و جایگاه آن در اقتصاد، سیاست و زندگی روزمره روز به روز پررنگ‌تر شده است. با این همه، شیمی طی روند پیشرفت خود، که همواره با سود رساندن به آدمی همراه بوده، آسیب‌های چشمگیری نیز به سلامت آدمی و محیط زیست وارد کرده است. بارها از آسیب‌های مواد شیمیایی به بدن آدمی و محیط زیست شنیده و خوانده‌ایم. اما، چاره‌ی کار چیست؟ آیا دوری و پرهیز از بهره‌گیری از مواد شیمیایی می‌تواند به ما کمک کند؟ تا چه اندازه‌ای می‌توانیم از آنها دوری کنیم؟ کدام‌ها را می‌توانیم به کار نبریم؟ کدام یک از فرآورده‌های شیمیایی را می‌توان یافت که با آسیب‌هایی به بدن ما همراه‌اند. آیا می‌توانیم آنها را به کار نبریم؟ آیا می‌توان آب تصفیه شده با مواد شیمیایی را نوشیم؟ بی‌گمان هر اندازه که بتوانیم از به کارگیری مواد شیمیایی در زندگی خود پرهیز کنیم یا از رها شدن این گونه مواد در طبیعت جلوگیری کنیم، به سلامت خود و محیط زیست کمک کرده‌ایم. اما به نظر می‌رسد در کنار این راه‌کارهای پیش‌گیرانه، که تا اکنون کارآمدی چشمگیری از خود نشان نداده‌اند، باید به راه‌های کارآمدتری نیز باندیشیم که دگرگونی در شیوه‌ی ساختن مواد شیمیایی در راستای کاهش آسیب‌های آنها به آدمی و محیط زیست، یکی از این راه‌ها است. امروزه، از این رویکرد نوین با عنوان

شیمی سبز یاد می‌شود که عبارت است از: طراحی فراورده‌ها و فرآیندهای شیمیایی که به کارگیری و تولید مواد آسیب‌رسان به سلامت آدمی و محیط زیست را کاهش می‌دهند یا از بین می‌برند.

### ۱-۲ بنیادهای شیمی سبز

شیمی سبز، که پیش‌تر به عنوان شیوه‌ای برای پیش‌گیری از آلودگی در سطح مولکولی شناخته می‌شود، بر دوازده بنیاد استوار است که طراحی یا باز طراحی مولکول‌ها، مواد و دگرگونی‌های شیمیایی در راستای سالم‌تر کردن آن‌ها برای آدمی و محیط زیست، بر پایه آن‌ها انجام می‌شود.

#### الف) پیش‌گیری از تولید فرآورده‌های بیهوده

توانایی شیمی‌دان‌ها برای باز طراحی دگرگونی‌های شیمیایی برای کاستن از تولید فرآورده‌های بیهوده و آسیب‌رسان، نخستین گام در پیش‌گیری از آلودگی است. با پیش‌گیری از تولید فرآورده‌های بیهوده، آسیب‌های مرتبط با انبار کردن، جابه‌جایی و رفتار با آن‌ها را به کمترین اندازه‌ی خود کاهش می‌دهیم.

#### ب) افزایش بهره‌وری از اتم

این بدین مفهوم است که بازده دگرگونی‌های شیمیایی را افزایش دهیم. یعنی طراحی دگرگونی‌های شیمیایی به شیوه‌ای باشد که گنجاندن بیش‌تر مواد آغازین را در فراورده‌های نهایی در پی داشته باشد. گزینش این دگرگونی‌ها، بازده را افزایش و فرآورده‌های بیهوده را کاهش می‌دهد.

#### ج) طراحی فرآیندهای شیمیایی کم‌آسیب‌تر

شیمی‌دان‌ها در جایی که امکان دارد باید شیوه‌ی را طراحی کنند تا موادی را به کار برد یا تولید کنند که زهرآگینی کمتری برای آدمی یا محیط زیست داشته باشند.

#### د) طراحی مواد و فرآورده‌های شیمیایی سالم‌تر

فرآورده‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند که با وجود کاهش زهرآگینی‌شان کار خود را به خوبی انجام دهند. فرآورده‌های جدید را می‌توان به به گونه‌ای طراحی کرد که سالم‌تر باشند و در همان حال، کار در نظر گرفته شده برای آن‌ها را به خوبی انجام دهند.

ه) بهره‌گیری از حلال‌ها و شرایط واکنشی سالم‌تر

بهره‌گیری از مواد کمکی (مانند حلال‌ها و عامل‌های جداکننده) تا جایی که امکان دارد به کمترین اندازه برسد و زمانی که به کار می‌روند از گونه‌های کم‌آسیب‌رسان باشند. دوری کردن از جداسازی در جایی که امکان دارد و کاهش بهره‌گیری از مواد کمکی، در کاهش فرآورده‌های بیهوده کمک زیادی می‌کند.

و) افزایش بازده انرژی

نیاز به انرژی در فرآیندهای شیمیایی از نظر اثر آن‌ها بر محیط زیست و اقتصاد باید در نظر گرفته شود و به کمترین میزان خود کاهش یابد. اگر امکان دارد، روش‌های ساخت و جداسازی باید به گونه‌ای طراحی شود که هزینه‌های انرژی مرتبط با دما و فشار بسیار بالا یا بسیار پایین به کمترین اندازه‌ی خود برسد.

ز) بهره‌گیری از مواد اولیه‌ی نوشدنی

دگرگونی‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند تا از مواد اولیه‌ی نوشدنی بهره‌گیرند. فرآورده‌های کشاورزی یا فراورده‌های بیهوده‌ی فرآیندهای دیگر، نمونه‌هایی از مواد نوشدنی هستند. تا جایی که امکان دارد، این گونه مواد را به جای مواد اولیه‌ای که از معدن یا سوخت‌های فسیلی به دست می‌آیند، به کار بریم.

ح) پرهیز از مشتق‌های شیمیایی

مشتق گرفتن (مانند بهره‌گیری از گروه‌های مسدودکننده یا تغییرهای شیمیایی و فیزیکی گذرا) باید کاهش یابد، زیرا چنین مرحله‌هایی به واکنشگرهای اضافی نیاز دارند که می‌توانند فرآورده‌های بیهوده تولید

کنند. توالی‌های جایگزین می‌توانند نیاز به گروه‌های حفاظت کننده یا تغییر گروه‌های عاملی را از بین ببرند یا کاهش دهند.

(و) بهره‌گیری از کاتالیزگرها

کاتالیزگرها گزینشی بودن یک واکنش را افزایش می‌دهند؛ دمای مورد نیاز را کاهش می‌دهند؛ واکنش‌های جانبی را به کمترین اندازه می‌رسانند؛ میزان دگرگون شدن واکنشگرها به فرآورده‌های نهایی را افزایش می‌دهند و میزان فرآورده‌های بیهوده مرتبط با واکنشگرها را کاهش می‌دهند.

(ط) طراحی برای خراب شدن

فرآورده‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند که در پایان کاری که برای آن‌ها در نظر گرفته شده، به فرآورده‌های تجزیه شدنی، بشکنند و زیاد در محیط زیست نمانند. روش طراحی در سطح مولکول برای تولید فرآورده‌هایی که پس از آزاد شدن در محیط به مواد آسیب‌رسان تجزیه می‌شوند، مورد توجه است.

(ی) تحلیل در زمان واقعی برای پیش‌گیری از آلودگی

بسیار اهمیت دارد که پیشرفت یک واکنش را همواره پی‌گیری کنید تا بدانید چه هنگام واکنش کامل می‌شود یا بروز هر فرآورده‌ی جانبی ناخواسته را شناسایی کنید. روش‌های آنالیز در زمان واقعی به کار گرفته شوند تا به وجود آمدن مواد آسیب‌رسان پی‌گیری و پیش‌گیری شود.

(ک) کاهش احتمال روی داده‌های ناگوار

یک راه برای کاهش احتمال روی داده‌های شیمیایی ناخواسته، بهره‌گیری از واکنش‌گرها و حلال‌هایی است که احتمال انفجار، آتش‌سوزی و رها شدن ناخواسته‌ی مواد شیمیایی را کاهش می‌دهند. آسیب‌های مرتبط با این روی داده‌ها را می‌توان به تغییر دادن حالت (جامد، مایع یا گاز) یا ترکیب واکنش‌گرها کاهش داد [۱].