

صلاة الاضلاع



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش آلی

سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدروپیریدین توسط مقادیر کاتالیزوری  
تنگستوسیلیسیک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پاراتولوئن  
سولفونیک اسید

استاد راهنما:

دکتر مسعود نصرافهانی

استاد مشاور:

دکتر علی رضاسلیمی بنی

پژوهشگر:

راضیه رعیتی کیا

آذرماه ۱۳۸۹

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی آلی است که در آذرماه ماه سال ۱۳۸۹ در دانشکده‌ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر مسعود نصر اصفهانی و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر علی رضا سلیمی بنی از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که وجودشان برایم همه مهرباست

توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپیدی گرفت تا رویم سپید بماند آنان که فروغ نگاهشان

گرمی نگاهشان و روشنی رویشان سرمایه‌های جاودانی زندگی من هستند

در برابر وجود کراتقدرشان زانومی ادب بر زمین می‌نهم و بادلی مالالال از عشق و محبت بردستانشان

بوسه می‌زنم

در نهایت تقدیم به بهترین بهانه زندگیم

## سپاسگزاری

پروردگار متعال را سپاس می‌گویم سپاسی که از دیگر سپاس‌ها برتر باشد مانند برتری پروردگاران بر همه آفریدگانش.

اینک که با استعانت از خداوند متعال موفق به گذراندن دوره کارشناسی ارشد شده‌ام، بر خود فرض می‌دانم که از زحمات کلیه عزیزانی که به نحوی در به ثمر رسیدن این کار سهیم بوده‌اند، مراتب تشکر و امتنان خود را ابراز نمایم.

بهترین مراتب سپاس خود را تقدیم به استاتید محترم ودانشجویان صمیمی و مهربان و به خصوص استاد ارجمند جناب آقای دکتر مسعود نصر اصفهانی که با راهنمایی خود راهگشای اینجانب بوده‌اند، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از راهنمایی‌های استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر علی رضا سلیمی بنی کمال تشکر و امتنان را دارم. در پایان لازم می‌دانم از زحمات پدر و مادر گرامی ام و کلیه کسانی که در دوران تحصیل همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده‌اند کمال تشکر را بنمایم.

## فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
<b>فصل اول: مقدمه</b>	
۱-۱- فن آوری شیمی سبز و مهندسی سبز .....	۱
۱-۱-۱- شیمی سبز .....	۱
۱-۱-۲- ارتباط چرخه حیات با شیمی سبز .....	۲
۱-۱-۳- اهمیت اسیدهای تثبیت شده برای شیمی سبز .....	۳
۱-۱-۳-۱- مروری بر کاربرد هتروپولی اسیدها در سنتزهای آلی .....	۳
۱-۱-۳-۲- مثال هایی از کاربرد کاتالیزوری هتروپولی اسیدها .....	۴
۱-۱-۳-۳- مروری بر کاربردهای تنگستو سیلیسیک اسید در سنتزهای آلی .....	۷
۱-۱-۳-۴- مثال هایی از کاربرد کاتالیزوری تنگستو سیلیسیک اسید .....	۷
۱-۱-۴- تاریخچه دی هیدروپیریدین ها .....	۸
۱-۱-۴-۱- روش های سنتز ۴،۱- دی هیدروپیریدین ها .....	۱۱
۱-۱-۴-۲- سنتز به روش هانش .....	۱۱
۱-۱-۴-۳- سنتز به روش حلقوی شدن افزایشی .....	۱۲
۱-۱-۴-۴- سنتز از طریق واکنش های الحاقی .....	۱۲
۱-۱-۴-۵- سنتز ۴،۱- دی هیدروپیریدین های کایرال .....	۱۳
۱-۱-۴-۶- سنتز از مشتقات پیریدین .....	۱۳
۱-۱-۴-۱-۱- احیاء با کمپلکس هیدریدها .....	۱۳
۱-۱-۴-۲-۱- هیدروژناسیون کاتالیزوری پیریدین ها .....	۱۴
۱-۱-۴-۳-۱- افزایش ترکیبات آلی فلزی .....	۱۴
۱-۱-۴-۴-۱- روش کرونگ .....	۱۵
۱-۱-۴-۵-۱- احیاء توسط دی تیونیت .....	۱۵
۱-۱-۴-۲-۱- واکنش های مختلف ۴،۱- دی هیدروپیریدین ها .....	۱۵
۱-۲-۱- باز شدن حلقه ی دی هیدروپیریدین .....	۱۶
۲-۲-۱- واکنش N-آلکیل دارشدن .....	۱۶
۲-۲-۳- واکنش های ایزومری شدن .....	۱۶

- ۱۷-۲-۴- واکنش‌های افزایشی حلقوی ..... ۱۷
- ۱۷-۲-۵- واکنش‌های فتوشیمیایی ۴،۱- دی هیدروپیریدین‌ها ..... ۱۷
- ۱۸-۲-۶- اکسیداسیون ۴،۱- دی هیدروپیریدین‌ها ..... ۱۸
- ۱۸-۲-۷- واکنش‌های افزایشی نوکلئوفیلی ..... ۱۸
- ۱۸-۲-۸- افزایش الکتروفیلی به حلقه دی هیدروپیریدین ..... ۱۸
- ۱۹-۲-۹- شکافتگی ۴،۱- دی هیدروپیریدین توسط هیدرازین ..... ۱۹
- ۱۹-۲-۱۰- هیدرولیز شیمیایی ۴،۱- دی هیدروپیریدین ..... ۱۹
- ۲۰-۲-۱۱- احیاء حلقه ۴،۱- دی هیدروپیریدین ..... ۲۰
- ۲۰-۳-۱- پارا تولوئن سولفونیک اسید ..... ۲۰
- ۲۰-۳-۱- مثال‌هایی از کاربرد پارا تولوئن سولفونیک اسید ..... ۲۰
- ۲۲-۴-۱- پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات ..... ۲۲
- ۲۳-۴-۱- مثال‌هایی از کاربرد پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات ..... ۲۳

#### فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۴-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ..... ۲۴
- ۲۴-۱-۱-۲- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ..... ۲۴
- ۲۴-۱-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) ..... ۲۴
- ۲۴-۱-۳- دستگاه تعیین نقطه ذوب (m.p) ..... ۲۴
- ۲۴-۲- جداسازی و شناسایی ترکیبات ..... ۲۴
- ۲۴-۳- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده ..... ۲۴
- ۲۶-۲- تهیه تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده روی سیلیکاژل ..... ۲۶
- ۲۶-۵- آزمایش برای مشخص کردن میزان اسید تثبیت شده ..... ۲۶
- ۲۶-۶- سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدروپیریدین به کمک تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل در شرایط بدون حلال ..... ۲۶
- ۲۷-۶-۱- سنتز دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- فنیل-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات (۱۵) ..... ۲۷
- ۲۷-۶-۲- نتایج طیفی دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- متوکسی فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات (۱۶) ..... ۲۷
- ۲۷-۶-۳- نتایج طیفی دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- فوریل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی اون (۱۷) ..... ۲۷
- ۲۸-۶-۴- نتایج طیفی دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۳- نیترو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات (۱۸) ..... ۲۸
- ۲۸-۶-۵- نتایج طیفی دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۱- فنیل اتیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات (۱۹) ..... ۲۸

۲-۶-۶- نتایج طیفی دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- برومو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۲۸.....
۲-۶-۷- نتایج طیفی دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴،۲-دی کلرو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳--	۲۹.....
۲-۷- تهیه پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات.....	۲۹.....
۲-۸- سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدرو پیریدین با استفاده از پارا تولوئن سولفونیک اسید .....	۲۹.....
۲-۸-۱- روش عمومی سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدروپیریدین با استفاده از کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید.....	۳۰.....
۲-۸-۱-۱- سنتز دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- نیترو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۰.....
۲-۸-۱-۲- نتایج طیفی دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۳- نیترو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۰.....
۲-۸-۱-۳- نتایج طیفی دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- کلرو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۰.....
۲-۸-۱-۴- نتایج طیفی دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- کلرو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۱.....
۲-۸-۱-۵- نتایج طیفی دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- برومو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۱.....
۲-۸-۱-۶- نتایج طیفی دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- تیو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۱.....
۲-۸-۱-۷- نتایج طیفی دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- ایزوبوتیل-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی	۳۲.....
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	
۳-۱- مقدمه .....	۳۳.....
۳-۲- سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدروپیریدین ها .....	۳۳.....
۳-۳- سنتز مشتقات دی هیدروپیریدین با استفاده از تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل .....	۳۴.....
۳-۳-۱- بهینه سازی نسبت اسید به سیلیکاژل .....	۳۴.....
۳-۳-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیزور .....	۳۵.....
۳-۳-۳- اثر دما .....	۳۵.....
۳-۴- بررسی سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدرو پیریدین در حضور کاتالیزور تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده روی سیلیکاژل .....	۳۵.....
۳-۵- بازیابی و استفاده مجدد از تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده روی سیلیکاژل در سنتز ۴،۱- دی هیدروپیریدین .....	۳۸.....
۳-۶- سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین ها در حضور تنگستو سیلیسیک اسید .....	۳۹.....



- ۷-۳ سنتز مشتقات دی هیدرو پیریدین با استفاده از کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید..... ۴۰
- ۱-۷-۳- بهینه‌سازی مقدار پارا تولوئن سولفونیک اسید ..... ۴۰
- ۲-۷-۳- بهینه‌سازی دما..... ۴۱
- ۳-۷-۳- بهینه‌سازی مقدار پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات ..... ۴۱
- ۸-۳- نتایج سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین در حضور کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید ..... ۴۱
- ۹-۳- سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدرو پیریدین توسط P-TSA در حضور حلال اتانول با آمونیاک ..... ۴۴
- ۱۰-۳- سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدرو پیریدین در شرایط بدون کاتالیزور ..... ۴۵
- ۱۱-۳- مقایسه سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین در حضور کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید و پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات ..... ۴۶
- ۱۲-۳- بررسی مکانیسم واکنش‌های انجام شده در حضور تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکازل ( $TSA-SiO_2$ ) و پارا تولوئن سولفونیک اسید (P-TSA) ..... ۴۷
- ۱۳-۳- بررسی طیف‌های مربوط به ۴،۱- دی هیدرو پیریدین‌ها ..... ۴۸
- ۱-۱۳-۳- بررسی واکنش تهیه دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۱- فنیل اتیل)- ۴،۱- دی هیدرو پیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۲۶) ..... ۴۸
- ۲-۱۳-۳- بررسی واکنش تهیه دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- برمو فنیل)- ۴،۱- دی هیدرو پیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۳۰) ..... ۴۹
- ۳-۱۳-۳- بررسی واکنش تهیه دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- فوریل)- ۴،۱- دی هیدرو پیریدین-۵،۳- دی اون(۲۴) ..... ۴۹
- ۴-۱۳-۳- بررسی واکنش تهیه دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۳- نیترو فنیل)- ۴،۱- دی هیدرو پیریدین-۵،۳- دی اون(۲۸) ..... ۵۰
- ۱۴-۳- مزایای روش استفاده شده برای تهیه ۴،۱- دی هیدروپیریدین‌ها ..... ۵۰
- ۱۵-۳- نتیجه گیری ..... ۵۰
- منابع ..... ۵۲

## فهرست جداول

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۳ : نتایج بهینه‌سازی تنگستو سیلیسیک اسید به سیلیکاژل	۳۴.....
جدول ۲-۳: نتایج بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور $H_4SiW_{12}O_{40}-SiO_2$	۳۵.....
جدول ۳-۳: نتایج سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدروپیریدین در حضور تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل با روش بدون حلال در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد	۳۶.....
جدول ۴-۳- بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از $H_4SiW_{12}O_{40}-SiO_2$ در سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین در ۲۵ درجه سانتی‌گراد	۳۸.....
جدول ۵-۳- سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین‌ها در حضور تنگستو سیلیسیک اسید	۳۹.....
جدول ۶-۳- نتایج بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید	۴۰.....
جدول ۷-۳: بهینه‌سازی دما	۴۱.....
جدول ۸-۳- نتایج بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات	۴۱.....
جدول ۹-۳- سنتز مشتقات ۴،۱- دی هیدروپیریدین در حضور کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید با روش بدون حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد	۴۲.....
جدول ۱۰-۳- سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین‌ها در شرایط حلال و بدون حلال در حضور P-TSA	۴۵.....
جدول ۱۱-۳- سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین‌ها در شرایط بدون کاتالیزور و بدون حلال	۴۶.....
جدول ۱۲-۳- سنتز ۴،۱- دی هیدرو پیریدین‌ها توسط (P-TSA, PPTS)	۴۷.....

## فهرست پیوست

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۳-۱- مقایسه طیف مادون قرمز سیلیکاژل، تنگستو سیلیسیک اسید، و تنگستو سیلیسیک اسید تثبیت- شده روی سیلیکاژل .....	۵۹.....
شکل ۳-۲- طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۱- فنیل اتیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۱۹) .....	۶۰.....
شکل ۳-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۱- فنیل اتیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۱۹) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۶۱.....
شکل ۳-۴- طیف بازشده $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۱- فنیل اتیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۱۹) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۶۲.....
شکل ۳-۵- طیف بازشده $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی اتیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۱- فنیل اتیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۱۹) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۶۳.....
شکل ۳-۶- طیف مادون قرمز ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- برموفنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۲۵) .....	۶۴.....
شکل ۳-۷- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- برموفنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۲۵) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۶۵.....
شکل ۳-۸- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۴- برموفنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی کربوکسیلات(۲۵) (حلال $\text{CDCl}_3$ و $\text{D}_2\text{O}$ ) .....	۶۶.....
شکل ۳-۹- طیف مادون قرمز ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- فوریل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین- ۵،۳- دی اون(۱۷) .....	۶۷.....
شکل ۳-۱۰- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- فوریل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین- ۵،۳- دی اون(۱۷) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۶۸.....
شکل ۳-۱۱- طیف بازشده $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۲- فوریل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی اون(۱۷) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۶۹.....
شکل ۳-۱۲- طیف مادون قرمز ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۳- نیترو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی اون(۲۳) .....	۷۰.....
شکل ۳-۱۳- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب دی متیل-۶،۲- دی متیل-۴- (۳- نیترو فنیل)-۴،۱- دی هیدروپیریدین-۵،۳- دی اون(۲۳) (حلال $\text{CDCl}_3$ ) .....	۷۱.....

- شکل ۳-۱۴ طیف بازشده ( $^1\text{HNMR}$ ) ترکیب دی متیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۳-نیترو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی اون (۲۳) (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) ..... ۷۲
- شکل ۳-۱۵ طیف بازشده ( $^1\text{HNMR}$ ) ترکیب دی متیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۳-نیترو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی اون (۲۳) (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) ..... ۷۳
- شکل ۳-۱۶ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۲-نیترو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۷۴
- شکل ۳-۱۷ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۷۵
- شکل ۳-۱۸ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۴-متوکسی فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۷۶
- شکل ۳-۱۹ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۴-کلرو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۰ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۲-متوکسی فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۷۸
- شکل ۳-۲۱ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۳-نیترو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۲ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۴-برومو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۳ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۲-تیو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۸۱
- شکل ۳-۲۴ طیف مادون قرمز ترکیب دی اتیل-۶،۲-دی متیل-۴-(متیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۸۲
- شکل ۳-۲۵ طیف مادون قرمز ترکیب دی متیل-۶،۲-دی متیل-۴-ایزوبوتیل-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۸۳
- شکل ۳-۲۶ طیف مادون قرمز ترکیب دی متیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۴،۲-دی کلرو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۸۴
- شکل ۳-۲۷ طیف مادون قرمز ترکیب دی متیل-۶،۲-دی متیل-۴-(۳-نیترو فنیل)-۴،۱-دی هیدروپیریدین-۵،۳-دی کربوکسیلات ..... ۸۵

فهرست نگاره‌ها

صفحه	عنوان
۴	نگاره ۱-۱
۵	نگاره ۲-۱
۵	نگاره ۳-۱
۵	نگاره ۴-۱
۶	نگاره ۵-۱
۶	نگاره ۶-۱
۶	نگاره ۷-۱
۷	نگاره ۸-۱
۷	نگاره ۹-۱
۷	نگاره ۱۰-۱
۸	نگاره ۱۱-۱
۱۱	نگاره ۱۲-۱
۱۱	نگاره ۱۳-۱
۱۲	نگاره ۱۴-۱
۱۲	نگاره ۱۵-۱
۱۲	نگاره ۱۶-۱
۱۳	نگاره ۱۷-۱
۱۴	نگاره ۱۸-۱
۱۴	نگاره ۱۹-۱
۱۵	نگاره ۲۰-۱
۱۵	شکل ۲۱-۱
۱۶	نگاره ۲۲-۱
۱۶	نگاره ۲۳-۱

۱۷.....	نگاره ۱-۲۴.....
۱۷.....	نگاره ۱-۲۵.....
۱۸.....	نگاره ۱-۲۶.....
۱۹.....	نگاره ۱-۲۷.....
۱۹.....	نگاره ۱-۲۸.....
۲۰.....	نگاره ۱-۲۹.....
۲۰.....	نگاره ۱-۳۰.....
۲۱.....	نگاره ۱-۳۱.....
۲۱.....	نگاره ۱-۳۲.....
۲۱.....	نگاره ۱-۳۳.....
۲۱.....	نگاره ۱-۳۴.....
۲۲.....	نگاره ۱-۳۵.....
۲۲.....	نگاره ۱-۳۶.....
۲۲.....	نگاره ۱-۳۷.....
۲۲.....	نگاره ۱-۳۸.....
۲۳.....	نگاره ۱-۳۹.....
۲۳.....	نگاره ۱-۴۰.....
۲۳.....	نگاره ۱-۴۱.....
۲۴.....	نگاره ۱-۴۲.....
۲۹.....	نگاره ۲-۱.....
۳۴.....	نگاره ۳-۱.....
۳۶.....	نگاره ۳-۲.....
۴۰.....	نگاره ۳-۳.....
۴۲.....	نگاره ۳-۴.....
۴۶.....	نگاره ۳-۵.....
۴۸.....	نگاره ۳-۶.....

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- فن آوری شیمی سبز و مهندسی سبز

شیمی سبز<sup>۱</sup> و مهندسی سبز<sup>۲</sup> نیازمند آن هستند که از لحاظ چرخه حیات مطالعه شوند. شیمی سبز و مهندسی سبز می‌توانند مراحل چند گانه چرخه حیات یک محصول یا فرایند را تحت تاثیر قرار دهند. تجزیه و تحلیل فن آوری‌های شیمی سبز و مهندسی سبز با اندازه گیری‌های کمی و کیفی، می‌توانند منافع اقتصادی را تعیین و شناسایی کنند.

#### ۱-۱-۱- شیمی سبز

ما در جامعه‌ای زندگی می‌کنیم که بر پایه مواد می‌باشد. ما تقریباً برای هر جنبه از زندگی وابسته به محصولات شیمیایی هستیم. روند مداومی از داروهای جدید مورد نیاز است تا بیماری‌های تهدید کننده زندگی را معالجه کند یا باعث توسعه کیفیت زندگی شود. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی موجود، در جهت تولید موادی است که اثرات زیانباری برای محیط و سلامتی انسان دارند.

شیمی سبز فلسفه‌ای است که از دیدگاه اقتصادی در مفاهیم مربوط به سم‌شناسی و محیط زیست در مرحله آغازین طراحی محصول، بر اساس بهترین روش جلوگیری از آلودگی استوار است. بهتر است فرایندهایی صورت گیرد که در آن از مواد خطرناک به میزان حداقل استفاده شود. حلال‌هایی که به کار برده می‌شوند می‌توانند جرم اصلی سیستم واکنش را تشکیل دهند. انرژی که برای گرما دادن، خنک کردن یا مخلوط کردن واکنش به کار برده می‌شود، می‌تواند بیشترین هزینه از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی به حساب آید. همچنین مهم است که محصولات را با استفاده از کروماتوگرافی، تقطیر، یا فرایندهای دیگری که شدیداً به انرژی نیاز دارند، جدا و خالص کنیم که می‌توانند فشار اقتصادی شدیدی داشته و شدیداً بر هزینه باشند [۱].

---

۱. Green Chemistry

۲. Green Engineering

## ۱-۲-۱- ارتباط چرخه حیات<sup>۱</sup> با شیمی سبز

در حال حاضر ارزیابی چرخه حیات بر اساس ارزیابی واکنش شیمیایی، از نقطه نظر زیست محیطی می‌باشد. فایده این روش، به عنوان یک ابزار زیست محیطی است که در ارتباط با شیمی سبز به کار می‌رود. شیمی سبز در موارد زیر متمرکز می‌شود که شامل: طراحی فرایند، افزایش دادن مقدار واکنش گری که منجر به تشکیل محصول می‌شود، کاهش مقدار از دست رفتن محصولات [۲]، استفاده از مواد کمکی سودمند برای محیط زیست (حلال، کاتالیزور و غیره)، صرفه‌جویی انرژی با استفاده از سیستم‌های پربازده انرژی و طراحی فرایندهای مناسب که مصرف انرژی را حداقل نماید. با توجه به محدوده شیمی سبز واضح است که توجه و نظر باید بر روی همه مراحل چرخه حیات واکنش شیمیایی متمرکز شود.

اخیراً تلاش‌ها در بررسی شیمی سبز بر روی ارزیابی منافع زیستی یک واکنش کاملاً پاک (از نظر محیط زیست) متمرکز می‌باشد [۳]. در این روش، ارزیابی چرخه حیات که جهت ارزیابی مزاحمت‌ها برای محیط زیست به کار می‌رود، با چرخه کامل حیات یک محصول، فرایند یا فعالیت ارتباط دارد [۴]. تعداد روبه‌رشدی از کاتالیزورهای ناهمگن، برای کنترل آلودگی محیط زیست وجود دارد. هر چند فرایندهای کاتالیز شده به طور وسیع در فرایندهای پتروشیمی در مقیاس بزرگ، اکثر فرایندهای جالب و فرایندهای تولید مواد شیمیایی داروئی به کاربرده می‌شوند، این روندها بر معرفی‌ها و کاتالیزورهای همگن تکیه دارند. بسیاری از این فرایندها حدود ۱۰۰ سال قبل توسعه پیدا کرده‌اند و به طور ساده برای به حداکثر رساندن بازده محصولات گسترش یافته‌اند، که در طی آنها اثرات زیست محیطی مواد زائد معدنی و محصولات جانبی سمی که در طول واکنش تشکیل می‌شوند، نادیده گرفته شده‌اند. بیشترین مواد زائد در حین مرحله جداسازی تولید می‌شوند [۵، ۶]. با افزایش مواد زائد، هزینه‌های مصرف شده جهت هزینه‌های محیط زیست و هزینه‌های اجتماعی یک اجتماع در حال رشد، افزایش می‌یابند [۷، ۸]. کاربرد مؤثر کاتالیزور و معرفی‌های جامدی که در فازی جدا از ترکیبات آلی قرار می‌گیرند، می‌توانند برای رسیدن به این اهداف مناسب باشند. جداسازی محصول ساده می‌شود و واکنش‌ها اغلب تحت شرایط ملایم‌تر ادامه می‌یابند و گزینش‌پذیری بالاتری می‌دهند. کارائی و تولید کمترین میزان از واکنش، بهبود یافته و فرایند ساده می‌گردد. نیمه عمر مواد خام با ارزشی که در تولید کاتالیزور به کار برده می‌شوند افزایش یافته، و حجم مواد زائد به طور عمده کاهش می‌یابد. کاتالیزورهای نشانده شده بر روی پلیمر به طور وسیع در تحقیق و در فرایندهای شیمیایی به کار برده می‌شوند. اما کاربردشان به علت واکنش‌پذیری پلیمر آلی (گرمایی یا شیمیایی) محدود می‌شود [۹]. ژئولیت‌ها پایداری حرارتی و شیمیایی زیادی دارند و به طور اجتناب‌ناپذیری در شیمی فاز بخار موفق بوده‌اند [۱۰].

<sup>۱</sup>.Life cycle



### ۱-۱-۳- اهمیت اسیدهای جامد تثبیت شده در شیمی سبز

با توجه به آلودگی بسیاری که طی سال‌ها از منابع مختلف وارد محیط زیست شده است، امروزه تلاش برای حفظ محیط زیست در محافل علمی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. این مسئله توجه بسیاری از شیمیدانان را طی سال‌های اخیر به خود معطوف داشته است، به طوری که تهیه و استفاده از مواد قابل بازیافت یکی از زمینه‌های مهم شیمی به شمار می‌آید. کاتالیزورهای ناهمگن دسته‌ای از کاتالیزورها هستند که به دلایل ذکر شده در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱]. اغلب این کاتالیزورها قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارند و از آنجایی که یک محیط همگن با مخلوط واکنش ایجاد نمی‌کنند معمولاً با صاف کردن به سادگی قابل جداسازی هستند. بدین ترتیب علاوه بر فوائد زیست محیطی از لحاظ اقتصادی و شیمیایی نیز مقرون به صرفه‌اند. از این‌گونه کاتالیزورها می‌توان سیلیکا سولفوریک اسید و هتروپولی اسیدهای تثبیت شده بر روی یک بستر جامد آلی یا معدنی را نام برد.

### ۱-۱-۳-۱- مروری بر کاربرد هتروپولی اسیدها در سنتزهای آلی

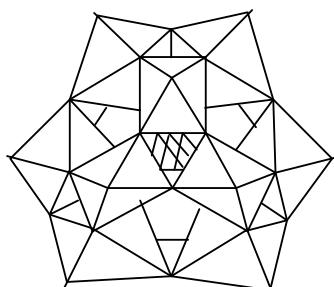
هتروپولی اسیدها<sup>۱</sup> (HPA) دسته‌ای از پلی‌اکسومتالات‌ها<sup>۲</sup> (POM) هستند که به طور گسترده‌ای در صنعت و نیز در واکنش‌های شیمیایی بعنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۳-۱۲]. ساختار کگینی<sup>۳</sup> (شکل ۱-۱) هتروپولی اسیدها خواص فیزیکی منحصر به فردی را در این ترکیبات موجب می‌شود. هتروپولی اسیدها به دلیل چند عاملی بودن، خصلت اسیدی نسبتاً بالا، پایداری حرارتی بسیار خوب (۳۵۰-۴۶۵ درجه سانتی‌گراد) و حلالیت بالا در حلال‌های قطبی و فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. فعالیت کاتالیزوری و خصلت اسیدی این ترکیبات از برخی جامدهای اسیدی مثل رزین‌های تعویض یونی شده، زئولیت‌ها،  $Al_2O_3/SiO_2$  و  $H_3PO_4/SiO_2$  نیز بیشتر است [۲۴ و ۱۶].

از سوی دیگر اغلب این ترکیبات قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارند و لذا از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی نیز بسیار حائز اهمیت‌اند به طوری که فواید زیست‌محیطی این ترکیبات بعنوان کاتالیزور در یک مقاله مروری مورد بررسی قرار گرفته است [۲۶].

1. Polyhetro Acid

۲. Polyoxometalates

۳. Keggin-Type

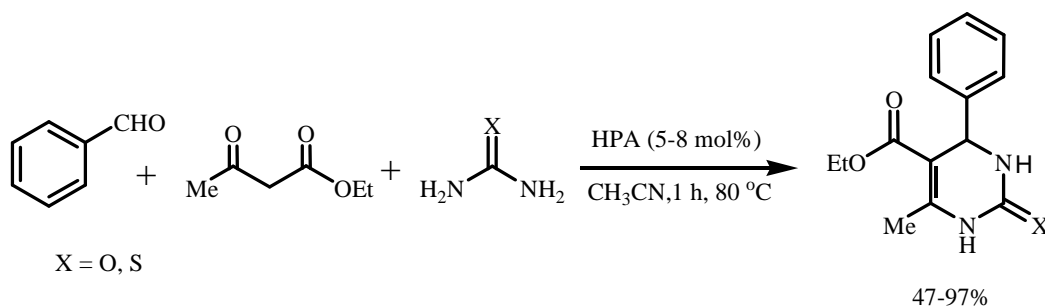


شکل ۱-۱

تعداد کمی از هتروپولی اسیدها از لحاظ تجاری در دسترس اند که از این میان تنگستوفسفریک اسید مهمترین بوده، بیشترین فعالیت و کاربرد کاتالیزوری را در واکنش‌های شیمی آلی دارد [۲۱-۱۶]. سطح فعال هتروپولی اسیدها بین ۱ تا ۱۰ مترمربع بر گرم گزارش شده است [۲۷]. نشان دادن این ترکیبات بر روی یک بستر جامد آلی یا معدنی برای افزایش سطح کاتالیزوی آن‌ها، سبب پیدایش دسته جدیدی از کاتالیزورها با کاربرد و کارایی بیشتر می‌گردد. تاکنون مقالات زیادی در زمینه تهیه هتروپولی اسیدهای تثبیت شده بر روی نگهدارنده‌های پلیمری، کربنی، سیلیکات‌ها، آلومینا و انواع خاک‌های طبیعی و کاربرد آن‌ها در واکنش‌های شیمی آلی ارائه شده است [۳۵-۲۷]. کاتالیزورهای ناهمگن ایجاد شده علاوه بر دارا بودن مزایای کاتالیزوری هتروپولی اسیدها، در آب و حلال‌های آلی معمولی غیر محلول بوده، به سادگی از مخلوط واکنش جداسازی می‌شوند.

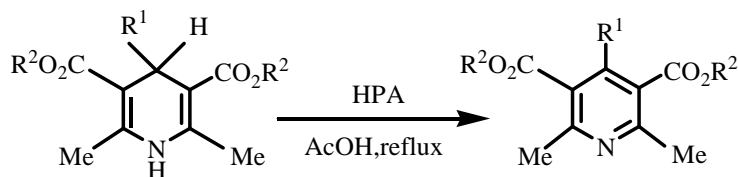
### ۱-۱-۳-۲- مثال‌هایی از کاربرد کاتالیزوری هتروپولی اسیدها

دی‌هیدروپیریمیدینون و دی‌هیدروپیریمیدین تیون‌ها را می‌توان در حضور هتروپولی اسیدها تهیه کرد [۱۶]. واکنش آلدئید با  $\beta$ -دی‌کربونیل و اوره یا تیواوره در حلال استونیتریل در حضور ۵-۸ مول درصد انجام شده است. ۴،۳-دی‌هیدروپیریمیدین-۲(۱-ا)ون‌ها و تیون‌ها با بازده ۴۷ تا ۹۷ درصد بدست آمده‌اند (شمای ۱-۱).



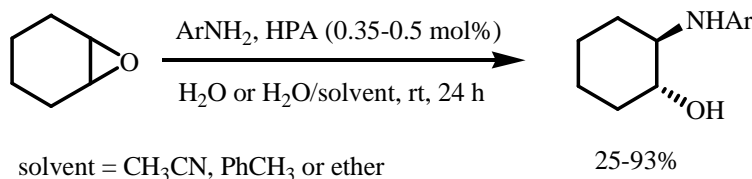
شمای ۱-۱

هتروپولی اسیدهایی مانند  $H_5PMO_{10}V_2O_{40}$ ،  $H_4PMO_{11}VO_{40}$ ،  $H_6P_2W_{18}O_6$ ،  $H_3PW_{12}O_{40}$  برای اکسایش ۴،۱-دی‌هیدروپیریمیدین‌ها به کار برده شده است (شمای ۲-۱) [۳۶].



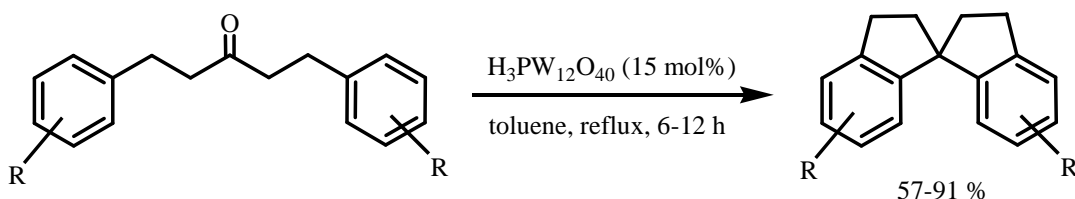
شمای ۲-۱

هتروپولی اسیدها حلقه‌گشایی سیلکوهگزن‌اکسیدها بوسیله آمین‌های غیرفعال آلیفاتیک را نیز کاتالیز می‌کنند [۱۸]. تنگستوفسفریک اسید یا مولیبداتوفسفریک اسید<sup>۱</sup> در محیط آبی به کار برده شده است (شمای ۳-۱).



شمای ۳-۱

تراکم حلقوی ۱، ۵-دی‌آریل-۳-پنتانون‌ها به وسیله هتروپولی اسیدهای H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>، H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> و H<sub>3</sub>PSi<sub>12</sub>O<sub>40</sub> مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت تنگستوفسفریک اسید بعنوان کاتالیزور مؤثرتر انتخاب شده است [۲۰]. ۱، ۵-دی‌آریل-۳-پنتانون‌ها در حضور ۱۵ درصد مولی از کاتالیزور در یک سیستم رفلاکس مجهز به جداکننده آب، اسپروبی‌ایندان‌ها را بوجود آورده‌اند (شمای ۴-۱).



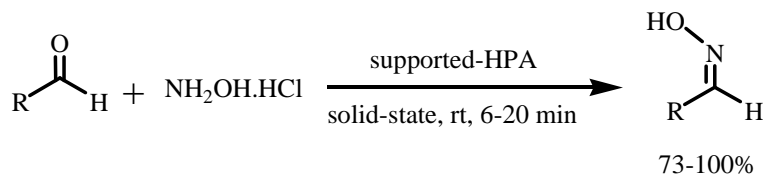
شمای ۴-۱

کارایی هتروپولی اسیدهای H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> و H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ثابت شده بر روی نگهدارنده‌های آلی و معدنی (ZrO<sub>2</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، SiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub>)، خاک طبیعی KSF، کربن فعال شده و پلی (۴- استیریل متیل) پیریدینیوم کلرید<sup>۲</sup> در واکنش اکسیداسیون کردن آلدئیدها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۳]. واکنش آلدئیدها با هیدروکسیل آمین‌هیدروکلرید در حضور مقادیر کاتالیزوری از کاتالیزورهای ناهمگن نامبرده با موفقیت انجام شده و تنها ایزومر Z-آلدوکسیم بدست آمده است (شمای ۵-۱).

<sup>۱</sup> Molibdatophosphoric Acid

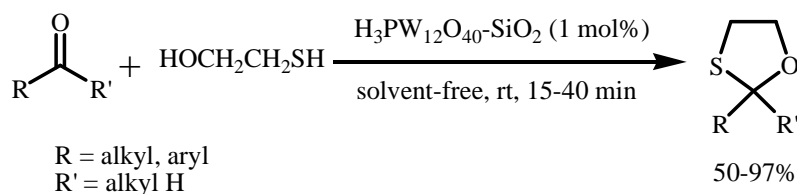
<sup>۲</sup> Poly(4-(styrylmethyl)pyridinium Chloride)

لازم به ذکر است که کاتالیزورهای مذکور به طور گزینشی آلدئیدها را در حضور کتون‌ها به اکسیم مربوط تبدیل می‌کنند. کاتالیزورهای ذکر شده ۳-۷ بار با صاف کردن از مخلوط واکنش بازیافت شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج حاکی از اینست که فعالیت کاتالیزوری آنها کاهشی نداشته است.



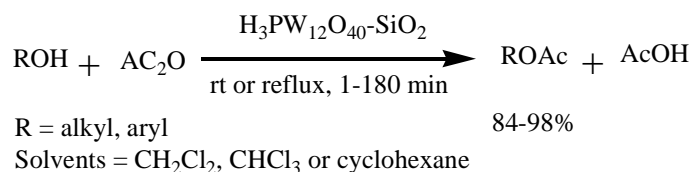
#### شمای ۱-۵

همچنین تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل، در تبدیل گروه‌های کربونیل به ۳،۱-اکساتیولان‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۳۴]. واکنش ترکیبات کربونیل‌دار با ۳ برابر مولی ۲-مرکاپتواتانول در حضور ۱ مول درصد کاتالیزور در دمای محیط انجام شده است (شمای ۱-۶). کاتالیزور چهار بار مورد بازیابی و استفاده مجدد قرار گرفته بدون اینکه فعالیت کاتالیزوری آن کاهش یابد.



#### شمای ۱-۶

تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل، همچنین واکنش استیل‌دار کردن را کاتالیز می‌کند [۳۵]. واکنش الکل‌ها و فنول‌ها با ۲ برابر مولی انیدریداستیک در حضور HPA-SiO<sub>2</sub> در دمای محیط یا تحت شرایط رفلکس به خوبی انجام شده و الکیل و آریل‌استات‌ها با بازده ۸۴ تا ۹۸ درصد جداسازی شده‌اند (شمای ۱-۷).



#### شمای ۱-۷

تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل، کاتالیزوری مفید برای سنتز بنزودی آژین‌ها بوده است. واکنش اورتو فنیلن دی آمین با انواع کتون‌ها، تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط انجام گرفته است و این واکنش از بازده بالایی برخوردار بوده است (شمای ۱-۸) [۳۷].