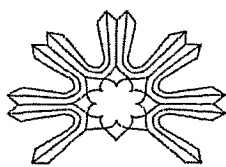


صلى الله عليه وسلم



دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

گروه شیمی کاربردی

عنوان:

سنتز مشتقات جدید ایندول -۲،۳- دیون (ایساتین) تحت امواج ریزموج یا در

غیاب آن

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین ایمانزاده

استاد مشاور:

دکتر محمدرضا زمانلو

توسط:

توران اقالیزاده پیراقوم

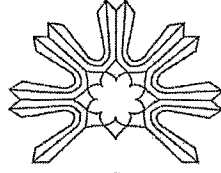
دانشگاه محقق اردبیلی

دی-۱۳۸۷

۱۱۲۱۴۴

کتابخانه دانشگاه محقق اردبیلی

۱۳۸۸ / ۲ / ۱۵



دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

عنوان

سنتز مشتقات جدید ایندول -۳،۲- دیون (ایساتین) تحت امواج ریزموج یا در غیاب آن

توسط:

توران اقا علیزاده پیراقوم

پایانامه برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

از

دانشگاه محقق اردبیلی

اردبیل - ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایانامه با درجه

استادیار

دکتر غلامحسین ایمانزاده (استاد راهنما و رئیس کمیته)

استادیار

دکتر یعقوب منصوری (داور داخلی)

استادیار

دکتر علیرضا بنائی (داور خارجی)

استادیار

دکتر محمد رضا زمانلو (استاد مشاور)

دی-۱۳۸۷

تقدیم بہ پدر بزرگوار و مادر دلسوزم

ہمسرفداکارم

دختر عزیزم زہرا

## پاسکزاری

پس از شکر از حضرتش لازم می دانم تا از کلیه عزیزانی که مراد این پروژه یاری کردند نهایت شکر را داشته باشم.

از استاد راهنمای گران قدرم جناب آقای دکتر ایمانزاده که صبورانه هدایت و راهنمایی این پروژه را به عهده داشتند بی نهایت پاسکزارم.

از جناب آقای دکتر زمانلو مشاور پروژه و آقایان دکتر منصوری و دکتر بنانی داوران داخلی و خارجی که زحمت داوران این پروژه را به عهده داشتند نیز بسیار شکر می کنم.

از مسئولین محترم دانشگاه محقق اردبیلی که از نظر مالی و امکانات این پروژه را حمایت کردند بسیار شکر می کنم.

از تمامی دوستانم در دانشگاه محقق اردبیلی و کلیه عزیزانی که در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی بهم و همراه بنده بودند نیز شکر و قدردانی می نمایم.

از خانواده عزیزم که در این مدت همواره مشوقم بودند و به من دلگرمی دادند نهایت شکر را دارم.

نام خانوادگی دانشجو: اقالیزاده پیراقوم	نام: توران
عنوان پایان نامه: سنتز مشتقات جدید ایندول -۲، ۳- دیون (ایساتین) تحت امواج ریزموج یا در غیاب آن.	
استاد راهنما: دکتر غلامحسن ایمانزاده	
استاد مشاور: دکتر محمد رضا زمانلو	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: محقق اردبیلی	
دانشکده: علوم- گروه شیمی کاربردی تاریخ فارغ التحصیلی: ۸۷/۱۰/۳۰ تعداد صفحه: ۱۶۰	
کلید واژه: ریزموج، واکنش افزایش مایکل، استرهای $\beta, \alpha$ - غیراشباع، ایساتین	
چکیده:	
<p>با توجه به اهمیت و گسترش روز افزون استفاده از ریزموج برای سنتز ترکیبات آلی و همچنین اهمیت و نقش بیولوژیکی و دارویی ایساتین و مشتقاتش، در این کار تحقیقی مشتقات جدید ایساتین از واکنش آن با استرهای <math>\beta, \alpha</math>- غیراشباع با استفاده از امواج ریزموج یا در غیاب آن سنتز شده اند. برای بهینه کردن شرایط واکنش، نوع حلال، نوع باز و همچنین قدرت ریزموج مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که استفاده از DABCO بعنوان باز در مجاورت TBAB تحت تابش ریزموج با قدرت ۳۰۰W یا استفاده از شرایط گرمایی با دمای <math>100^{\circ}\text{C}</math> بهترین راندمان و کمترین زمان را بدست می دهد. در ادامه کار شیف باز آنیلینی ایساتین سنتز گردید و واکنش افزایش مایکلی این شیف باز با استرهای <math>\beta, \alpha</math>- غیراشباع در حضور DABCO و TBAB و قدرت ریزموج ۳۰۰ W یا دمای <math>100^{\circ}\text{C}</math> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این واکنش ها نیز از نظر بازده و زمان بسیار جالب می باشد. ساختار همه ترکیبات توسط طیفهای IR، <math>^1\text{H-NMR}</math>، <math>^{13}\text{C-NMR}</math> و Mass تأیید شدند.</p>	

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ شیمی سبز ..... ۱
- ۲-۱ استفاده از تابش ریز موج در شیمی آلی ..... ۲
- ۳-۱ منشاء اثرات تابش ریز موج ..... ۲
- ۴-۱ اثرات ویژه تابش ریز موج ..... ۳
- ۵-۱ انجام واکنشها تحت تابش ریزموج و شرایط بدون حلال ..... ۳
- ۶-۱ کاربرد ریز موج در سنتز ..... ۴
- ۷-۱ واکنشهای تحت تابش ریزموج در مجاورت آب ..... ۴
- ۱-۷-۱ واکنش حذف هافمن ..... ۴
- ۲-۷-۱ هیدرولیز ..... ۴
- ۳-۷-۱ اکسایش ..... ۵
- ۴-۷-۱ تشکیل پیوند C-C در آب ..... ۶
- ۵-۷-۱ تشکیل پیوند C-N در آب ..... ۶
- ۸-۱ واکنشهای آلی تحت تابش ریز موج در حلال آلی ..... ۷
- ۱-۸-۱ واکنش تشکیل پیوند C-C ..... ۷
- ۲-۸-۱ واکنش تشکیل پیوند C-N ..... ۸
- ۳-۸-۱ واکنش تشکیل پیوند C-O ..... ۹
- ۴-۸-۱ واکنش تشکیل پیوند C-S ..... ۱۰
- ۹-۱ واکنشهای تحت تابش ریزموج در غیاب حلال ..... ۱۱
- ۱-۹-۱ واکنش تشکیل پیوند C-C ..... ۱۱

- ۱-۹-۲ واکنش تشکیل پیوند C-N ..... ۱۴
- ۱-۹-۳ واکنشهای تشکیل پیوند C-O ..... ۱۶
- ۱-۹-۴ واکنش تشکیل پیوند C-S ..... ۱۹
- ۱-۹-۵ واکنش تشکیل پیوند C-P ..... ۲۰
- ۱-۱۰ واکنشهای افزایش مایکل ..... ۲۱
- ۱-۱۱ شیمی ایساتین (ایندول-۲،۳-دیون) ..... ۲۵
- ۱-۱۱-۱ واکنشهای ایساتین ..... ۲۶
- ۱-۱۱-۲ شیف بازهای ایساتین ..... ۳۰
- ۱-۳ هدف ..... ۳۴

#### فصل دوم: بخش عملی

- ۲-۱ اطلاعات کلی ..... ۳۵
- ۲-۲ روش عمومی برای سنتز استرهای  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع ..... ۳۶
- ۲-۳ روش کار عمومی برای واکنش افزایش مایکل ایساتین با استرهای  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع در غیاب حلال ..... ۳۶
- الف) شرایط ریزموج ..... ۳۶
- ب) شرایط گرمایی ..... ۳۶
- ۲-۴ روش کار برای سنتز شیف باز ایساتین ..... ۳۷
- ۲-۵ روش کار عمومی برای واکنش افزایش مایکل شیف باز ایساتین با استرهای  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع در غیاب حلال ..... ۳۷
- الف) شرایط ریزموج ..... ۳۷
- ب) شرایط گرمایی ..... ۳۷



## فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ تهیه استرهای  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع ..... ۴۹
- ۲-۳ واکنش ایساتین با استرهای  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع در غیاب حلال ..... ۵۲
- ۱-۲-۳ بررسی اثر بازهای مختلف بر واکنش ایساتین با  $n$ - بوتیل آکریلات در حضور TBAB تحت شرایط ریز موج (۳۰۰ W) و گرما (۱۰۰ °C) ..... ۵۳
- ۲-۲-۳ بررسی تاثیر قدرتهای مختلف ریزموج بر واکنش ایساتین با  $n$ - بوتیل آکریلات در حضور DABCO و TBAB ..... ۵۵
- ۳-۲-۳ بررسی اثر دماهای مختلف بر واکنش ایساتین با  $n$ - بوتیل آکریلات در حضور DABCO و TBAB ..... ۵۶
- ۴-۲-۳ بررسی اثر حلال بر واکنش افزایش مایکل ایساتین با  $n$ - بوتیل آکریلات در حضور DABCO در شرایط ریزموج (۳۰۰ W) و شرایط گرمایی (۱۰۰ °C) ..... ۵۷
- ۵-۲-۳ مکانیسم پیشنهاد شده ..... ۶۲
- الف) افزایش مایکل ..... ۶۲
- ب) واکنش بایلز- هیلمن ..... ۶۳
- ۶-۲-۳ بررسی برخی طیفهای محصولات واکنش ایساتین با استرهای  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع .. ۶۴
- ۳-۳ تهیه شیف بازهای ایساتین ..... ۶۵
- ۱-۳-۳ بررسی برخی طیفهای محصولات واکنش افزایش مایکل شیف باز ایساتین با استر های  $\beta, \alpha$ - غیر اشباع ..... ۶۸

## فهرست جداول و اشکال

صفحه	عنوان
<b>جداول</b>	
۵۰	جدول ۱-۳ واکنش آکریل کلراید با الکل‌های مختلف در حضور تری اتیل آمین به منظور تولید استرهای $\beta, \alpha$ - غیر اشباع دردمای ( $0^{\circ}\text{C}$ )
۵۳	جدول ۱-۲-۳ تاثیر بازهای مختلف بر واکنش ایساتین با $n$ - بوتیل آکریلات در حضور TBAB در شرایط ریزموج ( $300\text{W}$ ) و گرما ( $100^{\circ}\text{C}$ )
۵۶	جدول ۲-۲-۳ تاثیر قدرتهای مختلف ریز موج در بازده و زمان انجام واکنش ایساتین با $n$ - بوتیل آکریلات در حضور DABCO و TBAB در شرایط ریز موج
۵۶	جدول ۳-۲-۳ تاثیر دماهای مختلف بر بازده و زمان واکنش ایساتین با $n$ - بوتیل آکریلات در حضور DABCO و TBAB در شرایط گرمایی
۵۷	جدول ۴-۲-۳ تاثیر حلالهای مختلف بر واکنش ایساتین با $n$ - بوتیل آکریلات در حضور DABCO و در شرایط گرمایی و ریزموج ( $300\text{W}$ )
۵۹	جدول ۵-۲-۳ واکنش ایساتین با استرهای $\beta, \alpha$ - غیر اشباع در حضور DABCO و TBAB در شرایط گرمایی ( $100^{\circ}\text{C}$ ) و ریزموج ( $300\text{W}$ )
۶۳	جدول ۳-۳ واکنش افزایش مایکل ترکیب 11a با استرهای $\beta, \alpha$ - غیر اشباع در حضور DABCO و TBAB در شرایط گرمایی ( $100^{\circ}\text{C}$ ) و ریزموج ( $300\text{W}$ )

## اشکال

۷۱	شکل ۱: طیف IR (neat) ترکیب b
۷۲	شکل ۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب b

- شکل ۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب b ..... ۷۳
- شکل ۴: طیف MS ترکیب b ..... ۷۴
- شکل ۵: طیف IR (neat) ترکیب 1d و 1c ..... ۷۵
- شکل ۶: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 1d و 1c ..... ۷۶
- شکل ۷: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 1d و 1c ..... ۷۷
- شکل ۸: طیف MS ترکیب 1d و 1c ..... ۷۸
- شکل ۹: طیف IR (neat) ترکیب 2d و 2c ..... ۷۹
- شکل ۱۰: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 2d و 2c ..... ۸۰
- شکل ۱۱: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 2d و 2c ..... ۸۱
- شکل ۱۲: طیف MS ترکیب 2d و 2c ..... ۸۲
- شکل ۱۳: طیف IR (neat) ترکیب 3d و 3c ..... ۸۳
- شکل ۱۴: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 3d و 3c ..... ۸۴
- شکل ۱۵: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 3d و 3c ..... ۸۵
- شکل ۱۶: طیف MS ترکیب 3d و 3c ..... ۸۶
- شکل ۱۷: طیف IR (neat) ترکیب 4d و 4c ..... ۸۷
- شکل ۱۸: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 4d و 4c ..... ۸۸
- شکل ۱۹: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 4d و 4c ..... ۸۹
- شکل ۲۰: طیف MS ترکیب 4d و 4c ..... ۹۰
- شکل ۲۱: طیف IR (neat) ترکیب 5d و 5c ..... ۹۱
- شکل ۲۲: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 5d و 5c ..... ۹۲
- شکل ۲۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 5d و 5c ..... ۹۳
- شکل ۲۴: طیف MS ترکیب 5d و 5c ..... ۹۴
- شکل ۲۵: طیف IR (neat) ترکیب 6d و 6c ..... ۹۵
- شکل ۲۶: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 6d و 6c ..... ۹۶

- شکل ۲۷: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 6d و 6c ..... ۹۷
- شکل ۲۸: طیف MS ترکیب 6d و 6c ..... ۹۸
- شکل ۲۹: طیف IR (neat) ترکیب 7c ..... ۹۹
- شکل ۳۰: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 7c ..... ۱۰۰
- شکل ۳۱: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 7c ..... ۱۰۱
- شکل ۳۲: طیف MS ترکیب 7c ..... ۱۰۲
- شکل ۳۳: طیف IR (neat) ترکیب 7d و 8c ..... ۱۰۳
- شکل ۳۴: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 7d و 8c ..... ۱۰۴
- شکل ۳۵: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 7d و 8c ..... ۱۰۵
- شکل ۳۶: طیف MS ترکیب 7d و 8c ..... ۱۰۶
- شکل ۳۷: طیف IR (neat) ترکیب 9c ..... ۱۰۷
- شکل ۳۸: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 9c ..... ۱۰۸
- شکل ۳۹: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 9c ..... ۱۰۹
- شکل ۴۰: طیف MS ترکیب 9c ..... ۱۱۰
- شکل ۴۱: طیف IR (neat) ترکیب 1e ..... ۱۱۱
- شکل ۴۲: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 1e ..... ۱۱۲
- شکل ۴۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 1e ..... ۱۱۳
- شکل ۴۴: طیف MS ترکیب 1e ..... ۱۱۴
- شکل ۴۵: طیف IR (neat) ترکیب 2e ..... ۱۱۵
- شکل ۴۶: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 2e ..... ۱۱۶
- شکل ۴۷: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 2e ..... ۱۱۷
- شکل ۴۸: طیف MS ترکیب 2e ..... ۱۱۸
- شکل ۴۹: طیف IR (neat) ترکیب 3e ..... ۱۱۹
- شکل ۵۰: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 3e ..... ۱۲۰

- شکل ۵۱: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 3e ..... ۱۲۱
- شکل ۵۲: طیف MS ترکیب 3e ..... ۱۲۲
- شکل ۵۳: طیف IR (neat) ترکیب 4e ..... ۱۲۳
- شکل ۵۴: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 4e ..... ۱۲۴
- شکل ۵۵: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 4e ..... ۱۲۵
- شکل ۵۶: طیف MS ترکیب 4e ..... ۱۲۶
- شکل ۵۷: طیف IR (neat) ترکیب 5e ..... ۱۲۷
- شکل ۵۸: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 5e ..... ۱۲۸
- شکل ۵۹: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 5e ..... ۱۲۹
- شکل ۶۰: طیف MS ترکیب 5e ..... ۱۳۰
- شکل ۶۱: طیف IR (neat) ترکیب 6e ..... ۱۳۱
- شکل ۶۲: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 6e ..... ۱۳۲
- شکل ۶۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 6e ..... ۱۳۳
- شکل ۶۴: طیف MS ترکیب 6e ..... ۱۳۴
- شکل ۶۵: طیف IR (neat) ترکیب 7e ..... ۱۳۵
- شکل ۶۶: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 7e ..... ۱۳۶
- شکل ۶۷: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 7e ..... ۱۳۷
- شکل ۶۸: طیف MS ترکیب 7e ..... ۱۳۸
- شکل ۶۹: طیف IR (neat) ترکیب 8e ..... ۱۳۹
- شکل ۷۰: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 8e ..... ۱۴۰
- شکل ۷۱: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 8e ..... ۱۴۱
- شکل ۷۲: طیف MS ترکیب 8e ..... ۱۴۲
- شکل ۷۳: طیف IR (neat) ترکیب 9e ..... ۱۴۳
- شکل ۷۴: طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 9e ..... ۱۴۴

- ١٤٥..... ١٣C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) طيف تركيب 9e شكل ٧٥
- ١٤٦..... MS طيف تركيب 9e شكل ٧٦
- ١٤٧..... IR (neat) طيف تركيب 10e شكل ٧٧
- ١٤٨..... <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) طيف تركيب 10e شكل ٧٨
- ١٤٩..... <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) طيف تركيب 10e شكل ٧٩
- ١٥٠..... MS طيف تركيب 10e شكل ٨٠
- ١٥١..... مراجع

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ شیمی سبز<sup>۱</sup>

واژه شیمی، اغلب با کلماتی نظیر محصولات، صنعت، شغل، تجارت، پیشرفت و خطرات همراه است. صنایع شیمیایی برای افراد زیادی اشتغال ایجاد کرده اند. بنابراین در حیات اجتماعی و اقتصادی جوامع نقش کلیدی دارند. از سوی دیگر بسیاری از فرایندهایی که از مواد شیمیایی استفاده می کنند می توانند اثرهای زیان آوری روی محیط زیست یا سلامتی انسان داشته باشند. بنابراین حذف یا کاهش این خطرات تا یک سطح قابل قبول، مسئله ای بسیار مهم است. شیمی سبز یکی از جالب ترین ایده ها در جهت نیل به این هدف مهم می باشد (وارما، ۲۰۰۸).

با توجه به اینکه بسیاری از واکنشهای شیمیایی در حلال صورت می گیرد؛ نقش حلال در شیمی اساسی می باشد. با وجود اینکه حلالهای آلی بطور وسیعی هم در سنتز شیمیایی و هم در تکنیکهای استخراج مورد استفاده قرار گرفته اند و تا حد زیادی جایگزین آب شده اند، اما افزایش آگاهی از آثار زیان بخش حلالهای آلی بر سلامتی انسان و محیط زیست، توجه شیمیدانان را به جستجوی تکنولوژی های سبز برانگیخته است (تاناکا، ۲۰۰۳). یکی از مهمترین تکنیک ها به منظور انجام واکنشهای شیمیایی، شرایط بدون حلال است (تاناکا، ۲۰۰۳؛ لویی، ۲۰۰۴). واکنش های آلی بدون حلال تحت شرایط گرمایی

(تاناکا، ۲۰۰۳) یا تحت تابش ریزموج (لویی، ۲۰۰۴) بعنوان روش مهمی در سنتز ترکیبات آلی مورد استفاده قرار گرفته اند. روش انجام واکنش ها در غیاب حلال علاوه بر اینکه مطابق اصول شیمی سبز است، اغلب باعث کاهش زمان واکنش، افزایش بازده و سادگی روش می شود و همچنین ممکن است باعث افزایش ناحیه گزینی و فضا گزینی واکنش ها نیز شود (تاناکا، ۲۰۰۳؛ لویی، ۲۰۰۴).

### ۲-۱ استفاده از تابش ریزموج در شیمی آلی

امروزه استفاده از تابش ریزموج بعنوان یک منبع غیر معمول انرژی برای انجام واکنشهای سنتزی در شیمی آلی روز به روز در حال گسترش است، به گونه ای که این موضوع در مجلات جامع و کتاب های متعددی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است (لویی، ۲۰۰۴).

چندین مقاله درباره واکنشهای بدون حلال، واکنشهای حلقه زایی، شیمی هتروسیکل، کربوهیدراتها، فلورسن و شیمی نانوتیوپها، پلیمرها، سنتز رادیو ایزوتوپها، داروسازی و شیمی ترکیبی، کاتالیزورهای همگن و ناهمگن، شیمی سبز و اخیراً بیوشیمی که تحت تابش ریزموج انجام می شوند منتشر شده و در این مقالات به بررسی این واکنشها در حضور تابش ریزموج پرداخته اند (هوز و همکاران، ۲۰۰۸).

سنتزهای آلی که به کمک تابش ریزموج انجام می شوند دارای یک سری مزایایی می باشند که عبارتند از: سرعت تولید محصول تحت تابش ریزموج بالا بوده و مقدار محصول به دست آمده زیاد می باشد، شرایط واکنش ملایم و زمان واکنش کوتاه است و جدا سازی محصولات راحت تر است. حتی بعضی از واکنشها که با روشهای معمول گرمایی انجام نمی گیرند با استفاده از تابش ریزموج می توانند انجام شوند. کنترل شیمی گزینی، جهت گزینی، فضا گزینی و انانتیو گزینی که موضوع مهمی در سنتز می باشد به کمک تابش ریزموج تسهیل می شود (هوز و همکاران، ۲۰۰۸).

### ۳-۱ منشاء اثرات تابش ریزموج

افزایش سرعت واکنشهای شیمیایی به وسیله قرار گرفتن در معرض تابش ریزموج به خاطر بر همکنش ماده- موج می باشد. این بر همکنش منجر به ایجاد اثرات گرمایی و اثرات ویژه (که صرفاً گرمایی نیستند) می شود. روشن است که مشارکت این دو اثر مسئول اثرات مشاهده شده می باشد.

اثرات گرمایی (گرم شدن دی الکتریک) تابش ریزموج در نتیجه قطبش دو قطبها می باشد، که به خاطر بر همکنش دوقطبی- دوقطبی مولکولهای قطبی با میدان الکترومغناطیس ایجاد می گردد، که باعث



چرخش مولکولهای قطبی حول محور عمود بر ممان دوقطبی خود می شود و این چرخش تولید گرما می کند (لوپی، ۲۰۰۴).

تفاوت اصلی که بین گرم شدن تحت تابش ریزموج با گرم شدن کلاسیک وجود دارد این است که در شرایط تابش ریزموج عمل گرم شدن به صورت همگن و متمرکز می باشد، در صورتی که در گرم شدن کلاسیک (هدایت، همرفت، تابش دهی و غیره) عمل گرم کردن به وسیله مولکولهایی که از پیش گرم شده اند صورت می گیرد (آهلوالیا و همکاران، ۲۰۰۶).

در گستره فرکانس ریزموج قطبش بار- فضا (لوپی، ۲۰۰۴) می تواند اتفاق افتد و این موضوع در مورد فلزات و شبه فلزات که دارای الکترونهاي آزاد هستند اهمیت زیادی دارد. تابش ریزموج با تاثیر بر این الکترونها باعث افزایش دمای این مواد می شود. وقتی که واکنش در حلال انجام می شود، باید دقت کرد که از حلال قطبی استفاده شود (آهلوالیا و همکاران، ۲۰۰۶).

#### ۴-۱ اثرات ویژه تابش ریزموج

منشأ اثرات ویژه دو مورد می باشد، آنهایی که صرفاً گرمایی نیستند و دیگری اثر گرمایی ویژه که با امکان ترکیب شدن "hot-spots" ارتباط دارد. یک تئوری که سعی کرده افزایش سرعت واکنشها تحت تابش ریزموج را توضیح دهد، به وسیله میکاوک<sup>۱</sup> منتشر شده است (میکاوک، ۲۰۰۱). او اظهار کرد که افزایش سرعت واکنشهای شیمیایی، در نتیجه ردیف شدن و منظم شدن مولکولها و افزایش تعداد برخورد های موثر و کاهش تعداد برخوردهای غیر موثر می باشد.

#### ۵-۱ انجام واکنشها تحت تابش ریزموج و شرایط بدون حلال

نخستین روشی که در مقیاس آزمایشگاهی عملاً باعث پیشرفت واکنشها در شرایط بدون حلال (واکنشهای حالت جامد) شد، استفاده از تابش ریزموج بود (گوتیریز، ۱۹۸۹). با استفاده از این تکنیک امکان انجام واکنشهای شیمیایی بدون حلالهای سمی یا دیگر حلالها فراهم شده است که این مسئله مهمی در شیمی سبز است (کادیک، ۱۹۹۵).

از ریزموج در گستره متفاوت تبدیلات شیمیایی مفید مانند محافظت، محافظت زدایی، تراکم، واکنشهای نوآرایی، اکسایش، کاهش و سنتز ترکیبات هتروسیکل نگهدارنده کانی های معدنی (کادیک، ۱۹۹۵؛ وارما،

۱۹۹۹؛ وارما، ۲۰۰۲) تحت شرایط بدون حلال استفاده می شود؛ در گستره صنعتی نیز سنتز مواد اولیه مهم صنعتی همچون ایمیدها، ایمین ها، انونها، نیتروآلکانها، ترکیبات سولفور و هتروسیکلها در شرایط بدون حلال و تحت تابش ریز موج انجام می پذیرد (پریوکس، ۲۰۰۱).

### ۶-۱ کاربرد امواج ریزموج در سنتز

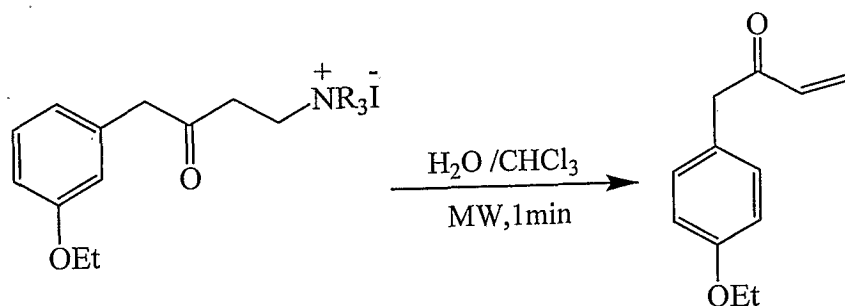
واکنشهای سنتزی که تحت شرایط تابش ریزموج انجام می شوند به سه دسته طبقه بندی می شوند.

- ۱- واکنشهایی که تحت تابش ریزموج در آب انجام می گیرند.
- ۲- واکنشهایی که تحت تابش ریزموج در حلالهای آلی انجام می شوند.
- ۳- واکنشهایی که تحت تابش ریزموج در غیاب حلال صورت می گیرند.

### ۷-۱ واکنشهای تحت تابش ریزموج در مجاورت آب

#### ۱-۷-۱ واکنش حذف هافمن!

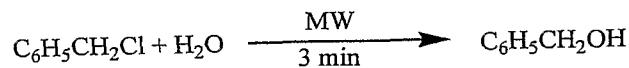
در روش کلاسیک برای انجام واکنش حذف هافمن باید نمکهای آمونیوم نوع چهار در دمای بالا حرارت داده شوند و محصول بدست آمده در این روش کم می باشد. این واکنش تحت تابش ریزموج و در حضور آب بعنوان حلال، محصول بیشتری تولید می کند (شمای ۱-۱) (آهلوالیا و همکاران، ۲۰۰۶).



شمای ۱-۱

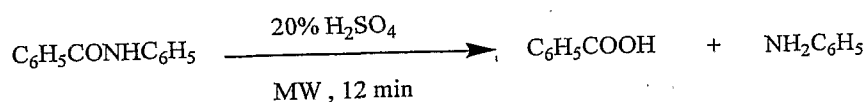
#### ۲-۷-۱ هیدرولیز:

هیدرولیز بنزیل کلراید در حضور آب تحت تابش ریزموج ۹۷٪ محصول بنزیل الکل را در مدت ۳ دقیقه بدست می دهد (شمای ۲-۱) (گدی، ۱۹۸۸).



شمای ۲-۱

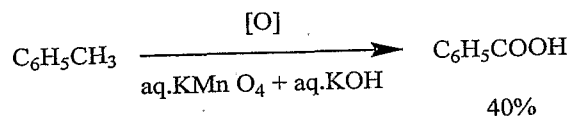
هیدرولیز اسیدی -N- فنیل بنزآمید در شرایط گرمایی در مدت زمان ۲۰-۱۸ ساعت انجام می گیرد، اما تحت شرایط تابش ریزموج واکنش در ۱۲ دقیقه کامل شده و ۷۴٪ بنزوئیک اسید تولید می شود (شمای ۳-۱) (وارما و همکاران، ۱۹۹۷).



شمای ۳-۱

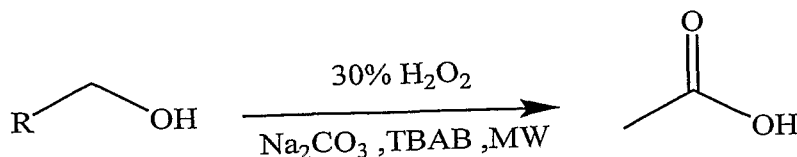
۳-۷-۱ اکسایش:

اکسایش تولوئن با  $\text{KMnO}_4$  تحت شرایط معمولی نیاز به رفلاکس به مدت ۱۰-۱۲ ساعت دارد. تحت تابش ریزموج این واکنش در طول ۵ دقیقه ۴۰٪ محصول تولید می کند (شمای ۴-۱) (گدی و همکاران، ۱۹۸۸).



شمای ۴-۱

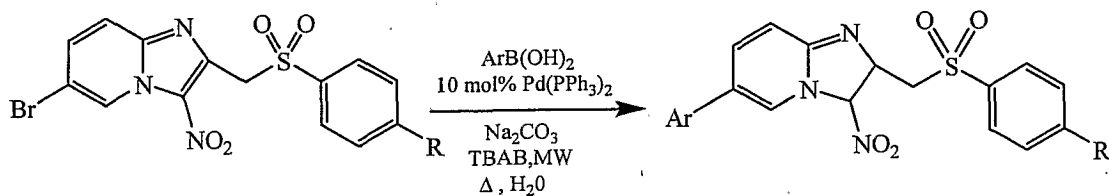
تعدادی از الکل های نوع اول می توانند با استفاده از سدیم تنگستنات بعنوان کاتالیزور در ۳۰ درصد هیدروژن پروکسید و آب به کربوکسیلیک اسید تبدیل شوند (شمای ۵-۱) (لویی و همکاران، ۱۹۹۶).



شمای ۵-۱

### ۴-۷-۱ تشکیل پیوند C-C در آب :

در یک روش ساده و سریع محصول ۶-آریل-۲-آریل سولفونیل متیل-۳-نیترو ایمیدازو (۱،۲-ا) پیریدین ها به وسیله واکنش سوزوکی<sup>۱</sup> تحت تابش ریزموج و بدون استفاده از هر گونه حلال آلی در آب و در حضور تترابوتیل آمونیوم برمید با درصد بالا تولید می شود (شمای ۱-۶) (کروزت و همکاران، ۲۰۰۶).



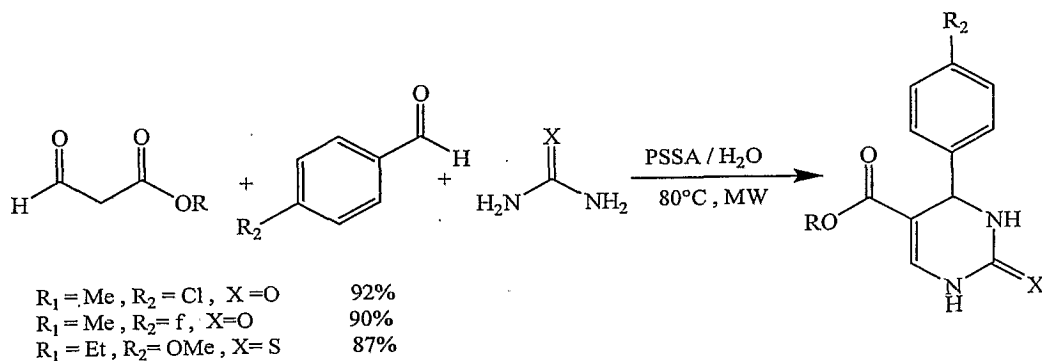
R = H, CH<sub>3</sub>

Ar = phenyl, 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

شمای ۱-۶

### ۵-۷-۱ تشکیل پیوند C-N در آب:

انجام واکنش بایجینلی<sup>۲</sup> در محیط آبی روشی مناسب برای تهیه ۳،۴-دی هیدرو پیریمیدین-۲(H)- انجام واکتس استخلاف دار می باشد. این واکنش در حضور پلی استیرن سولفونیک اسیدها (PSSA) بعنوان کاتالیزور و تحت تابش ریزموج در محیط آبی انجام می شود (شمای ۱-۷) (لیانگ و همکاران، ۲۰۰۷).



شمای ۱-۷

سنتز سیکلیک، بی سیکلیک و هتروسیکلیک هیدرازونها با استفاده از پلی استیرن سولفونیک اسیدها (PSSA) به عنوان کاتالیزور توسعه یافته است. واکنش زیر در آب و در غیاب هر گونه حلال آلی تحت تابش ریزموج انجام می شود (شمای ۱-۸) (پولشتوار و همکاران، ۲۰۰۷).

1 -Suzuki

2 -Biginelli