

بسمه تعالی

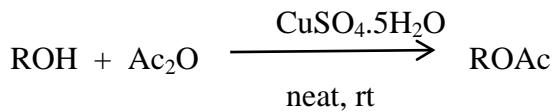
دانشکده علوم پایه

xx

(این چکیده به منظور چاپ در پژوهش نامه دانشگاه تهیه شده است)

چکیده پایان نامه (شامل خلاصه، اهداف، روش های اجرا و نتایج به دست آمده) :

استیل دار کردن الکل ها، فنول ها و آمین ها یکی از تبدیل های متداول در سنتز آلی است، زیرا با این روش، گروه عاملی هیدروکسیل به گروه استیل تبدیل می شود؛ گروهی که در شرایط اسیدی پایدار اما در شرایط بازی به آسانی برداشته می شود. متداول ترین و ارزان قیمت ترین واکنشگر برای انجام استیل دار کردن، ایندرید استیک است. واکنش استیل دار کردن با ایندرید استیک هم در مجاورت بازهایی نظیر پیریدین و هم در مجاورت اسیدهایی نظیر P-تولوئن سولفونیک اسید، ZnCl<sub>2</sub> و ... انجام شده است. ما موفق شده ایم با بهره گیری از CuSO<sub>4</sub>. 5H<sub>2</sub>O نقش کاتالیزگر، در شرایط عاری از حلal و دمای اتاق واکنش استیل دار کردن را انجام دهیم:



از ویژگی های برجسته ای روش فوق می توان به راندمان های بالا، زمان کوتاه و استحصال آسان آن اشاره کرد.

■ تاریخ و امضاء:



نظر استاد راهنما برای چاپ در پژوهش نامه دانشگاه مناسب است

\_\_\_\_\_ مناسب نیست





دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

گروه: شیمی

دانشکده: علوم پایه

پایان نامه برای دریافت درجهٔ کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی آلی

عنوان:

تبديل گروه عاملی هیدروکسیل به گروه عاملی استات با بهره گیری از نانو کاتالیزگرهای

و نیز کاتالیزگرهای جدید

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر علی عزآبادی

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر نادر زبرجد شیراز

پژوهشگر:

مهناز مسیبیان

زمستان ۹۱

### تقدیم:

استاد کر اقدر وار جندم جناب آقای دکتر عز آبادی که صبورانه با راهنمایی های ارزنده، دقیق و مستمر خویش، مرادر این کار پژوهشی میری کردند و بهمین استاد کرامی جناب آقای دکتر زبرجد که به عنوان مشاور در این پژوهه همکاری داشتند و استاد خوبم سرکار خانم دکتر صمدی زاده که زحمت داوری این پایان نامه را برعهده گرفتند. لذاضمن مشکرو پاس فراوان، سلامتی و توفیق روز افزون این بزرگواران را از درگاه خداوند متعال خواستارم.

### تقدیم:

خانواده‌ی عزیز و ارزشمند که در تمام سخنات زنگی، مشقتانه یار و پشتیبانم بوده‌اند.

### و... تقدیم:

همی کسانی که اندیشیدن آموختند نه اندیشه ها را، که نه فقط در حاضره، بلکه در حاضرم جاودا شدند.



سپاس بیکران یگانه پروردگارم را که تنهاست ولی برای قنایه، معموقی بی همتاست.

ستایش، مسعودی را سخراست که خلقت عظیم است و عظمتی لایق تری، او که ستیندگان، شکرش توانند و شمارندگان، شمار نعیم ندانند و توصیف کران، در صفحه حیران و سرگردانند. هر یکی از چنانچه ای که با جلوه ای از نور نقشی از جان بر لوح وجود گذاشت و اورا نظرت و فکرت آموخت.

بارالله...! سر تعظیم بر آستان کبیری ای ات می سایم و خالصانه از تو می خواهم که یادت را بخط به بخط به دلم ارزانی کنی تما به آن آرامگیرم، چرا که خود فرموده ای: «بزرگترین سختی وعدایم آن است که یادم را از بندۀ ای گلگیرم»؛ و تو را شاکرم بر تجلی قدسی پدر و مادر، زیباترین هدیه ات به انسان.

پدر عزیز و مادر نازنینم؛ بر دستان پر مهرستان هزاران بوسه می عشق و سپاس می زنم که همواره بر اشکم صبور بودید و بر لجنتم آرام. شما که دامان معرفت، بال پروازم شدید تا سایموزم زندگی موبیتی است جاودان که در آن صبوری، ایمان است ن تخلل؛ خویشتن داری، آرامش است ن سکوت؛ ناکامی، تاخیر است ن شکست و دعا، نیاش است ن انتظار.

## تعهد نامه اصالت پایان نامه کارشناسی ارشد

اینجانب مهندس مسیبیان دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد نا پیوسته به شماره دانشجویی  
۸۸۱۰۶۸۹۵۱۰۰ در رشته‌ی شیمی آلی که در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۲۹ از پایان نامه خود تحت عنوان : تبدیل  
گروه عاملی هیدروکسیل به گروه عاملی استات با بهره گیری از نانو کاتالیزگرها و نیز کاتالیزگرهای جدید  
با کسب نمره‌ی بیست تمام و درجه‌ی عالی دفاع نموده ام بدینوسیله متعهد می‌شوم :

- ۱- این پایان نامه حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه ، کتاب ، مقاله و ...) استفاده نموده ام ، مطابق ضوابط و رویه‌های موجود ، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست ذکر و درج کرده ام.
- ۲- این پایان نامه قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح ، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاهها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است .
- ۳- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل ، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب ، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه داشته باشم ، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم .
- ۴- چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود ، عواقب ناشی از آن را بپذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت .

نام و نام خانوادگی : مهندس مسیبیان

تاریخ و امضاء :

بسمه تعالى

در تاریخ : ۱۳۹۱/۱۱/۲۹

دانشجوی کارشناسی ارشد خانم مهناز مسیبیان از پایان نامه خود دفاع نموده و با  
نمره ۵۰ بحروف بیست تمام و با درجه ی عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء استاد راهنمای

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: شیمی سبز
۲	۱-شیمی سبز
۳	۲-شیمیدان های سبز
۴	۳-مزایای شیمی سبز
۵	۴-اصول دوازده گانه‌ی شیمی سبز
۷	۵-دستاوردهای شیمی سبز
۹	فصل دوم: واکنش‌های آلی در شرایط بدون حلال
۱۰	۱-۲- مقدمه
۱۱	۲-۲- تعریف مفهوم واکنش
۱۳	۳-۲- واکنش‌های آلی در شرایط بدون حلال
۱۵	۴-۲- مزایای واکنش‌های بدون حلال
۱۶	۵-۲- معایب واکنش‌های بدون حلال
۱۶	۶-۲- فرضیات مکانیسمی در واکنش‌های بدون حلال
۱۸	۱-۶-۲- مکانیک شیمیابی (سایش)
۲۲	۲-۶-۲- تابش ماکروویو (تابش دهی ریز موج)

۲۵	۳-۶-۲- تابش دهی فراصوت
۲۶	۴-۶-۴- گرمایش قراردادی
۲۶	۷-۲- برخی از واکنش های آلی در شرایط بدون حلال
۲۷	۱-۷-۲- واکنش های حفاظت
۳۶	۲-۷-۲- واکنش های حفاظت زدایی
۳۹	۳-۷-۲- واکنش های حذفی
۴۲	فصل سوم: کاتالیزگرهای
۴۳	۱-۳- مقدمه
۴۳	۲-۳- تعریف کاتالیزگر
۴۵	۳-۳- انواع کاتالیزگرهای
۴۵	۱-۳-۳- طبقه بندی کاتالیزگرهای
۴۶	۲-۳-۳- مزایای استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن
۴۷	۳-۳-۳- کاتالیزگرهای جامد
۴۸	۳-۳-۴- اسیدهای جامد در واکنش های آلی
۴۹	۳-۳-۵- کاتالیزگر مرغوب و نامرغوب
۴۹	۳-۳-۶- کاتالیزگرهای طبیعی
۵۰	۳-۴- مکانیسم اثر کاتالیزگر بر روی واکنش های آلی
۵۱	۳-۵- روش های افزایش سطح کاتالیزگر

۶-۳- غیر فعال شدن کاتالیزگر.....	۵۲
۷-۳- بازیابی کاتالیزگرها.....	۵۳
۸-۳- کاربرد کاتالیزگرها در صنعت.....	۵۴
۹-۳- لزوم استفاده از کاتالیزگرها در واکنش های حفاظت / حفاظت زدایی.....	۵۴
۱۰-۳- مس II سولفات ۵ آبه، کاتالیزگر کارآمد.....	۵۵
۱۰-۳-۱- داده های مربوط به مس II سولفات ۵ آبه در شرایط استاندارد.....	۵۷
۱۰-۳-۲- کاربرد مس II سولفات ۵ آبه در صنایع شیمیایی.....	۵۸
۱۰-۳-۳- کاربرد مس II سولفات ۵ آبه در کشاورزی.....	۵۹
۱۰-۳-۴- کاربرد مس II سولفات ۵ آبه در پزشکی.....	۶۰
۱۰-۳-۵- دیگر ترکیبات مس و کاربرد آن ها.....	۶۱
۱۰-۳-۶- برخی واکنش های کاتالیز شده با استفاده از مس II سولفات ۵ آبه.....	۶۲
<b>فصل چهارم: استیل دار کردن.....</b>	<b>۶۵</b>
۴-۱- مقدمه.....	۶۶
۴-۲- الکل ها ترکیباتی بنیادین در شیمی آلی.....	۶۶
۴-۲-۱- خواص فیزیکی الکل ها.....	۶۸
۴-۲-۲- برخی از کاربردهای الکل ها.....	۶۸
۴-۲-۳- واکنش های الکل ها.....	۶۹
۴-۳- حفاظت از الکل ها.....	۷۰

۴-۱-۳-۱- طبقه بندی گروه های حفاظت شده.....	۷۲
۴-۲-۳- گروه های محافظه الكل ها.....	۷۲
۴-۴- حفاظت از الكل ها به عنوان استر.....	۷۳
۴-۴-۱- حفاظت زدایی.....	۷۸
۴-۵- حفاظت از الكل ها به عنوان سیلیل اترها.....	۷۹
۴-۵-۱- حفاظت زدایی.....	۸۱
۴-۶- حفاظت از الكل ها به عنوان آلكوکسی اتر.....	۸۳
۴-۶-۱- حفاظت از الكل ها به عنوان تترا هیدرو پیرانیل (THP) اتر.....	۸۴
۴-۶-۲- حفاظت از الكل ها به عنوان متوكسی متیل (MOM) اترها.....	۸۷
۴-۶-۳- حفاظت زدایی.....	۸۸
۴-۷- حفاظت از الكل ها به عنوان توسیلات.....	۹۰
۴-۸- استرها، خواص و کاربرد آن ها.....	۹۱
۴-۸-۱- تهیه ای استرها.....	۹۲
۴-۸-۲- تهیه ای استرها با استفاده از نانوذرات طلا.....	۹۴
۴-۹- حفاظت از مشتقات نیتروژنی.....	۹۶
۴-۹-۱- آمین ها.....	۹۶
۴-۹-۲- حفاظت از آمین ها.....	۹۶
۴-۹-۳- حفاظت زدایی.....	۹۸

۴-۱۰-آمیدها، خواص و کاربرد آن ها	۹۸
۴-۱۰-۱-تهیه ی آمیدها	۹۹
۴-۱۰-۲- واکنش های آمیدها	۹۹
۴-۱۱- حفاظت گزینشی از ترکیبات چند کارکردی	۱۰۰
۴-۱۱-۱- حفاظت از دی ال ها	۱۰۱
۴-۱۱-۲- حفاظت زدایی گزینشی ترکیبات چند کارکردی	۱۰۲
۴-۱۲- حفاظت از آلدهیدها و کتون ها به عنوان ایمین ها یا انامین ها	۱۰۴
۴-۱۲-۱- حفاظت زدایی از مشتقات نیتروژنی	۱۰۴
۴-۱۳- مایعات یونی، محیط شیمیایی سبز	۱۰۶
۴-۱۳-۱- واکنش های استیل دار کردن الكل ها، فنول ها و	۱۰۸
ترکیبات نیتروژنی در مایعات یونی	
۴-۱۴- کاتالیزگرهای مورد استفاده در واکنش های استیل دار کردن	۱۰۹
<b>فصل پنجم: بخش تجربی</b>	۱۱۵
۵-۱- مشخصات دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده	۱۱۶
۵-۲- بهینه سازی شرایط واکنش	۱۱۶
۵-۲-۱- بررسی اثر دما	۱۱۷
۵-۲-۲- بررسی اثر کاتالیزگر	۱۱۷
۵-۲-۳- بررسی اثر حلال	۱۱۸

۱۱۹	۴-۲-۵- کتترل واکنش، مراحل work up و خالص سازی محصول
۱۲۳	۳-۵- آزمایش ها و مشتق سازی
۱۲۳	۱-۳-۵- ستز مشتق با بنزیل الكل
۱۲۴	۲-۳-۵- ستز مشتق با ۴-کلرو بنزیل الكل
۱۲۴	۳-۳-۵- ستز مشتق با ۴-برمو بنزیل الكل
۱۲۵	۴-۳-۵- ستز مشتق با ۲-متیل بنزیل الكل
۱۲۵	۵-۳-۵- ستز مشتق با ۴-متوكسی بنزیل الكل
۱۲۶	۶-۳-۵- ستز مشتق با $\beta$ -نفتول
۱۲۶	۷-۳-۵- ستز مشتق با بنزهیدرول
۱۲۷	۸-۳-۵- ستز مشتق با ۲-فنیل اتانول
۱۲۷	۹-۳-۵- ستز مشتق با فنول
۱۲۸	۱۰-۳-۵- ستز مشتق با ۴-نیترو فنول
۱۲۸	۱۱-۳-۵- ستز مشتق با ۲، ۴ دی نیترو فنول
۱۲۹	۱۲-۳-۵- ستز مشتق با ۲-نیترو آنیلین
۱۲۹	۱۳-۳-۵- ستز مشتق با ۳-نیترو آنیلین
۱۳۰	۱۴-۳-۵- ستز مشتق با ۴-نیترو آنیلین
۱۳۰	۱۵-۳-۵- ستز مشتق با ۴-کلرو آنیلین
۱۳۱	۱۶-۳-۵- ستز مشتق با ۴-برمو آنیلین

۱۷-۳-۵- سنتز مشتق با ۴- متوكسى بنزيل آمين.....	۱۳۱
۱۸-۳-۵- سنتز مشتق با دی فنيل آمين.....	۱۳۲
۱۹-۳-۵- سنتز مشتق با ۲- آدامانتانول.....	۱۳۲
۲۰-۳-۵- سنتز مشتق حاصل از مخلوط ۴- كلرو بنزيل الكل و.....	۱۳۳
۴- كلرو آنيلين	
۲۱-۳-۵- سنتز مشتق حاصل از مخلوط الكل نوع اول و دوم.....	۱۳۳
۴-۵- ساير کاتاليزگرهاي مورد استفاده.....	۱۳۵
۵-۵- بررسی طيف IR و $^1\text{H-NMR}$ محصولات.....	۱۳۸
۶-۵- تفسير طيف IR و $^1\text{H-NMR}$ محصول ۴- كلرو بنزيل استات.....	۱۳۹
۷-۵- بررسی مکانیسم واکنش.....	۱۴۰
۸-۵- بحث و نتیجه گیری.....	۱۴۲
پيوست ها.....	۱۴۳
طيف های IR و $^1\text{H-NMR}$ محصولات.....	۱۴۴
همایش ها.....	۱۹۰
منابع و مأخذ.....	۱۹۷

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول(۳-۱): داده های مربوط به $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در شرایط استاندارد.....	۵۷
جدول(۴-۱): استیل دار کردن در حضور کاتالیزگرهای مختلف.....	۷۷
جدول(۴-۲): حفاظت زدایی در مجاورت انواع کاتالیزگرهای.....	۷۸
جدول(۴-۳): سیلیل دار کردن الكل ها و فنول ها.....	۸۰
جدول(۴-۴): حفاظت زدایی از سیلیل اترها در حضور کاتالیزگرهای مختلف.....	۸۳
جدول(۴-۵): حفاظت از الكل ها به عنوان تترا هیدرو پیرانیل (THP) اتر.....	۸۶
جدول(۴-۶): حفاظت از الكل ها به عنوان متوكسی متیل (MOM) اتر.....	۸۸
جدول(۴-۷): انواع واکنش های حفاظت زدایی در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف.....	۹۰
جدول(۴-۸): حفاظت زدایی گزینشی ترکیبات چند کارکردی.....	۱۰۳
جدول(۴-۹): فهرست انواعی از کاتالیزگرهای مورد استفاده در.....	۱۱۰
واکنش های استیل دار کردن	

جدول(۱-۵): بهینه سازی دما.....	۱۱۷
جدول(۲-۵): بهینه سازی میزان کاتالیزگر مصرفی.....	۱۱۸
جدول(۳-۵): بررسی اثر حلال.....	۱۱۹
جدول(۴-۵): نتایج کلی واکنش های انجام شده.....	۱۳۴
جدول(۵-۵): سایر کاتالیزگر های مورد آزمایش.....	۱۳۶
جدول(۶-۵): سایر مشتقات.....	۱۳۷
جدول(۷-۵): اطلاعات طیفی محصولات.....	۱۳۸

# فصل اول:

شیمی سبز



## ۱-۱- شیمی سبز<sup>۱</sup>

تأثیر گستردۀ شیمی در پیشرفت جوامع بشری و نقش آن در زمینه های گوناگون صنعتی، اقتصادی و غیره بر کسی پوشیده نیست، اما آسیب های ناشی از مواد شیمیایی همواره می تواند برای آدمی و محیط زیست خطر ساز باشد، لذا دگرگونی در شیوه‌ی ساخت مواد شیمیایی در راستای کاهش مضرات و آسیب های آن به سلامت آدمی و محیط زیست، یک ضرورت اساسی به حساب می آید.

سازگار کردن ترکیبات شیمیایی سنتزی با طبیعت، در شاخه‌ای از شیمی با عنوان شیمی سبز بیان می شود که امروزه بسیار مورد توجه شیمیدان‌ها می باشد. به عبارت دیگر، شیمی سبز شامل طراحی فرآورده‌ها و فرآیندهای شیمیایی می باشد که به کار گیری و تولید مواد آسیب رسان به سلامت آدمی و محیط زیست را کاهش می دهد و یا از بین می برد. بنابراین می توان از شیمی سبز به عنوان تحولی شگرف یاد کرد که نه تنها پایداری محیط و سود بخشی را به ارمغان می آورد بلکه از خطرات و فاجعه‌های گوناگون صنعتی نیز می کاهد. آقای راجرز آلاما<sup>۲</sup> پژوهشگر و رئیس مرکز تولید صنعتی سبز دانشگاه آلاما می گوید: شیمی سبز عبارت است از ساخت محصولات با استفاده از روش‌های جدیدی که متناسب با اهداف سه گانه‌ی محیط زیست پایدار، اقتصاد پایدار و جامعه‌ی پایدار است.

امروزه با توجه به نقش اساسی علم شیمی در خلق تمدن جدید، بسیاری از ابداعات، اختراعات و آفرینش‌های علمی - فناورانه به دنبال توسعه‌ی روش‌های سنتزی تازه‌ای هستند که علاوه بر صرفه‌ی اقتصادی از نظر محیطی نیز مورد قبول جوامع مختلف بشری باشد.

<sup>1</sup> Green Chemistry

<sup>2</sup> Rajerz alabama

## ۲-۱- شیمیدان های سبز

به محققان فعال در حوزه‌ی شیمی سبز، شیمیدان‌های سبز گویند. در دهه‌ی اخیر، بعضی از شیمیدان‌ها نگرش خود را متوجه تولید محصولاتی با حداقل مواد سمی کرده‌اند. در حقیقت شیمی سبز نوعی شستشوی سبز فن آوری‌های قدیمی نیست بلکه، بخش اصلی فن آوری‌های جدیدی است که کارایی بهتری دارند، ارزان‌تامام‌می‌شوند، به انرژی کمتری نیاز دارند و همچنین در یک دوره‌ی کامل تولید محصول نهایی از مواد خام، آلودگی کمتری ایجاد می‌کنند. بنابراین می‌توان گفت هدف نهایی شیمی سبز افزایش کیفیت زندگی در یک کره‌ی زمین پاک‌تر، ایمن‌تر و بهره‌ورت‌می‌باشد.

## ۳-۱- مزایای شیمی سبز

قانون جلوگیری از تولید آلودگی‌ها و پسماندهای صنعتی اولین بار در سال ۱۹۹۰ به صورت جهانی به تصویب رسید. طبق این قانون، کاهش آلودگی در منشأ اساساً روندی متفاوت‌تر و مطلوب‌تر از مدیریت زباله و کترول آلودگی است. امروزه دیگر اقتصادی و مقرن به صرفه بودن یک روش نمی‌تواند برای یک شیمیدان کافی باشد بلکه قابلیت بازیافت مواد اولیه، زیست سارگار بودن روش‌ها و بی‌خطر بودن محصولات از دیگر ابعاد مهمی است که باید در کنار توجیه اقتصادی در نظر گرفته شود. فرآگیری آلودگی‌ها و پراکندگی آن‌ها در مقیاس جهانی از یک سو و افزایش روز افزون بهای مواد پتروشیمی و صنعتی از سوی دیگر، موجب شده است تا کشورهای پیشرفته و در حال رشد به

شیمی سبز و راه کارهای ارزان تر و سالم تر آن روی آورند. بنابراین شیمی سبز موضوعی است بین المللی، زیرا پراکنده شدن سموم و آلودگی ها پیامدهای جهانی دارد. برای مثال نشت بنزین که در سال ۲۰۰۵ بر اثر واژگونی کشتی در کشور چین اتفاق افتاد، به آب آشامیدنی میلیون ها نفر آسیب رساند.

به طور کلی استفاده از شیمی سبز با کاستن مخارج همراه است که کاهش یا حذف کلی مخارج از بین بردن پسماندها و آلودگی ها نیز جزئی از آن به شمار می آید که به دنبال آن اثرات منفی ناشی از رها شدن آلودگی در محیط زیست را نیز به حداقل می رساند. این دو عامل می توانند زمینه ی رقابت پذیری بیشتر برای فعالیت در حوزه ی شیمی سبز را برای کشورها و شرکت های بزرگ صنعتی فراهم می نماید. به نظر می رسد چشم انداز آینده ی شیمی از رویکردهای سازنده و روش های ایمن شیمی سبز سرچشمه خواهد گرفت. در همین راستا یک شبکه ی جهانی از شیمیدان ها و طرفداران محیط زیست، اصولی ۱۲ گانه را به عنوان اصول کلی شیمی سبز معرفی کرده اند.

#### ۱-۴- اصول دوازده گانه ی شیمی سبز

اصل اول : پیشگیری از تولید فراورده های بیهوده بهتر است که از ساخت و تولید زیاله و پسماندهای سمی جلوگیری شود تا این که پس از تولید به فکر پاک کردن آن ها از محیط زیست باشیم.

اصل دوم : اقتصاد دائم، افزایش بهره وری