

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش آلی

عنوان:

تهیه سیلیکا هیدرازین و کاربرد آن در سنتز آزین ها

استاد راهنما:

دکتر احمد رضا مومنی

استاد مشاور:

دکتر حشمت اله صمیمی

توسط: نبی اله عبداللهی

شهریور ماه ۹۲

کلیه حقوق مادی مرتبط بر نتایج مطالعات، ابتکارات

و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه شهر کرد است

## سپاسگزاری

ای فدای بزرگ تو را سپاس می گویم به فاطر همه زیبایی ها و نعمت ها و الطاف بی کرانه ات. تو بودی که قلب های ما را به نور ایمان و علم روشن گردانیدی و توفیق کسب علم و پژوهش را به ما عطا فرمودی تا در سایه آن بتوانیم بهتر تو را بشناسیم و بیش از گذشته شاگرد الطاف بی پایان باشیم.

بر خود واجب می دانم تا نهایت سپاس و قدردانی خود را نسبت به همه عزیزانی که در تمامی مراحل تکمیل این پایان نامه همواره یار و همراه من بوده اند ابرار نمایم.

بدین وسیله از زحمات بی دریغ اساتید گرانقدر راهنما و مشاور جناب آقایان

دکتر احمد رضا مومنی

9

دکتر مژگین اله صمیمی

تشکر و قدردانی می نمایم.

## تقدیم به مادره به پاس زحمات بی دریغش

### و پدر عزیزه که یادش همیشه در تاریخ جاویدان است

ای فدای بزرگ تو را سپاس می گویم که نعمت بزرگی چون امام مسین(ع) و مادر فرزانه ای چون فاطمه زهرا و خواهر بزرگواری چون زینب کبری را به ما عطا فرمودی. تو را سپاس می گویم که نعمت شهادت را به ما عطا فرمودی تا در سایه سار آن به امنیت، آزادی و آزادی برسیم. تو را سپاس می گویم که نعمت بزرگی چون امام فمینی(ره) را به ما عطا فرمودی و ما را به نعمت ولایت که همان نعمت عزت و سربلندی اسلام عزیز است مفتخر ساختی. گرامی می داریم یاد و خاطره همه شهدای انقلاب اسلامی و شهدای عزیز چو آسید مرتضی آوینی، شهیدممد علی (جایی)، شهید شیرودی، شهید بهشتی، شهید صیاد شیرازی، شهید حاج احمد کاظمی، شهید حاج مسین فرازی، شهید الیاس ارجمند و شهدای جهاد علمی کشور که یادشان همیشه چراغ راه این مسیر پر افتخار، و امیدبخش آینده روشن انقلاب اسلامی است.

## **Abstract**

Development of non-hazardous synthetic methodologies for organic synthesis is one of the latest challenges to organic chemists. The formation of carbon–nitrogen double bond plays important role in organic synthesis. Azines,  $R_1R_2C=N-N=CR_1R_2$  have attracted great attention in organic synthesis as they are good intermediate for obtaining heterocyclic compounds. These compounds constitute an important class of compounds with biological activities. The usual method for the preparation of azines involves treatment of carbonyl compounds with hydrazine hydrate and acetic acid in ethanol. Hydrazine is a volatile liquid that is extensively used as a rocket fuel, and fuel cell. However, it is extremely hazardous and the risks of transportation and handling in its liquid form are a high deterrent to its extensive usage. This drawback can be overcome by preparing solid hydrazine whose usage can be considered chemically equivalent to liquid hydrazine. In this project, we report the preparation of stable solid hydrazine by reacting hydrazine with silicachloride and application to azines.

**Key words:** Azine; silicahydrazine; aldehyde; heterocyclic compounds



University of shahrekord

Faculty of Basic Sciences

M. Sc. Thesis of Organic Chemistry

Title:

Preparation of silica hydrazine and its application in  
synthesis of azines

Supervisor:

Dr. Ahmad Reza Momeni

Advisor:

Dr. Heshmat Allah Samimi

By:

Nabi Allah Abdollahi

## چکیده:

توسعه روش های سنتزی غیر خطرناک برای شیمی آلی یکی از موضوعات چالش برانگیز برای شیمی دان های آلی است. تشکیل پیوند دوگانه کربن - نیتروژن نقش مهمی در سنتز آلی ایفا می کند. آزین ها توجه زیادی را در سنتز آلی به عنوان حد واسط در تهیه هتروسیکل ها به خود جلب کرده اند. این ترکیبات دسته مهمی از ترکیبات با خاصیت بیولوژیکی را تشکیل می دهند. روش معمول برای تهیه آزین ها شامل واکنش ترکیب کربونیل دار با هیدرازین هیدرات و استیک اسید در اتانول می باشد. هیدرازین یک مایع فرار است که به طور گسترده به عنوان سوخت موشک و در پیل سوختی استفاده می شود. با این حال ماده ای بسیار خطرناک می باشد و خطر حمل و نقل و کار با آن یک عامل بازدارنده برای استفاده گسترده است. این اشکال را می توان با تهیه هیدرازین جامد که می توان آن را معادل هیدرازین مایع استفاده کرد بر طرف نمود. در این پروژه ما تهیه هیدرازین جامد پایدار را از طریق واکنش سیلیکا کلرید و هیدرازین و کاربرد آن در سنتز آزین ها را گزارش می کنیم.

**کلید واژه ها:** آزین ؛ سیلیکا هیدرازین ؛ آلدهید ؛ ترکیبات هتروسیکلیک



## فهرست عناوین

صفحه	عنوان
الف	چکیده
۱	فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته
۲	۱-سیلیکاژل
۳	۱-۱- معرفی و اهمیت سیلیکاژل عامل دار شده
۴	۱-۲- کاربرد سیلیکاژل عامل دار شده در سنتز انواع ترکیبات آلی
۴	۱-۲-۱- سنتز ۲- (۳-سیلیل پروپیل ایمینو)متیل فنول
۵-۶	۱-۲-۲-۱- سنتز ۳-نیترو متیل سیکلو پنتانون
۷	۱-۲-۳-۱- سنتز مشتقات دی هیدرو پیریمیدینون
۸-۹	۱-۲-۴-۱- سنتز ترکیب ۵،۴،۲ تری آریل ایمیدازول
۱۰	۱-۲-۵-۱- اکسایش ترکیب بنزوئین به بنزیل
۱۰	۱-۲-۶-۱- سنتز مشتقات آمیدو آلکیل-۲- نفتول
۱۱	۱-۲-۷-۱- سنتز مشتقات آلکیل و آریل فسفات
۱۱-۱۲	۱-۲-۸-۱- آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها
۱۳	۱-۲-۹-۱- اکسایش مشتقات یورازول و بیس یورازول
۱۴	۱-۲-۱۰- واکنش مانیک
۱۵	۱-۲-۱۱-۱- سنتز مشتقات پروپارژیل آمین
۱۵-۱۶	۱-۲-۱۲-۱- سنتز مشتقات بنزایمیدازل

- ۱۶-۱۷ ۱-۲-۱۳-اکسایش الکل ها
- ۱۷ ۱-۲-۱۴-احیا ترکیبات کربونیل
- ۱۷-۱۸ ۱-۲-۱۵-سنتز مشتقات ۴-آریل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدینون های استخلاف دار شده
- ۱۹-۲۰ ۱-۲-۱۶-سنتز مشتقات آریل نفتا پیران
- ۲۰-۲۱ ۱-۲-۱۷-سنتز مشتقات ۲-ایمینو تiazول
- ۲۲ ۱-۲-۱۸-محافظت کردن الکل ها و فنول ها
- ۲۲-۲۳ ۱-۲-۱۹-سنتز مشتقات بیس ایندول
- ۲۳-۲۴ ۱-۲-۲۰-سنتز واکنشگر جاذب آب
- ۲۴ ۱-۲-۲۱-سنتز مشتقات آلفا آمینو فسفونات
- ۲۵ ۱-۲-۲۲-سنتز مشتقات کربامات اولیه
- ۲۵-۲۶-۲۷ ۱-۲-۲۳-سنتز مشتقات آمیدو آلکیل نفتول
- ۲۷-۲۸ ۱-۲-۲۴-سنتز مشتقات بیس دی هیدرو پیریمیدینون
- ۲۸-۲۹ ۱-۲-۲۵-سنتز مشتقات بتا انامینون
- ۲۹-۳۰ ۱-۲-۲۶-سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو پیرازول
- ۳۰ ۱-۲-۲۷-سنتز مشتقات پیرازول
- ۳۱ ۱-۳-۳-هیدرازین
- ۳۱-۳۲ ۱-۳-۱-معرفی و اهمیت هیدرازین
- ۳۳ ۱-۳-۲-کاربرد هیدرازین در سنتز آزین ها
- ۳۳ ۱-۳-۲-۱-معرفی آزین ها

- ۳۳-۳۴ ۱-۳-۲-۲-سننتز آزين ها در حضور هيدرازين سولفات
- ۳۴ ۱-۳-۲-۳-سننتز آزين ها در حضور هيدرازين هيدرو كلريد
- ۳۴-۳۵ ۱-۳-۲-۴-سننتز آزين ها در حضور هيدرازين هيدرات
- ۳۵-۳۶-۳۷ ۱-۳-۲-۵-سننتز آزين ها در حضور هيدرازين بنزو فنون
- ۳۷-۳۸ ۱-۳-۲-۶-سننتز آزين ها در حضور هيدرازين و يخ خشك
- ۳۸ ۱-۳-۳-۳-كاربرد هيدرازين در سننتز پيرازول و پيرازولون ها
- ۳۸ ۱-۳-۳-۱-معرفي و اهميت پيرازول و پيرازولون ها
- ۳۹ ۱-۳-۳-۲-سننتز پيرازولون ها در حضور مشتقات فنيل هيدرازين تحت شرايط ماكروويو
- ۳۹ ۱-۳-۳-۳-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين هيدرات در محيط آبي
- ۴۰-۴۱ ۱-۳-۳-۴-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين استخلاف دار شده
- ۴۱ ۱-۳-۳-۵-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين هيدرات و اتانول
- ۴۱ ۱-۳-۳-۶-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين هيدرات و مالونيك استر
- ۴۲ ۱-۳-۳-۷-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين بدون آب و اتيل استو استات
- ۴۲ ۱-۳-۳-۸-سننتز پيرازولون ها در حضور فنيل هيدرازين
- ۴۳ ۱-۳-۳-۹-سننتز پيرازولون ها در حضور فنيل هيدرازين و كاتاليست منيزيم پركلرات
- ۴۳ ۱-۳-۳-۱۰-سننتز پيرازولون ها در حضور فنيل هيدرازين و استوفنون
- ۴۴ ۱-۳-۳-۱۱-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين استخلاف دار شده بر روي نانو ذرات
- ۴۴ ۱-۳-۳-۱۲-سننتز پيرازولون ها در حضور هيدرازين در دماي اتاق
- ۴۶ ۱-۳-۳-۱۳-سننتز پيرازولون ها در حضور بنزو هيدرازيد در محيط خشك

- ۴۵-۴۶ ۱-۳-۳-۱۴- سنتز پیرانو پیرازول ها در حضور هیدرازین خالص و محلول یونی
- ۴۶-۴۷ ۱-۳-۳-۱۵- سنتز مشتقات پیرازول در حضور هیدرازین جامد و یخ خشک
- ۴۷ ۱-۳-۳-۱۶- سنتز مشتقات پیرازول در حضور هیدرازین دی هیدروکلرید در آب
- ۴۸ ۱-۳-۳-۱۷- سنتز مشتقات پیرازول در حضور هیدرازین هیدرو کلرید
- ۴۹ **فصل دوم: قسمت تجربی**
- ۵۰ ۲-۱-اطلاعات عمومی
- ۵۰ ۲-۲-جداسازی و شناسایی ترکیبات
- ۵۱ ۲-۳-تهیه سیلیکاژل عامل دار شده با کلر (سیلیکا کلرید)
- ۵۲ ۲-۴-تهیه سیلیکاژل عامل دار شده با هیدرازین (سیلیکا هیدرازین)
- ۵۳ ۲-۵-تعیین مقدار بهینه هیدرازین
- ۵۳ ۲-۶-بررسی بهترین حلال
- ۵۳ ۲-۷- سنتز آزین ها در حضور سیلیکا هیدرازین
- ۵۴ ۲-۷-۱- سنتز ۴،۴-کلرو بنزال آزین
- ۵۵ ۲-۷-۲- سنتز ۴،۴-N,N-دی متیل آمینو بنزال آزین
- ۵۶ ۲-۷-۳- سنتز ۴،۴- متوکسی بنزال آزین
- ۵۷ ۲-۷-۴- سنتز ۵-متیل فورفورال آزین
- ۵۸ ۲-۸- سنتز پیرازولون ها در حضور سیلیکا هیدرازین

۲-۸-۱- سنتز ترکیب ۴-(۴-کلرو بنزیلیدن)-۳-متیل ۱-H-پیرازول-۵-(۴H)-اون در حضور سیلیکا هیدرازین،  
۵۸ اتیل استواسات و ۴-نیترو بنزالدهید

## ۵۹ فصل سوم: بحث و نتایج

۶۰ ۳-۱- بررسی بهینه سازی مقدار سیلیکا هیدرازین

۶۱ ۳-۲- بررسی انتخاب حلال مناسب

۶۱-۶۴ ۳-۳- نتایج بررسی سنتز آزين های مختلف در حضور سیلیکا هیدرازین

۶۴-۶۵ ۳-۴- بررسی قابلیت بازیابی سیلیکا هیدرازین

۶۵ ۳-۵- نتایج بررسی سنتز پیرازولون های مختلف در حضور سیلیکا هیدرازین

۶۶-۶۸ ۳-۶- نتایج بررسی سنتز ترکیب ۴-(۴-نیترو بنزیلیدن)-۳-متیل ۱-H-پیرازول-۵-(۴H)-اون

۶۹ ۳-۷- تفسیر طیف ها

۶۹ ۳-۷-۱- تفسیر طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۴،۴-کلرو بنزال آزين

۶۹ ۳-۷-۲- تفسیر طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۴،۴-N,N-دی متیل آمینو بنزال آزين

۷۰ ۳-۷-۳- تفسیر طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۴،۴-متوکسی بنزال آزين

۷۰ ۳-۷-۴- تفسیر طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۵-متیل فورفورال آزين

۷۱ ۳-۷-۵- تفسیر طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۴-(۴-نیترو بنزیلیدن)-۳-متیل ۱-H-پیرازول-۵-(۴H)-اون

۷۱ ۳-۸- نتیجه گیری

۷۲ ۳-۹- طیف ها

۷۲ ۳-۹-۱- طیف IR-Drift سیلیکا کلرید

- ۷۳ ۲-۹-۳ طیف IR-Drift سیلیکا هیدرازین
- ۷۴ ۳-۹-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  (۴،۴-کلرو بنزال آزین)
- ۷۵ ۴-۹-۳ گسترش طیف  $^1\text{H-NMR}$  (۴،۴-کلرو بنزال آزین)
- ۷۶ ۵-۹-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  (N,N-۴،۴-دی متیل آمینو بنزال آزین)
- ۷۷ ۶-۹-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  (۴،۴-متوکسی بنزال آزین)
- ۷۸ ۷-۹-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  (۵-متیل فورفورال آزین)
- ۷۹ ۸-۹-۳ طیف IR ترکیب ۴-(۴-نیترو بنزیلیدن)-۳-متیل ۱-H-پیرازول-۵-(۴H)-اون
- ۸۰ ۹-۹-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۴-(۴-نیترو بنزیلیدن)-۳-متیل ۱-H-پیرازول-۵-(۴H)-اون
- ۸۱ ۱۰-۹-۳ گسترش طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۴-(۴-نیترو بنزیلیدن)-۳-متیل ۱-H-پیرازول-۵-(۴H)-اون
- ۸۲ منابع:

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶۰	جدول ۱-۳- بررسی بهینه سازی مقدار سیلیکا هیدرازین
۶۱	جدول ۲-۳- بررسی انتخاب حلال مناسب
۶۲	جدول ۳-۳- نتایج بررسی سنتز آزین های مختلف در حضور کاتالیست سیلیکا هیدرازین، آلدهید های مختلف و حلال اتانول در دمای اتاق
۶۵	جدول ۴-۳- نتایج بررسی بازیابی سیلیکا هیدرازین بر اساس مقادیر بهینه در واکنش با ۴-هیدروکسی بنزالدهید
۶۷	جدول ۵-۳- نتایج بررسی سنتز پیرازولون های مختلف در حضور مقدار بهینه سیلیکا هیدرازین، آلدهید های مختلف و حلال اتانول در دمای اتاق

## فصل اول

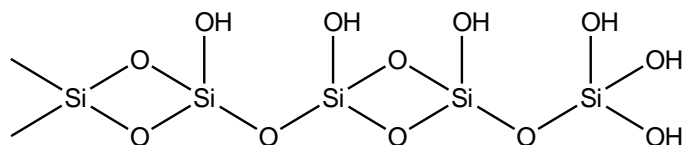
مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته



## ۱- سیلیکاژل<sup>۱</sup>

سیلیکاژل، در سال ۱۶۴۰ بر اساس یک حس کنجکاوی علمی بوجود آمد. روش مصنوعی تهیه سیلیکاژل، در سال ۱۹۱۹ برای اولین بار توسط یک دانشمند امریکایی با نام والتر پاتریک<sup>۲</sup> ارائه شد. سیلیکاژل، یک ماده دانه ای، شیشه ای و متخلخل به فرم سیلیکون دی اکسید، که سطح مقطع موثر آن ۸۰۰ (متر مربع بر گرم) می باشد و از سدیم سیلیکات ساخته می شود، این ماده سخت و چسبنده است و نسبت به خانواده ی ژل ها، مانند ژلاتین و آگار محکم تر و سخت تر می باشد.

سیلیکاژل، یک ماده طبیعی است که به صورت معدنی خالص سازی شده و به فرم های دانه ای و زنجیری بدست می آید، این ماده به دلیل آن که غیر سمی است و آتش گیر نمی باشد کاربرد های مختلفی دارد. در جنگ جهانی اول برای جذب بخارات و گازها، در ماسک های ضد گاز مورد استفاده قرار گرفت، این ماده به دلیل اینکه اندازه منافذ ذرات آن ۲/۴ نانومتر می باشد و میل ترکیبی زیادی با ملکول های آب دارد، می تواند به عنوان یک خشک کننده و جاذب رطوبت مورد استفاده قرار گیرد. در صنعت می تواند با جذب رطوبت از تخریب و فاسد شدن بسیاری از مواد جلوگیری کند و به دلیل خاصیت گزینش پذیری این ماده، در ساخت کاغذ های TLC جهت ردیابی واکنش ها به کار می رود، همچنین با توجه به ساختار سیلیکاژل گونه های شیمیایی می توانند جایگزین گروه هیدروکسی در این ساختار شوند و به عنوان کاتالیزور یا واکنشگر نقش مهمی در سنتز گستره ی وسیعی از ترکیبات آلی ایفا کنند.



شما ی ۱-۱: ساختار سیلیکاژل

---

1. Silicagel

2. valter patric

## ۱-۱- معرفی و اهمیت سیلیکاژل عامل دار شده

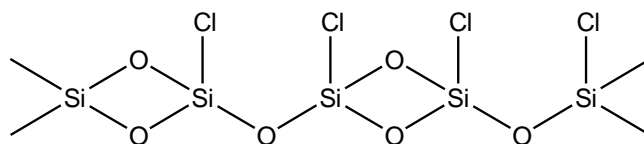
سیلیکاژل به دلیل سطح موثر و مناسبی که دارد می‌تواند یک جایگاه مناسب برای انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی باشد. سیلیکاژل در واکنش‌های شیمیایی به دو صورت به انجام واکنش کمک می‌کند:

۱- سیلیکاژل به عنوان بستر:

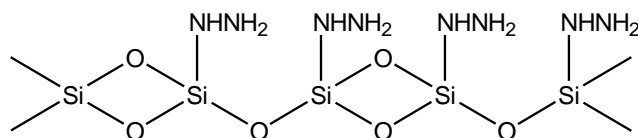
سیلیکاژل به دلیل سطح موثر و مناسبی که دارد می‌تواند در افزایش راندمان و کاهش زمان واکنش موثر باشد.

۲- سیلیکاژل به عنوان حامل:

واکنشگرها به خصوص کاتالیزورها را می‌توان بر روی سیلیکاژل قرار داد و از آن در واکنش‌ها استفاده نمود. بر همکنش کاتالیزور و سیلیکاژل می‌تواند به صورت فیزیکی باشد که در این حالت سیلیکاژل فراهم کننده بستر مناسب برای انجام واکنش می‌باشد که می‌تواند باعث افزایش سرعت واکنش گردد. سیلیکاژل همچنین می‌تواند به صورت شیمیایی با واکنشگر یا کاتالیزور بر همکنش کند و سیلیکاژل عامل دار شده را ایجاد نماید. شمای زیر دو نمونه سیلیکاژل عامل دار شده را نشان می‌دهد.



شمای ۱-۲: ساختار سیلیکا کلرید

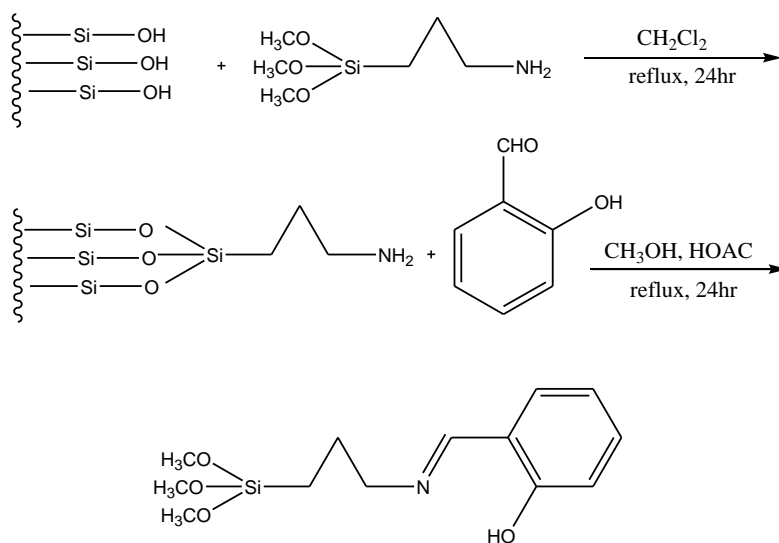


شمای ۱-۳: ساختار سیلیکا هیدرازین

## ۲-۱- کاربرد سیلیکاژل عامل دار شده در سنتز انواع ترکیبات آلی

### ۱-۲-۱- سنتز ۲-((۳-سیلیل پروپیل ایمینو)متیل)فنول

در سال ۲۰۱۲ مرتضوی<sup>۱</sup> و همکاران [۱] روشی برای سنتز ترکیب ۲-((۳-سیلیل پروپیل ایمینو)متیل) فنول ارائه دادند. ابتدا باید تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین در حلال دی کلرومتان خشک با سیلیکاژل در شرایط رفلکس به مدت ۲۴ ساعت واکنش داده تا واکنشگر بر روی سیلیکاژل نشانده شده و آماده آزاد شدن در مرحله بعدی واکنش باشد. سپس سیلیکاژل ساپورت شده را همراه سالیسیل آلدهید و استیک اسید در حلال متانول با نسبت استوکیومتری مشخص در شرایط رفلکس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود تا واکنش انجام شده و محصول آلی مورد نظر تشکیل شود.

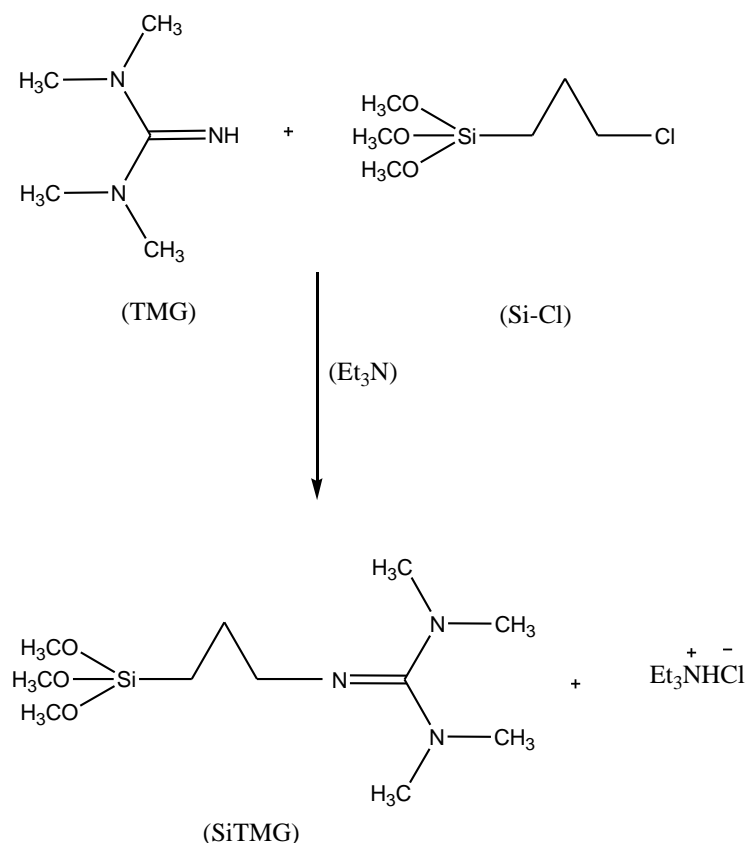


شماي ۱-۴: ساختار ۲-((۳-سیلیل پروپیل ایمینو)متیل) فنول

با توجه به واکنش فوق سیلیکا ساپورت شده با تری متوکسی سیلیل آمین یک پودر سفید رنگ است، اما محصول نهایی واکنش یک پودر زرد رنگ است.

### ۱-۲-۲-سنتر ۳-نیترو متیل سیکلو پنتانون

در سال ۲۰۰۶ جوسیلین<sup>۱</sup> و همکاران [۲] برای سنتر این ترکیب ابتدا تترا متیل گوانیدین با سطح سیلیکا پیوند کوالانسی داده و سپس سیلیکا ساپورت با تترا متیل گوانیدین به عنوان یک کاتالیست و واکنشگر پایه برای انجام واکنش افزایش مایکل به نیترو متان اضافه می‌شود. لازم به ذکر است محصول واکنش با نسبت هم مولار از واکنش دهنده ها در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت با بازده بالا تولید می‌شود. از ویژگی‌های کاتالیست سیلیل تترا متیل گوانیدین این است که به راحتی بازیابی شده و با محیط زیست سازگار است. شمای زیر واکنش تهیه کاتالیست را نشان می‌دهد.



شمای ۱-۵: ساختار کاتالیست سیلیل تترا متیل گوانیدین