



دانشگاه بین المللی امام خمینی



IMAM KHOMENI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتر ترکیبات هتروسیکل جدید با استفاده از کیتیمین ها در مجاورت

نانو SiO_2

استاد راهنما:

دکتر محمد بیات

استاد مشاور:

دکتر عبدالعلی علیزاده

تهیه و تنظیم:

حمیده ناصح فرد

پاییز 1390

فصل اول

مقدمه و مروری بر واکنش‌های انجام شده به کمک
نانوذرات

فصل دوم

سنتز پیرولوپیریمیدین و مشتقات بیس اوراسیل

فصل سوم

سنتز مشتقات 3,1-دی اکسال با استفاده از
ایزوسیانیدها در مجاورت نانو SiO_2

فصل چهارم

وینیل دار کردن ترکیبات CH اسید و NH اسید



دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

معاونت آموزشی - مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم تأییدیه هیأت داوران جلسه‌ی دفاع از پایان‌نامه/ساله

بدین وسیله گواهی می‌شود جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد حمیده ناصح فرد، دانشجوی رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان سنتز ترکیبات هتروسیکل جدید با استفاده از کیتیمین‌ها در مجاورت نانو SiO_2 ، در تاریخ ۱۳۹۰/۰۷/۱۳ در دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) برگزار گردید و این پایان‌نامه با نمره و درجه مورد تأیید هیأت داوران قرار گرفت.

ردیف	سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه‌ی دانشگاهی	دانشگاه یا مؤسسه	امضاء
1	استاد راهنما	دکتر محمد بیات	استادیار	دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)	
2	استاد مشاور	دکتر عبدالعلی علیزاده	دانشیار	دانشگاه تربیت مدرس	
3	داور خارجی	دکتر حسین قاسم‌زاده	استادیار	دانشگاه آزاد اسلامی قزوین	
4	داور داخلی	دکتر حسین ایمانیه	دانشیار	دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)	
5	نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر پیمان دانشکار آراسته	استادیار	دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)	

تقدیم به

محبت بی انتهای مادر، که قلب مهربانش پناه من است.

زحمات بی پایان پدر، که بزرگترین آرزویش موفقیت و پیشرفت فرزندانش است.

تقدیم به سایبان زندگی، همسر عزیزم که همراه همیشگی زندگی ام است.

تقدیم به پسر عزیز و دوست داشتنی ام که تمام زندگی ام است.

قدردانی و سپاس

حمد و سپاس خداوندی راست که با قلم خلقت نقش هستی را بر پیشانی عالم رقم زد و بشر را به زیور علم و حکمت آراست. درود خدا بر پیامبر اعظم که متمم مکارم اخلاق است و معلم بشریت. خدای بزرگ را شاکرم که یاری‌ام کرد تا از دریای بیکران دانش، قطره‌ای هرچند کوچک بیاموزم.

در ابتدای سخن بر خود لازم می‌دارم که سپاس و قدردانی خود را نسبت به راهنمایی‌های ارزنده و محبت‌های بی‌دریغ استاد ارجمندم جناب آقای دکتر محمد بیات ابراز دارم که سال‌هاست از الطاف ایشان بهره‌مندم، استادی که نگرش مثبت ایشان چراغ‌امیدی در دل‌گاهی ناامید من بود.

از جناب آقای دکتر عبدالعلی علیزاده استاد مشاور این پروژه نهایت امتنان را دارم و از اینکه همواره بنده را از رهنمودهای خویش بهره‌مند ساختند کمال تشکر را دارم.

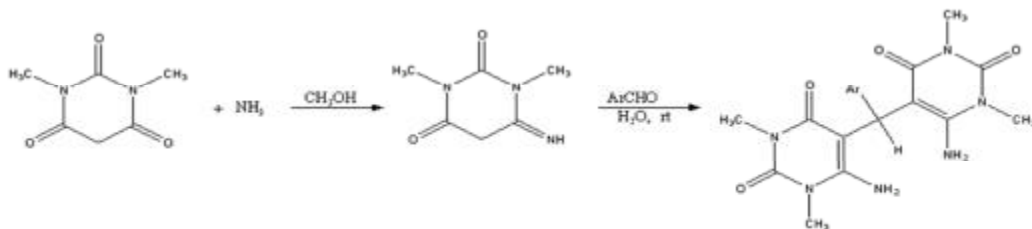
از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر ایمانیه، داور داخلی و جناب آقای دکتر قاسم زاده، داور خارجی این پروژه و نیز جناب آقای دکتر آراسته، نماینده تحصیلات تکمیلی که حضورشان در جلسه دفاع باعث دلگرمی من بود، نهایت قدردانی را دارم.

سپاس فراوان دارم از تمامی همراهانم در آزمایشگاه تحقیقاتی به خصوص دوستان عزیزم خانم شعبانی و خانم نصری و کارشناسان محترم آزمایشگاه سرکار خانم کریمی، سرکار خانم رفیعی و آقای کرمی که در طول دوره تحصیل و تحقیق همواره حضور ایشان دلگرمی بزرگی برای من بود.

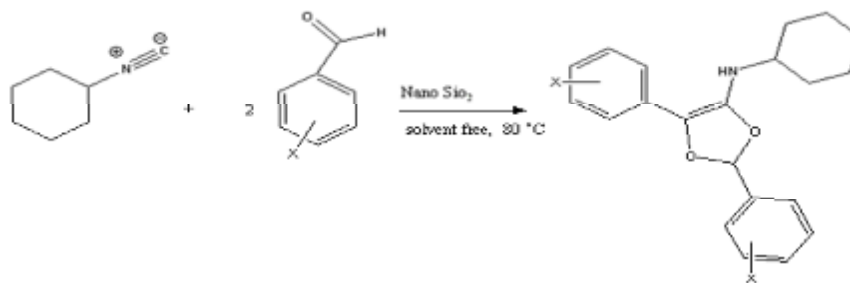
در نهایت از همسر فداکارم، پدر و مادر عزیزم و برادر و خواهر مهربانم کمال تشکر را دارم که با حمایت‌های بی‌دریغشان در تمام مراحل زندگی همواره یاریگر و مشوق من بوده‌اند.

چکیده

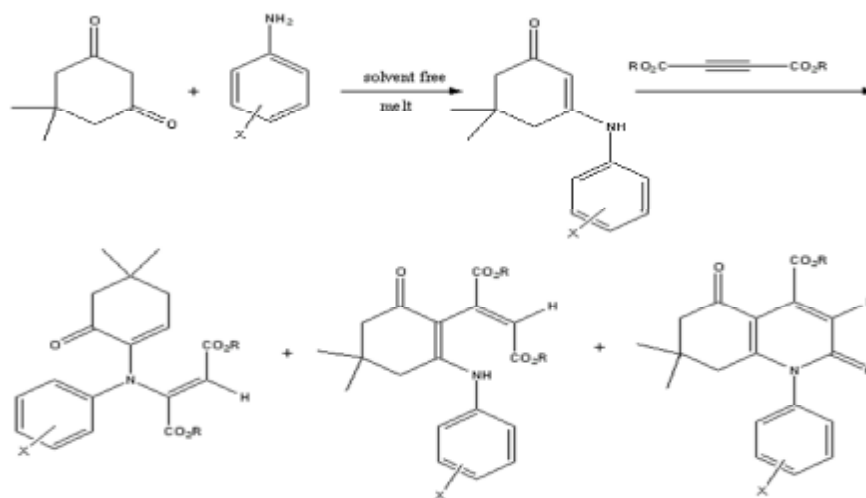
N,N^* -دی‌متیل‌باربیتوریک اسید، واکنش‌کننده را با آمونیاک به منظور تولید کیتیمین و یا 6-آمینو-3,1-دی‌متیل‌اوراسیل در متانول انجام می‌دهد. واکنش کیتیمین با آلدئیدهای آروماتیک ترکیبات 5,5-آریل-متیلن بیس [6-آمینو-3,1-دی‌تری‌میدین-4,2 (1H و 3H) -دی‌اون] را با بازده بالایی تولید می‌کند. واکنش در آب و یا متانول به‌عنوان حلال در دمای اتاق بدون افزایش هیچ کاتالیزوری انجام می‌شود. جداسازی فرآورده از مخلوط واکنش، بسیار ساده است و فرآورده‌ها، نیاز به خالص‌سازی بیشتری ندارند.



N^* -آلکیل-5,2-دی‌آریل-3,1-دی‌اکسول-4-آمین تحت شرایط بدون حلال در حضور نانوذرات SiO_2 سنتز شده‌اند. واکنش در دمای 80 درجه سانتی‌گراد برای یک ساعت تحت شرایط بدون حلال انجام می‌شود. این روش چندین مزایا از جمله بازده بالا، آسان بودن جداسازی فرآورده از مخلوط واکنش، سادگی نحوه‌ی عمل، کوتاه بودن زمان واکنش و بالا بودن خلوص فرآورده‌ها را دارد.



* تری‌متیل فسفین به صورت فضاگزین واکنش وینیل‌دار کردن 4-هیدروکسی نفتوکینون را به منظور تولید 2-(1,3,4-تری‌اکسو-4,3,2,1-تتراهیدرو-نفتالین-2-ایل - بوت-2- ایندوییک اسید دی‌متیل استر) کاتالیز می‌کند. به صورت مشابه، انامین اون‌ها که با سنتز تک‌ظرفی CH اسیدها مانند 1,3-سیکلوهگزان دی-اون و دایمدون و مشتقات آنیلین در شرایط بدون حلال تهیه می‌شوند نیز وینیل‌دار شده‌اند.



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و مروری بر واکنش‌های انجام شده به کمک نانوذرات
1	1-1 کاتالیزور
1	1-1-1 ریشه لغوی و تعاریف اولیه
1	1-1-2 تاریخچه
1	1-1-3 شیمی سبز و اهداف آن
2	1-1-4 چگونگی عمل کاتالیزور
3	1-1-5 انواع کاتالیزورها
3	1-1-5-1 کاتالیزورهای همگن
3	1-1-5-2 کاتالیزورهای ناهمگن
4	1-1-6 سموم کاتالیزور
4	1-1-7 اختصاصی بودن فعالیت کاتالیزور
5	1-1-8 غیر فعال شدن کاتالیزور
5	1-1-9 عوامل موثر در فعالیت کاتالیزور
5	1-1-10 راههای افزایش سطح کاتالیزور
5	1-1-11 کاتالیزورهای بین فازی
6	1-1-12 انواع بسترهای بکار گرفته شده برای تثبیت کاتالیزورها
6	1-1-12-1 تثبیت کاتالیزورها روی سطوح معدنی
7	1-1-12-2 تثبیت کاتالیزورها روی سطوح پلیمری
7	1-2 سیلیکا
9	1-2-1 سیلیکاژل

- 11 1-3 مقدمه‌ای بر شیمی نانو
- 11 1-3-1 روش‌های سنتز سیلیکای نانو ساختار
- 11 1-3-2 روش سل - ژل
- 16 1-4 بررسی واکنش‌های انجام شده با نانوذرات
- 1-4-1 سنتز تک ظرفی دی هیدرو پیرانو [c-3,2] کرومن از طریق واکنش سه جزئی آلدهیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و 3-هیدروکسی کومارین کاتالیز شده با نانو ذرات ZnO در آب
- 16 1-4-2 نانو ذرات ZnO، یک نانو کاتالیست موثر برای سنتز β -استامیدو کتونها/استرها از طریق یک واکنش چندجزئی
- 20 1-4-3 کاتالیزور نانوبلوری، ناهمگن و بازی اکسید مس (II) برای سنتز موثر 4-کتو-4,5,6,7-تترا هیدرو بنزو فوران
- 23 1-4-4 نانو ذرات مس؛ کاتالیزور موثر برای سنتز تک ظرفی و سه جزئی مشتقات تiazولیدین-2,4-دی اون
- 26 1-4-4-1 تاثیر اندازه‌ی ذرات روی فعالیت کاتالیزوری
- 27 1-4-4-2 غلظت کاتالیزور
- 28 1-4-4-3 چرخه‌ای بودن نانوذرات مس

فصل دوم: سنتز پیرولوپیریمیدین و مشتقات بیس اوراسیل

بخش اول: آشنایی با پیرولوپیریمیدین‌های سنتز شده

- 30 2-1-1 کاربردهای پیرولوپیریمیدین‌ها
- 31 2-1-2 روش‌های سنتز پیرولو پیریمیدین‌ها

بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

- 36 2-2-1 سنتز کیتیمین
- 38 2-2-2 مکانیزم پیشنهادی
- 39 2-2-3 بررسی‌های طیفی

بخش سوم: بخش تجربی

- 41 2-3-1 دستگاه ها و مواد شیمیایی
- 41 2-3-2-1 روش کار عمومی سنتز ترکیب 1
- 41 2-3-2-2 روش کار عمومی سنتز ترکیبات 2a, 2b, 2c و 2d
- 41 2-3-2-3 روش کار عمومی سنتز ترکیب 3
- 41 2-3-3 داده‌های طیفی

فصل سوم: سنتز مشتقات 1,3-دی اکسال با استفاده از ایزوسیانیدها در مجاورت نانو SiO_2

بخش اول: آشنایی با دی اکسول‌ها و بنزو دی اکسول‌های سنتز شده

- 44 3-1-1 کاربرد های دی اکسال ها و بنزودی اکسال ها
- 45 3-1-2 سیستم های حلقوی 5 عضوی با اتم های اکسیژن
- 46 3-1-3 روش های سنتز 1,3-دی اکسال ها و بنزو دی اکسال ها

بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

3-2-1 سنتز تک ظرفی سه جزئی N -آلکیل-2,5-دی آریل 1,3-دی اکسول-4-آمین با استفاده از نانو

- 50 ذرات SiO_2
- 51 3-2-2 مکانیزم پیشنهادی
- 52 3-2-3 بررسی های طیفی

بخش سوم: بخش تجربی

- 53 3-3-1 دستگاه ها و مواد شیمیایی
- 53 3-3-2 روش کار عمومی سنتز ترکیب 4
- 53 3-3-3 داده های طیفی

فصل چهارم: وینیل‌دار کردن ترکیبات CH اسید و NH اسید

بخش اول: آشنایی با بنزو کرومن‌ها و کوئینولین‌ها

- 56 4-1-1 خواص بنزو کرومن‌ها
- 56 4-1-2 روش‌های سنتز بنزو کرومن‌ها
- 61 4-1-3 خواص کوئینولین‌ها
- 61 4-1-4 روش‌های سنتز کوئینولین‌ها
- 64 4-1-5 وینیل‌دار کردن

بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

- 65 4-2-1 وینیل‌دار کردن ترکیبات N-H اسید و C-H اسید
- 69 4-2-2 مکانیزم پیشنهادی
- 72 4-2-3 بررسی های طیفی

بخش سوم: بخش تجربی

- 74 4-3-1 دستگاه‌ها و مواد شیمیایی
- 74 4-3-2-1 روش کار عمومی سنتز ترکیب 7
- 74 4-3-2-2 روش کار عمومی سنتز ترکیب 8
- 74 4-3-2-3 روش کار عمومی سنتز ترکیبات 9، 10، 12 و 13
- 74 4-3-3 داده های طیفی

- 79 مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
8	جدول 1 طبقه‌بندی سیلیکا
10	جدول 2 مشخصات شیمیایی و فیزیکی سیلیکاژل شناساگر دار (آبی رنگ)
10	جدول 3 مشخصات شیمیایی و فیزیکی سیلیکاژل بدون شناساگر (بی رنگ)
17	جدول 4 اثر کاتالیزورهای مختلف برای واکنش 4-نیتررو بنزآلدهید، مالونو نیتریل و 3-هیدروکسی کومارین در 70°C در محیط آبی
18	جدول 5 اثرات حلال روی واکنش ترکیبی برای سنتز مشتقات دی‌هیدرو پیرانو [C-3,2] کرومن
21	جدول 6 بهینه‌سازی نانوذرات ZnO به‌عنوان کاتالیزور واکنش مدل سنتز β -استامیدو β -فنیل پروپیونون
22	جدول 7 تأثیر کاتالیزورها روی واکنش بنزآلدهید با استوفنون برای سنتز β -استامیدو β -فنیل پروپیونون
24	جدول 8 بهینه‌سازی غلظت نانوذرات CuO برای سنتز 4-کتو-7,6,5,4-تترا هیدروبنزوفوران
24	جدول 9 تشکیل 4-کتو-7,6,5,4-تترا هیدروبنزوفوران‌ها با کاتالیزورهای بازی مختلف
25	جدول 10 تشکیل 4-کتو-7,6,5,4-تترا هیدروبنزوفوران‌ها با کاتالیزورهای بازی جامد مختلف
28	جدول 11 تأثیر اندازه‌ی نانوذرات در سنتز مشتقات تیازولیدین 4,2-دی اون
28	جدول 12 بهینه‌سازی مقدار نانوذرات در سنتز مشتقات تیازولیدین 4,2-دی اون
37	جدول 13 بازده و نقاط ذوب مشتقات بیس اوراسیل
50	جدول 14 مواد اولیه و محصولات و راندمان مشتقات 3,1-دی اکسول
66	جدول 15 مواد اولیه و محصولات واکنش نفتوکینون و دی‌آکیل استیلن دی‌کربوکسیلات‌ها
67	جدول 16 مواد اولیه و محصولات واکنش سنتز انامین‌اوناها
67	جدول 17 مواد اولیه و محصولات واکنش CH اسید، آنیلین و دی‌آکیل استیلن دی‌کربوکسیلات

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
35	شکل 1 سنتز مشتقات فوران توسط دکتر شعبانی
35	شکل 2 سنتز مشتقات فوران دکتر هروی
35	شکل 3 تعریف پروژه‌ی سنتز پیرولوپیریمیدین
36	شکل 4 سنتز کتیمین
37	شکل 5 واکنش کلی سنتز بیس اوراسیل‌ها
38	شکل 6 سنتز پیرولوپیریمیدین
38	شکل 7 مکانیزم واکنش سنتز کتیمین
39	شکل 8 مکانیزم واکنش سنتز بیس اوراسیل
39	شکل 9 مکانیزم واکنش سنتز پیرولوپیریمیدین
50	شکل 10 واکنش کلی سنتز دی‌اکسول‌ها
51	شکل 11 مکانیزم واکنش سنتز دی‌اکسول‌ها
65	شکل 12 تعریف پروژه‌ی سنتز بنزوکرومن
65	شکل 13 واکنش وینیل‌دار کردن
66	شکل 14 واکنش سنتز انامین اون‌ها
69	شکل 15 مکانیزم واکنش وینیل‌دار کردن نفتوکینون
70	شکل 16 مکانیزم واکنش سنتز انامین اون
71	شکل 17 مکانیزم واکنش انامین اون‌ها با دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات و سنتز کوئینولین‌ها
71	شکل 18 مکانیزم واکنش وینیل‌دار کردن انامین اون‌ها
71	شکل 19 مکانیزم واکنش آنیلین با دی‌متیل استیلن کربوکسیلات

طیف‌های ضمیمه

- 88 طیف 1: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 1 در CDCl_3
- 89 طیف 2: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 2a در DMSO
- 90 طیف 3: طیف $^{13}\text{C NMR}$ 300 MHz ترکیب 2a در DMSO
- 91 طیف 4: طیف IR ترکیب 2a
- 92 طیف 5: طیف Mass ترکیب 2a
- 93 طیف 6: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 2b در DMSO
- 94 طیف 7: طیف $^{13}\text{C NMR}$ 300 MHz ترکیب 2b در DMSO
- 95 طیف 8: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 2c در DMSO
- 96 طیف 9: طیف $^{13}\text{C NMR}$ 300 MHz ترکیب 2c در DMSO
- 97 طیف 10: طیف Mass ترکیب 2c
- 98 طیف 11: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 2d در $\text{DMSO} + \text{CDCl}_3$
- 99 طیف 12: طیف $^{13}\text{C NMR}$ 300 MHz ترکیب 2d در $\text{DMSO} + \text{CDCl}_3$
- 100 طیف 13: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 3 در CDCl_3
- 101 طیف 14: طیف $^1\text{H NMR}$ 300 MHz ترکیب 4a در CDCl_3
- 102 طیف 15: طیف $^{13}\text{C NMR}$ 300 MHz ترکیب 4a در CDCl_3

- 103 طیف 16: طیف IR ترکیب **4a**
- 104 طیف 17: طیف Mass ترکیب **4a**
- 105 طیف 18: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4b** در CDCl_3
- 106 طیف 19: طیف IR ترکیب **4b**
- 107 طیف 20: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4c** در CDCl_3
- 108 طیف 21: طیف ^{13}C NMR 300 MHz ترکیب **4c** در CDCl_3
- 109 طیف 22: طیف Mass ترکیب **4c**
- 110 طیف 23: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4d** در CDCl_3
- 111 طیف 24: طیف IR ترکیب **4d**
- 112 طیف 25: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4e** در CDCl_3
- 113 طیف 26: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4f** در CDCl_3
- 114 طیف 27: طیف ^{13}C NMR 300 MHz ترکیب **4f** در CDCl_3
- 115 طیف 28: طیف IR ترکیب **4f**
- 116 طیف 29: طیف Mass ترکیب **4f**
- 117 طیف 30: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4g** در CDCl_3
- 118 طیف 31: طیف IR ترکیب **4g**

- 119 طیف 32: طیف Mass ترکیب **4g**
- 120 طیف 33: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **4h** در CDCl_3
- 121 طیف 34: طیف IR ترکیب **4h**
- 122 طیف 35: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **7a** در CDCl_3
- 123 طیف 36: طیف ^{13}C NMR 300 MHz ترکیب **7a** در CDCl_3
- 124 طیف 37: طیف IR ترکیب **7a**
- 125 طیف 38: طیف Mass ترکیب **7a**
- 126 طیف 39: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **7b** در CDCl_3
- 127 طیف 40: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **8a** در CDCl_3
- 128 طیف 41: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **8b** در CDCl_3
- 129 طیف 42: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **9a** در CDCl_3
- 130 طیف 43: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **9b** در CDCl_3
- 131 طیف 44: طیف ^{13}C NMR 300 MHz ترکیب **9b** در CDCl_3
- 132 طیف 45: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **9c** در CDCl_3
- 133 طیف 46: طیف ^{13}C NMR 300 MHz ترکیب **9c** در CDCl_3
- 134 طیف 47: طیف ^1H NMR 300 MHz ترکیب **9d** در CDCl_3