



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

عنوان

کاوش روش جدیدی برای تراکم مشتقات استوفنون

از:

سعیده طوری رودسری

استاد راهنما:

دکتر کورش رادمقدم

زمستان ۱۳۹۱

سپاسگزاری

حمد و سپاس پروردگار هستی که به استعانت از او توفیق پیدا نمودم تا از بیکران علم و دانش توشه ای بگیرم.

اکنون که به لطف پروردگار موفق به اتمام این مقطع از تحصیل گشته ام بر خود لازم می دانم تا مراتب تشکر و قدردانی خود را نسبت بزرگوارانی بنمایم که مراد این راه یاری نمودند.

در آغاز سپاسگزاری می نمایم از خانواده می عزیزم به خصوص پدر و مادرم که پیوسته رفیق راهم بوده اند و شوق علم اندوزی و امید را همواره در وجودم زنده نگه داشته اند. سپاس و

قدردانی ویژه از زحمات بی دریغ و تلاش های بی وقفه استاد ارجمند جناب آقای دکتر کورش را در مقدمه که در راستای انجام این پایان نامه بارها بنی های خود راه گشایی این

جانب بوده اند و همواره در دشوارترین مراحل کار، دل کرم به حمایت و درایتان بوده ام و همچنین صمیمانه از جناب آقای دکتر مهدی شیخان به خاطر مشاوره های سودمندشان

تشکر می نمایم. از اساتید بزرگوار آقایان دکتر نصرت... محمودی و دکتر سید مرتضی مهراد که زحمت مطالعه و بازخوانی این پایان نامه را بجهت داوری بر عهده داشتند کمال

تشکر را دارم.

سیده طوری رودسری

عنوان

صفحه

ر..... چکیده فارسی

ز..... چکیده انگلیسی

فصل اول : مقدمه و تئوری

۲..... ۱-۱ استوفنون

۲..... ۱-۱-۲ تهیهی استوفنون ها

۳..... ۱-۱-۳ واکنش های استوفنون

۶..... ۱-۱-۲ سولتون ها

۱۱..... ۱-۱-۳-۶،۴،۲ تری آریل پیریدن ها

۱۳..... ۱-۱-۴ کاتالیز گرهای اسیدی جامد

۱۷..... ۱-۱-۵ مایعات یونی

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

۲۳..... ۱-۲ هدف تحقیق

۲۳..... ۲-۲ روش تحقیق

۲۵..... ۲-۳-۱ متیل-۳-سولفونیل ایمیدازولیوم تریفلات [MSIm]OTf

۲۵..... ۲-۴ تعیین شرایط بهینهی سنتز مشتقات ۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید

۲۷..... ۲-۵ مکانیسم سنتز ۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسیدهای ۱۰۲a-f

۲۸..... ۲-۵-۱ سنتز ۶،۴-دی (۴-کلروفنیل)-۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراوردهی ۱۰۲a)

۲۹..... ۲-۵-۲ سنتز ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراوردهی ۱۰۲b)

۳۰..... ۲-۵-۳ سنتز ۶،۴-دی (۴-برموفنیل)-۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراوردهی ۱۰۲c)

۳۱..... ۲-۵-۴ سنتز ۶،۴-دی (۳-کلروفنیل)-۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراوردهی ۱۰۲d)

۳۳..... ۲-۵-۵ سنتز ۶،۴-دی (۴-متیل فنیل)-۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراوردهی ۱۰۲e)

۳۴..... ۲-۵-۶ سنتز ۶،۴-دی فنیل-۱-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراوردهی ۱۰۲f)

۳۵..... ۲-۶-۲ تهیهی نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

۳۵..... ۲-۶-۱ طیف پراش پرتو X-نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-HPA}$

عنوان

صفحه

- ۲-۶-۲ طیف زیرقرمز نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-HPA}$ ۳۶
- ۲-۶-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-HPA}$ ۳۷
- ۲-۶-۴ آنالیز مغناطیس ارتعاشی (VSM) نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-HPA}$ ۳۸
- ۲-۷ تعیین شرایط بهینه تهیه مشتقات ۶،۴،۲-تری آریل پیریدین ۳۹
- ۲-۸ بازیافت کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-HPA}$ ۴۰
- ۲-۹ مکانیسم تهیه مشتقات ۶،۴،۲-تری آریل پیریدین **۶۶ a-e** ۴۱
- ۲-۹-۱ تهیه ۶،۴،۲-تری فنیل پیریدین (فراورده **۶۶a**) ۴۱
- ۲-۹-۲ تهیه ۶،۴،۲-بیس (۴-کلرو فنیل)-۴-فنیل پیریدین (فراورده **۶۶b**) ۴۲
- ۲-۹-۳ تهیه ۶،۴،۲-بیس (۴-کلرو فنیل)-۴-تولیل پیریدین (فراورده **۶۶c**) ۴۲
- ۲-۹-۴ تهیه ۶،۴،۲-دی فنیل پیریدین (فراورده **۶۶d**) ۴۳
- ۲-۹-۵ تهیه ۶،۴،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل)-۴-فنیل پیریدین (فراورده **۶۶e**) ۴۴
- ۲-۱۰ نتیجه گیری ۴۵
- ۲-۱۱ پیشنهاد برای کارهای آینده ۴۵

فصل سوم : کارهای تجربی

- ۳-۱ تکنیک‌های عمومی ۴۷
- ۳-۲ روش سنتز ۱-متیل-۳-سولفونیل ایمیدازولیوم تریفلات [MSIm]OTf ۴۷
- ۳-۳ تهیه هتروپلی اسید بر جذب شده روی آهن اکسید پوشش یافته با سیلیکا، ۴۷
- ۳-۴-۱ (۴-کلرو فنیل)-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ ۴۸
- ۳-۴-۲ روش عمومی سنتز مشتقات ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید ۴۹
- ۳-۴-۳ سنتز ۶،۴-دی (۴-کلرو فنیل)-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراورده **۱۰۲a**) ۴۹
- ۳-۴-۴ سنتز ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراورده **۱۰۲b**) ۵۰
- ۳-۴-۵ سنتز ۶،۴-دی (۴-برموفنیل)-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراورده **۱۰۲c**) ۵۱
- ۳-۴-۶ سنتز ۶،۴-دی (۳-کلرو فنیل)-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراورده **۱۰۲d**) ۵۲
- ۳-۴-۷ سنتز ۶،۴-دی (۴-متیل فنیل)-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراورده **۱۰۲e**) ۵۲
- ۳-۴-۸ سنتز ۶،۴-دی فنیل-۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید (فراورده **۱۰۲f**) ۵۳
- ۳-۵ روش عمومی در تهیه ترکیبات ۶،۴،۲-تری آریل پیریدین ۵۴
- ۳-۵-۱ تهیه ۶،۴،۲-تری فنیل پیریدین (فراورده **۶۶a**) ۵۴
- ۳-۵-۲ تهیه ۶،۴،۲-بیس (۴-کلرو فنیل)-۴-فنیل پیریدین (فراورده **۶۶b**) ۵۴
- ۳-۵-۳ تهیه ۶،۴،۲-بیس (۴-کلرو فنیل)-۴-تولیل پیریدین (فراورده **۶۶c**) ۵۵

عنوان

صفحه

۳-۵-۴ تهیه ی ۴-(۴-کلروفنیل)-۶،۲-دی فنیل پیریدین (فراورده ی **۶۶d**) ۵۵

۳-۵-۵ تهیه ی ۶،۲-بیس(۴-متوکسی فنیل)-۴-فنیل پیریدین (فراورده ی **۶۶e**) ۵۶

فصل چهارم : طیف ها

طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲a**) ۵۸

طیف $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲a**) ۵۹

طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۶،۴-دی (۴-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲a**) ۶۰

طیف $^{13}\text{C NMR}$ و MS ۶،۴-دی (۴-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲a**) ۶۱

طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲b**) ۶۲

طیف $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲b**) ۶۳

طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲b**) ۶۴

طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲b**) ۶۵

طیف MS ۶،۴-دی (۴-فلوئوروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲b**) ۶۶

طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-برموفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲c**) ۶۷

طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ۶،۴-دی (۴-برموفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲c**) ۶۸

طیف $^{13}\text{C NMR}$ و MS ۶،۴-دی (۴-برموفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲c**) ۶۹

طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۳-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲d**) ۷۰

طیف $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۳-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲d**) ۷۱

طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۶،۴-دی (۳-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲d**) ۷۲

طیف $^{13}\text{C NMR}$ و MS ۶،۴-دی (۳-کلروفنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲d**) ۷۳

طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-متیل فنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲e**) ۷۴

طیف $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی (۴-متیل فنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲e**) ۷۵

طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۶،۴-دی (۴-متیل فنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲e**) ۷۶

طیف MS ۶،۴-دی (۴-متیل فنیل)-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲e**) ۷۷

طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی فنیل-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲f**) ۷۸

طیف $^1\text{H NMR}$ ۶،۴-دی فنیل-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی اکسید (فراورده ی **۱۰۲f**) ۷۹

طیف IR ۶،۴،۲-تری فنیل پیریدین (فراورده ی **۶۶a**) ۸۰

طیف IR ۶،۲-بیس(۴-کلروفنیل)-۴-فنیل پیریدین (فراورده ی **۶۶b**) ۸۰

عنوان

صفحه

- طیف IR ۶،۲-بیس (۴-کلروفنیل)-۴-*p*-تولیل پیریدین (فراورده ی **۶۶c**) ۸۱
- طیف IR ۴-۴- (۴-کلروفنیل)-۶،۲-دی فنیل پیریدین (فراورده ی **۶۶d**) ۸۱
- طیف IR ۶،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل)-۴-فنیل پیریدین (فراورده ی **۶۶e**) ۸۲

عنوان

صفحه

فصل اول : مقدمه و تئوری

- شکل (۱-۱) حدواسطه‌های یون بنزونیوم تشکیل شده در جریان نیترودار شدن استوفنون‌ها ۵
- شکل (۲-۱) نمونه‌هایی از ساختار سولتون‌ها ۷
- شکل (۳-۱) کاتالیز گرهای روتنیم کاربن نسل اول و دوم گراب ۸
- شکل (۴-۱) ساختار آنیون بلورین کاتالیز گر پیریسر ۱۱
- شکل (۵-۱) آنیون بلورین هتروپلی اسید کگین ۱۳
- شکل (۶-۱) ساختار هسته- لایه‌ای $Fe_3O_4 @ SiO_2 - HPA$ ۱۴
- شکل (۷-۱) چگونگی تاثیر اسید لوئیس کثوردینه شده روی سطح سیلیکا ۱۵
- شکل (۸-۱) اثر دما و زمان واکنش بر اندازه و شکل نانوذرات مغناطیسی (MNPs) ۱۷
- شکل (۹-۱) ساختار یون‌های برخی از مایعات یونی متداول ۱۸

فصل دوم : بحث و نتایج

- شکل (۱-۲) طیف پراش پرتو X- نانوذرات $\gamma-Fe_2O_3@SiO_2-HPA$ ۳۶
- شکل (۲-۲) طیف زیرقرمز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ ۳۶
- شکل (۳-۲) طیف زیرقرمز کاتالیز گر $\gamma-Fe_2O_3@SiO_2-HPA$ ۳۷
- شکل (۴-۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیز گر $\gamma-Fe_2O_3@SiO_2-HPA$ ۳۷

فصل سوم : کارهای تجربی

- شکل (۱-۳) دستگاه سنتز مایع یونی ۴۷
- شکل (۲-۳) دستگاه تهیهی نانوذرات $\gamma-Fe_2O_3@SiO_2-HPA$ ۴۸
- شکل (۳-۳) ساختار فراورده‌ی ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید **۱۰۲a** ۴۹
- شکل (۴-۳) ساختار فراورده‌ی ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید **۱۰۲b** ۵۰
- شکل (۵-۳) ساختار فراورده‌ی ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید **۱۰۲c** ۵۱
- شکل (۶-۳) ساختار فراورده‌ی ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید **۱۰۲d** ۵۲
- شکل (۷-۳) ساختار فراورده‌ی ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید **۱۰۲e** ۵۳
- شکل (۸-۳) ساختار فراورده‌ی ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی اکسید **۱۰۲e** ۵۳
- شکل (۹-۳) ساختار فراورده‌ی ۶،۴،۲-تری فنیل پیریدین **۶۱a** ۵۴

صفحه	عنوان
۵۵	شکل (۱۰-۳) ساختار فراورده‌ی ۶،۲-بیس (۴-کلروفنیل)-۴-فنیل پیریدین ۶۶b
۵۵	شکل (۱۱-۳) ساختار فراورده‌ی ۶،۲-بیس (۴-کلروفنیل)-۴- <i>p</i> -تولیل پیریدین ۶۶c
۵۶	شکل (۱۲-۳) ساختار فراورده‌ی ۴-(۴-کلروفنیل)-۶،۲-دی فنیل پیریدین ۶۶d
۵۶	شکل (۱۳-۳) ساختار فراورده‌ی ۶،۲-بیس (۴-متوکسی فنیل)-۴-فنیل پیریدین ۶۶e

عنوان

صفحه

فصل دوم : کارهای تجربی

- جدول (۱-۲) بازده و زمان واکنش سنتز فراورده نمونه **۱۰۲a** در مایعات یونی سولفوندار متفاوت ۲۷
- جدول (۲-۲) اثر متغیرهای دما، حلال و مقدار کاتالیزگر در سنتز فراوردهی مبنای **۶۶a** از واکنش استوفنون (2 mmol)،
بنزآلدهید (1 mmol) و استات آمونیوم (1.3 mol) در حضور مقادیر متفاوتی از نانو کاتالیزگر ۳۹
- جدول (۳-۲) مقایسه کارایی چند نمونه از کاتالیزگرها و شرایط انجام آنها در تهیهی فراوردهی نمونه **۶۶a** ۴۰
- نمودار (۱-۲) هیستوگرام نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-HPA}$ ۳۸
- نمودار (۲-۲) آنالیز مغناطیس ارتعاشی نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-HPA}$ ۳۸
- نمودار (۳-۲) بازیافت کاتالیزگر $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ۴۰

عنوان

صفحه

فصل اول : مقدمه و تئوری

- طرح (۱-۱) نمونه‌ای از سنتز آسیل دار شدن فریدل-کرافتس فنول‌ها ۲
- طرح (۲-۱) نمونه‌ای از سنتز آسیل دار شدن فریدل-کرافتس تیوآنیسول ۳
- طرح (۳-۱) مکانیسم واکنش بایر-ویلیگر از استوفنون در حضور پراسید ۳
- طرح (۴-۱) سنتز ترانس-۳،۱-دی‌فنیل-۲-پروپن-۱-اون از واکنش تراکم آلدولی ۴
- طرح (۵-۱) مکانیسم سنتز ۳،۱-دی‌فنیل-۲-پروپن-۱-اون از واکنش آلدولی استوفنون و بنزآلدهید ۴
- طرح (۶-۱) نمونه‌ای از واکنش نیترودار کردن استوفنون‌ها ۴
- طرح (۷-۱) نمونه‌ای از واکنش کلردار کردن اکسایشی استوفنون‌ها ۵
- طرح (۸-۱) کنترل جهت‌گزینی واکنش برم‌دار شدن استوفنون‌ها و NBS با یا بدون حضور p -TSA ۶
- طرح (۹-۱) هالوژن‌دار کردن استوفنون با NXS ۶
- طرح (۱۰-۱) سنتز سولتون‌ها با استفاده از واکنش درون‌مولکولی هک به کمک کاتالیزگر پالادیم ۷
- طرح (۱۱-۱) مکانیسم احتمالی برای تشکیل سولتون‌ها با استفاده از واکنش هک ۸
- طرح (۱۲-۱) نمونه‌ای از سنتز سولتون‌های غیر اشباع با استفاده از آلکنول‌های نوع اول واکنش متاثر ۸
- طرح (۱۳-۱) نمونه‌ای از سنتز سولتون‌های غیر اشباع از آلکنول‌های نوع دوم ۹
- طرح (۱۴-۱) نمونه‌هایی از سنتز بنزو- δ -سولتون‌ها با استفاده از حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی درون‌مولکولی [۳+۲] ۹
- طرح (۱۵-۱) نمونه‌ای از سنتز پروپ-۱-ان-۱-ان-۳،۱-سولتون ۱۰
- طرح (۱۶-۱) مکانیسم سنتز پروپ-۱-ان-۱-ان-۳،۱-سولتون ۱۰
- طرح (۱۷-۱) نمونه‌ای از سنتز تری‌آریل‌پیریدین‌ها با استفاده از هتروپلی‌اسید پیریسلر ۱۱
- طرح (۱۸-۱) نمونه‌ای از سنتز تری‌آریل‌پیریدین‌ها با استفاده از کاتالیزگر TCT ۱۲
- طرح (۱۹-۱) سنتز تری‌آریل‌پیریدین‌ها با استفاده از کاتالیزگر TBAHS ۱۲
- طرح (۲۰-۱) سنتز تری‌آریل‌پیریدین‌ها با استفاده از مایعات یونی ۱۳
- طرح (۲۱-۱) کاتالیز واکنش فریدل-کرافتس و سنتز تری‌آریل‌متان‌ها در حضور سیلیکاسولفوریک‌اسید ۱۵
- طرح (۲۲-۱) واکنش تهیه نانو سیلیکاسولفوریک‌اسید ۱۵
- طرح (۲۳-۱) سنتز ۵،۳،۱-تری‌آریل‌بنزن‌ها در حضور کاتالیزگر نانو سیلیکاسولفوریک‌اسید ۱۶
- طرح (۲۴-۱) نمونه‌هایی از سنتز سولفونیل کلریدها با آنیون‌ها و کاتیون‌های متفاوت ۱۹
- طرح (۲۵-۱) تاثیر تغییر آنیون‌ها در مایعات یونی روی محصول واکنش ۲۰

عنوان

صفحه

طرح (۱-۲۶) نمونه‌ای از سنتز ایمیدازول‌ها در مایع یونی ۲۰

طرح (۱-۲۷) مونویرم‌دار کردن استوفنون با استفاده از مایع یونی ۲۱

طرح (۱-۲۸) عملکرد گزینشی مایع یونی در برم‌زدایی از α -دی‌برموکتون‌ها ۲۱

فصل دوم: کارهای تجربی

طرح (۲-۱) سنتز ۶،۴-دی‌فنیل-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید از واکنش فنیل استیلن با التوم ۲۳

طرح (۲-۲) مکانیسمی که برای سنتز ۶،۴-دی‌فنیل-۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید از واکنش فنیل استیلن با گوگردتری‌اکسید

پیشنهاد شد ۲۴

طرح (۲-۳) طرح کلی سنتز ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسیدها با استفاده از مایع یونی متیل سولفونیل ایمیدازولیوم تریفلات ۲۴

طرح (۲-۴) طرح کلی سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین‌ها در شرایط کاتالیز نانوذرات هتروپلی اسید مغناطیسی ۲۵

طرح (۲-۵) مکانیسم پیشنهادی از سنتز ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسیدهای **۱۰۲ a-f** ۲۷

طرح (۲-۶) واکنش سنتز مشتق ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید **۱۰۲a** ۲۸

طرح (۲-۷) واکنش سنتز مشتق ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید **۱۰۲b** ۲۹

طرح (۲-۸) واکنش سنتز مشتق ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید **۱۰۲c** ۳۰

طرح (۲-۹) واکنش سنتز مشتق ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید **۱۰۲d** ۳۲

طرح (۲-۱۰) واکنش سنتز مشتق ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید **۱۰۲e** ۳۳

طرح (۲-۱۱) واکنش سنتز مشتق ۲،۱-کساتائین-۲،۲-دی‌اکسید **۱۰۲f** ۳۴

طرح (۲-۱۲) مکانیسم سنتز مشتقات ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین با استفاده از کاتالیز گر γ -Fe₂O₃@SiO₂-HPA ۴۱

طرح (۲-۱۳) واکنش سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین **۶۶a** ۴۱

طرح (۲-۱۴) واکنش سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین **۶۶b** ۴۲

طرح (۲-۱۵) واکنش سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین **۶۶c** ۴۳

طرح (۲-۱۶) واکنش سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین **۶۶d** ۴۳

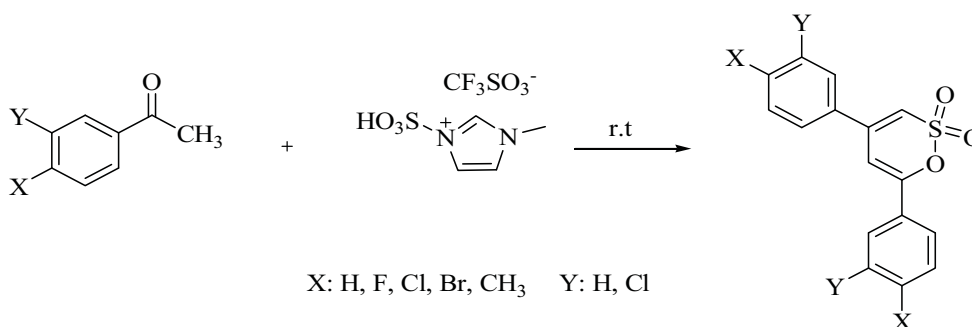
طرح (۲-۱۷) واکنش سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل پیریدین **۶۶e** ۴۴

چکیده:

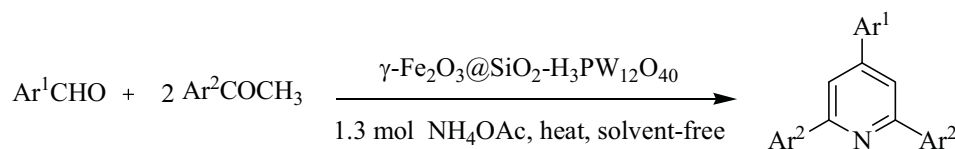
کاوش روش جدیدی برای تراکم مشتقات استوفنون

نگارنده: سعیده طورچی رودسری

دو روش جدید تراکم مشتقات استوفنون به هتروسیکل‌های ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی‌اکسید و پیریدین در این پایان‌نامه ارائه می‌شوند. دسته‌ی جدیدی از فراورده‌های ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-دی‌اکسید برای نخستین بار از واکنش شبه سه‌جزیی مشتقات استوفنون با مایع یونی متیل سولفونیل‌ایمیدازولیوم تریفلات در دمای اتاق تهیه شدند. تا جایی که اطلاع داریم این پایان‌نامه اولین گزارش استفاده از مایعات یونی به‌عنوان واکنش‌دهنده در سنتزهایی اینچنین است. همه فراورده‌ها به‌طور کامل با داده‌های طیف‌سنجی IR, ¹H NMR, ¹³C NMR و طیف‌نگاری جرمی شناسایی شدند.



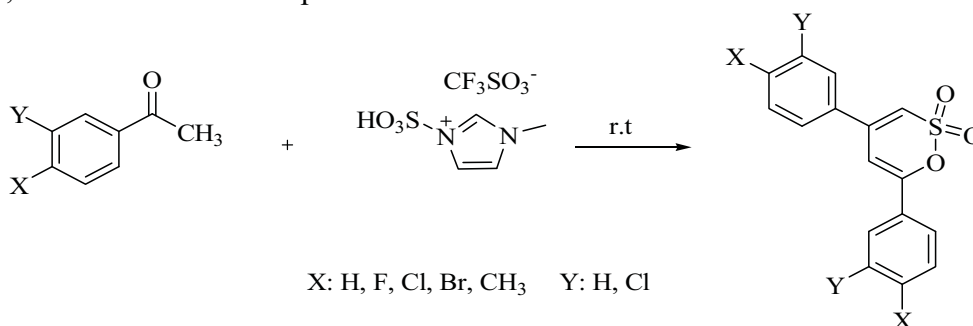
این پایان‌نامه همچنین روش موثری برای سنتز ۶،۴،۲-تری‌آریل‌پیریدین‌ها در شرایط کاتالیز هتروپولی‌اسید H₃PW₁₂O₄₀ بر جذب شده بر سطح نانوذرات گاما-ماگنیت پوشش‌یافته با سیلیکا ارائه می‌دهد. این سنتز بر واکنش شبه چهارجزیی دو هم‌ارز مشتق استوفنون با آریل‌آلدئید و استات آمونیوم در شرایط بدون حلال و در حضور نانو ذرات کاتالیزگر استوار است. مزیت‌های برجسته استفاده از این نانو کاتالیزگر مغناطیسی فراهم کردن بازده نسبتاً بالا در زمانی نسبتاً کوتاه، جداسازی آسان از محیط واکنش و قابلیت بارها استفاده پیاپی است.



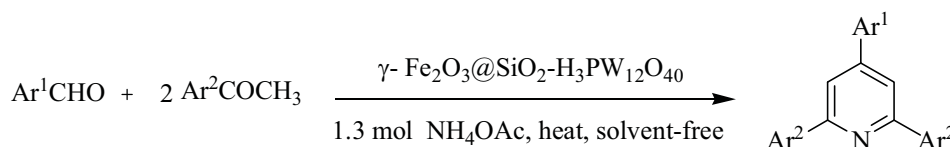
واژگان کلیدی: ۲،۱-اکساتاین-۲،۲-تری‌آریل‌پیریدین؛ نانو کاتالیزگر؛ هتروپولی‌اسید؛ مایع یونی.

Abstract:**Investigation of a new method for condensation of acetophenone derivatives****By Saeedeh Toorchi Roudsari**

Two new catalytic methods for condensation of acetophenone derivatives into 1,2-oxathiine-2,2-dioxide and pyridine heterocycles are presented in this dissertation. A novel series of 1,2-oxathiine-2,2-dioxides were synthesized via an unprecedented pseudo-three-component reaction between acetophenone derivatives and the ionic liquid methylsulphonylimidazolium triflate at room temperature. To the best of our knowledge this is the first report on using ionic liquids as reacting partners in such syntheses. The products were fully characterized by IR,¹H NMR, ¹³C NMR and Mass spectral data.



This dissertation also represents an efficient method for synthesis of 2,4,6-triarylpyridines under catalysis of the heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ coated on nano- γ -magemite supported silica. The synthesis is based on the pseudo-four-component reaction between 2 equivalents of acetophenone derivatives, arylaldehydes and ammonium acetate in presence of the nano-catalyst under solvent-free conditions. The main advantages associated with application of this magnetic nano-catalyst are giving the products in fairly, high yields and considerably short reaction times, being easily separated from reaction mixtures and amenable to several recycling.



Keywords: 1,2-Oxathiine; 2,4,6-triarylpyridine; Nano-catalyst; Heteropoly acid; Ionic liquid.

فصل اول

مقدمه و تئوری

مقدمه

1-1 استوفنون

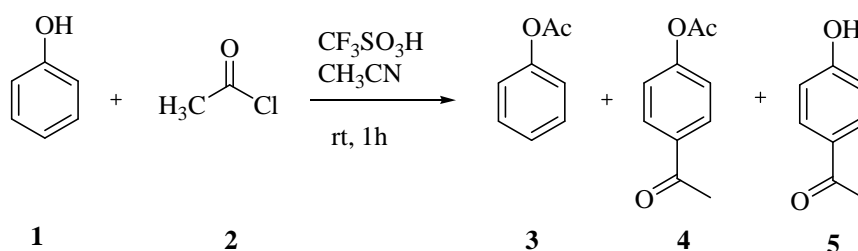
استوفنون‌ها دو گروه آلی متصل به گروه کربونیل دارند. کتون‌های آروماتیک مانند استوفنون و بنزوفنون حدواسط‌های مهمی برای صنعت دارویی و عطرسازی به شمار می‌آیند [1].

1-1-2 تهیه استوفنون‌ها

آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس¹ یکی از مهم‌ترین روش‌های تهیه کتون‌هایی است که در آن‌ها گروه کربونیل به حلقه‌ی آروماتیک متصل است. وقتی این کتون‌ها تشکیل شدند، می‌توان آن‌ها را با کاهش به الکل‌های نوع دوم، در واکنش با واکنشگرهای گرینیار² به الکل‌های نوع سوم، و بسیاری از ترکیب‌های مهم دیگر تبدیل کرد.

در آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس از اسیدهای لوئیس مانند $ZrCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$, $TiCl_4$ یا اسیدهای بروشتد پلی‌فسفریک اسید، H_2SO_4 و HF به عنوان کاتالیزگرهای همگن استفاده می‌شود.

آسیل‌دار شدن فنول‌ها در حضور کاتالیزگر تری‌فلوئورومتان‌سولفونیک اسید ضمن نوآرایی فرازی³ فرآورده فریدل-کرافتس پراهایدروکسی استوفنون را به وجود می‌آورد. فرآورده‌های دیگری که ضمن این واکنش تشکیل می‌شوند موید پیشرفت آن با مکانیسم فرازی هستند (طرح 1-1).



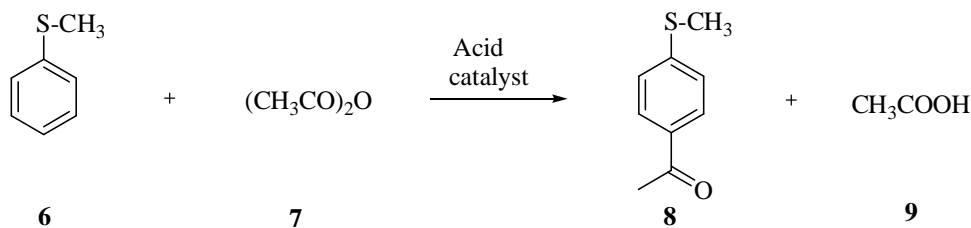
طرح (1-1) نمونه‌ای از سنتز آسیل‌دار شدن فریدل-کرافتس فنول‌ها

استفاده از HF نیز در واکنش آسیل‌دار شدن فریدل-کرافتس به طور گسترده گزارش شده است اما با وجود قابلیت استفاده‌ی مجدد، سمی و خورنده است [2-3]. (طرح 2-1) آسیل‌دار شدن فریدل-کرافتس تیوآنیسول **6** را در حضور کاتالیزگر نشان می‌دهد که در نهایت تبدیل به **4**- (متیل تیو)-استوفنون **8** و اسید **9** خواهد شد.

¹ Friedel Crafts acylation

² Grignard

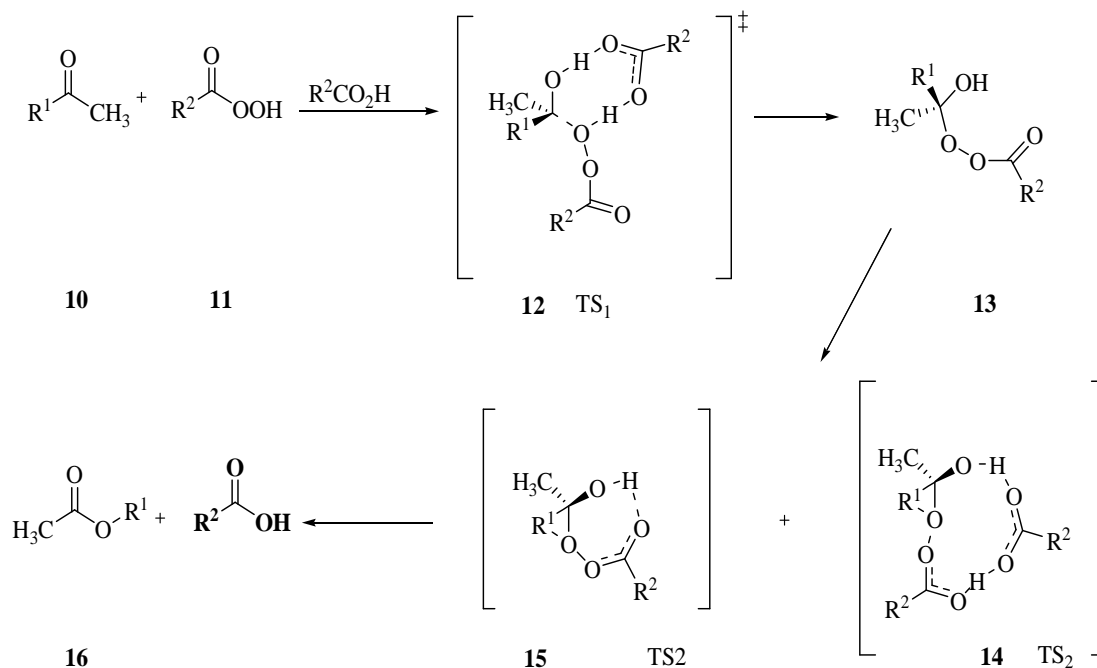
³ Fries rearrangement



طرح (2-1) نمونه‌ای از سنتز آسیل دار شدن فریدل-کرافتس تیوآنیزول

3-1-1 واکنش‌های استوفنون

اکسایش بایر-ویلیگر⁴: این واکنش به دلیل جهت‌گزینی و فضا‌گزینی استثنایی روش سنتزی مهمی برای اکسایش کتون‌های **10** در حضور پراسید **11** و تولید استر **16** به شمار می‌آید.



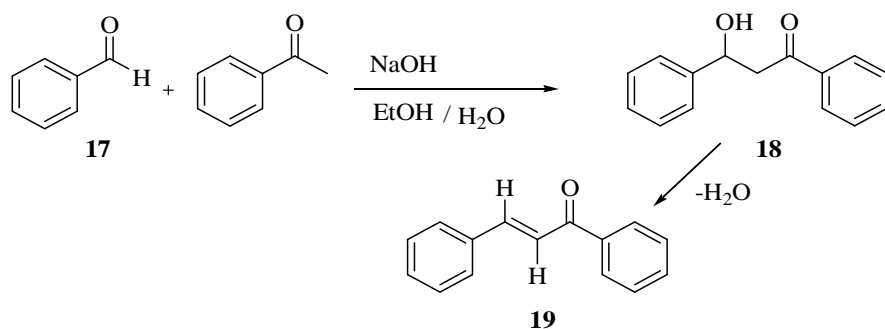
طرح (3-1) مکانیسم واکنش بایر-ویلیگر از استوفنون در حضور پراسید

مکانیسم اکسایش بایر-ویلیگر در حضور حلال‌های غیرقطبی در دو مرحله صورت می‌گیرد. با افزایش پراسید به گروه کربونیل کتون، یک مهاجرت درون مولکولی از آلکیل یا آریل کتون اتفاق می‌افتد که همزمان با آن پیوند O-O پراکسید نیز گسسته می‌شود [4].

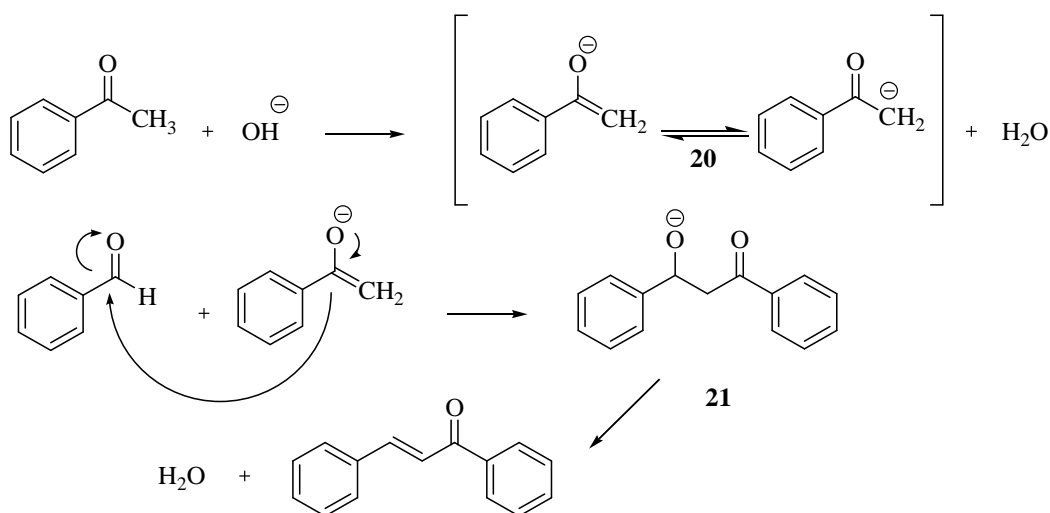
مکانیسم واکنش تراکم آلدولی⁵: شرایط کاتالیز بازی شامل تشکیل تعادل یون انولات استوفنون **20** است و پس از آن انولات به گروه کربونیل آلدید **17** افزوده می‌شود. در شرایط معینی، محصول واکنش ممکن است دستخوش آزدایی و در نتیجه تشکیل

⁴ Baeyer-Villiger

یک کتون α, β -اشباع نشده **19** شود. (طرح 4-1) و (طرح 5-1) یک تراکم کاتالیز بازی، استوفنون است که با یک آلدهید آروماتیک **17** انجام گرفته است [5-6].



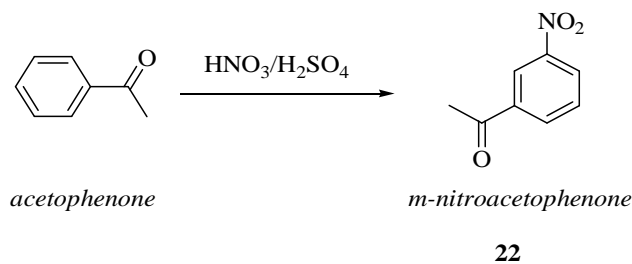
طرح (4-1) سنتز ترانس-3،1-دی فنیل-2-پروپن-1-اون از واکنش تراکم آلدولی



طرح (5-1) مکانیسم سنتز 3،1-دی فنیل-2-پروپن-1-اون از واکنش آلدولی استوفنون و بنز آلدهید

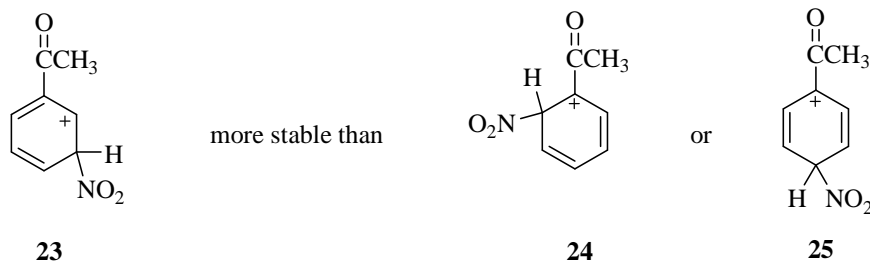
نیترودار کردن استوفنونها: گروه آسیل در استوفنونها به عنوان هدایت کننده‌ی متا عمل می‌کند و منجر به تشکیل متا-

نیترواستوفنون **22** می‌شود (طرح 6-1) [7].



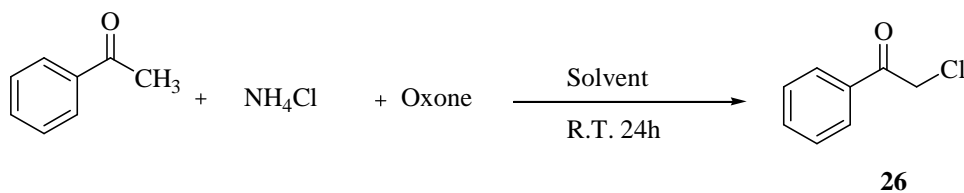
طرح (6-1) نمونه‌ای از واکنش نیترودار کردن استوفنونها

حدواسط یون بنزونیوم تشکیل شده در جریان نیترودار کردن استوفنون در موقعیت متا **23**، بسیار پایدارتر از موقعیت‌های اورتو و پارا **24** و **25** است (شکل 1-1).



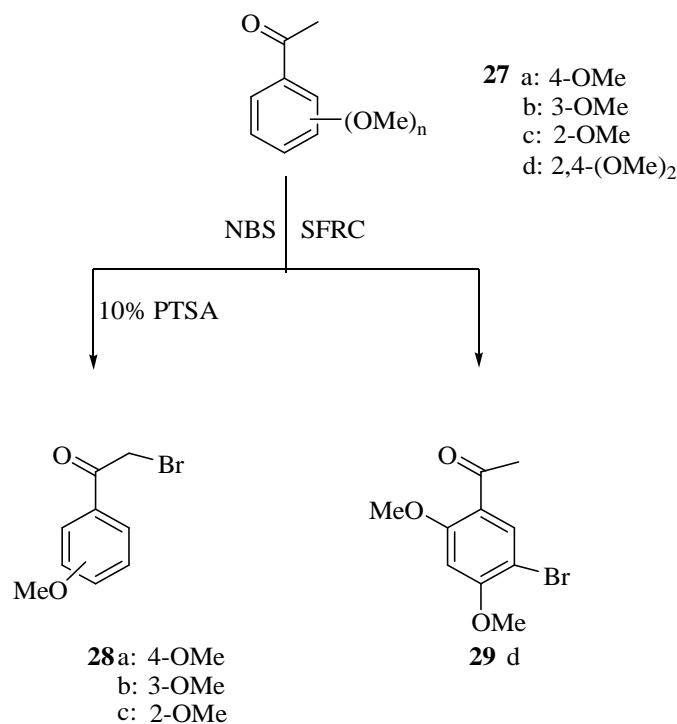
شکل (1-1) حدواسط‌های یون بنزونیوم تشکیل شده در جریان نیترودار شدن استوفنون‌ها

کلردار کردن استوفنون‌ها: یک روش موثر و ملایم برای کلردار کردن استوفنون‌ها، استفاده از پتاسیم هیدروژن پرسولفات (KHSO_5)، با نام تجاری اکسون به عنوان اکسنده برای تشکیل فرآورده‌ی **26** است. این واکنش با بازدهی بالا و بدون تشکیل محصولات جانبی انجام می‌گیرد (طرح 7-1) [8].



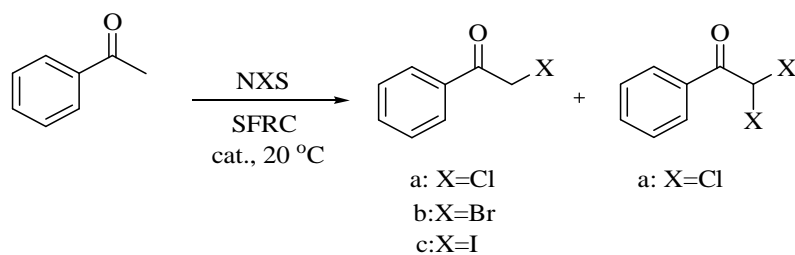
طرح (7-1) نمونه‌ای از واکنش کلردار کردن اکسایشی استوفنون‌ها

برمدار کردن استوفنون‌ها: *N*-هالوسوکسین‌ایمیدها دسته‌ی مهمی از واکنشگرهای هالوژن‌دار کردن هستند که در این میان *N*-برموسوکسین‌ایمید (NBS) به منظور برمدار کردن استوفنون‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. در واکنش زیر استوفنون استخلاف شده با گروه متوکسی، با NBS و کاتالیزگر پاراتولوئن سولفونیک اسید بر زنجیر جانبی برمدار می‌شود. واکنش 4،2-دی‌متوکسی استوفنون **27 a-d** با NBS بدون حضور کاتالیزگر پاراتولوئن سولفونیک اسید منجر به تغییر جهت‌گزینی واکنش و برمدار شدن بر حلقه‌ی آروماتیک **29 d** می‌شود (طرح 8-1) [9].



طرح (8-1) کنترل جهت‌گزینی واکنش برم‌دار شدن استوفنون‌ها و NBS با یا بدون حضور *p*-TSA

N-هالوسوکسین‌ایمیدها برای کلردار کردن و یددار کردن استوفنون‌ها نیز به کار رفته‌اند. نمونه‌هایی از این واکنش‌ها در (طرح 9-1) آمده‌اند.



طرح (9-1) هالوژن‌دار کردن استوفنون با NXS

2-1 سولتون‌ها

سولتون‌ها، هیدروکسی سولفونیک‌اسیدهایی هستند که به یک استر درون مولکولی تبدیل شده‌اند و زیر مجموعه لاکتون‌ها به شمار می‌آیند. نمونه‌هایی از ساختار سولتون‌های **30-32** در (شکل 1-2) نشان داده شده است. **1،8**-نفتوسولتون **31**، اولین سولتونی است که در سال 1887 توسط شولتز⁶ شناسایی شد.

⁶ Schultz