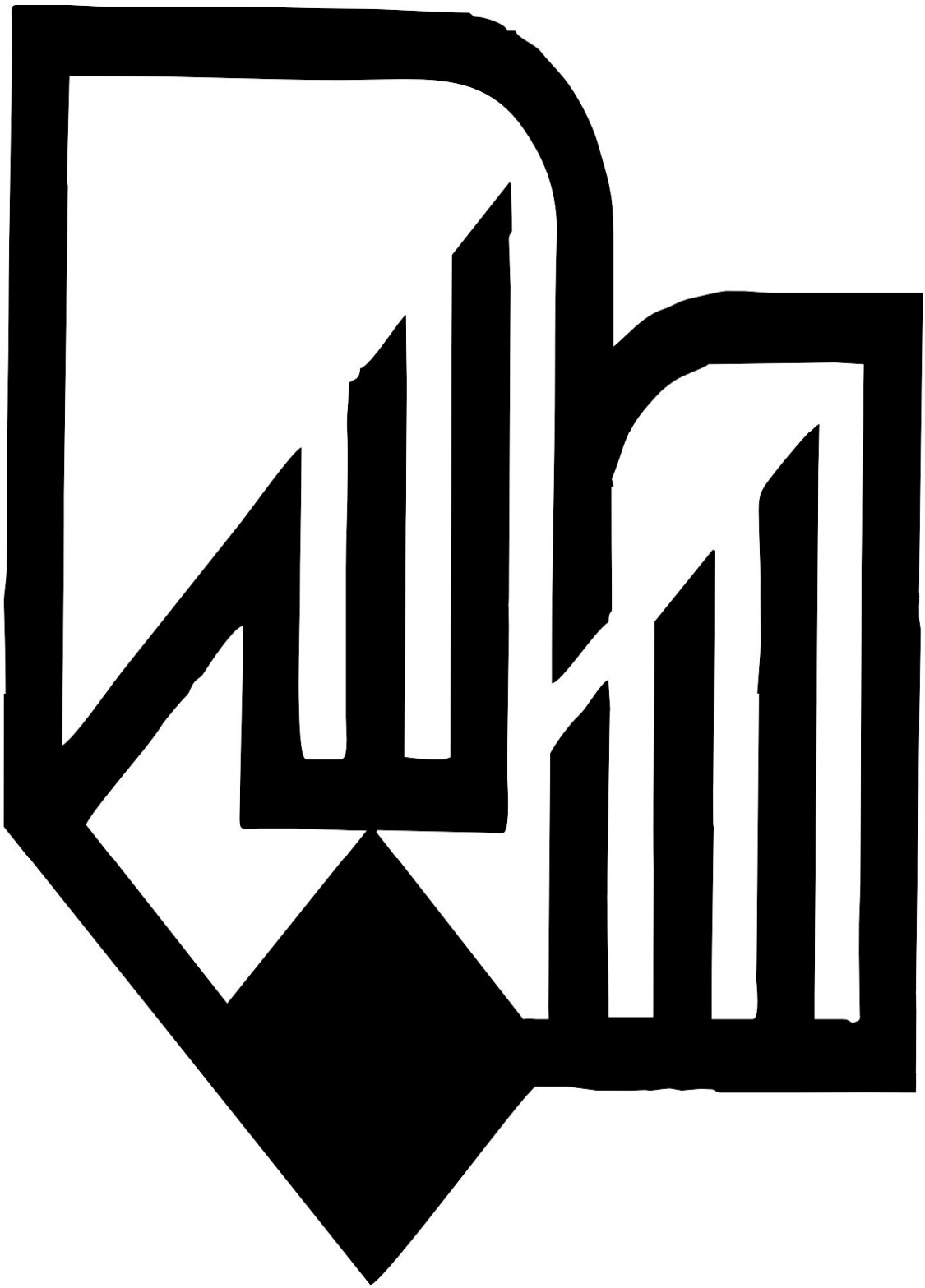

دانشگاه کاشان

دانشکده‌ی شیمی

گروه شیمی آلی

پایان‌نامه

برای اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی آلی

ارایه‌ی روشی جدید و کاربردی برای تهیه‌ی تک‌ظرف مشتق‌های سه استخلافی پیریدین با استفاده از نانوکریستال‌های $MgAl_2O_4$ در شرایط بدون حلال

استاد راهنما:

دکتر جواد صفری

به وسیله:

محمود برجیان بروجنی

آذرماه 1390

تقدیم به **مادرم**

اسطوره‌ی صبر، استقامت وتلاش

تقدیم به **برادرانم**

که در زندگی همیشه راهنمای من هستند

و تقدیم به همه‌ی پویندگان راه علم و دانش

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خداوندی را که نعمت زیستن به من عطا نمود و محبت اولیایش را در جـان مـن قرار داد.

با تمام وجود از خانواده‌ام که بیشترین تلاش برای موفقیتم را داشتند، تشکر می‌نمایم.

برخود لازم می‌دانم از استاد ارجمند، **جناب آقای دکتر صفری**، که راهنمایی این پـروژه را بـه عهده گرفته و دلسوزانه اینجانب را از راهنمایی‌های خردمندانه خودبهره‌مند کردند، کمال تشـکر و امتنان را داشته باشم.

از **جناب آقای دکتر صفایی** و **جناب آقای پروفسـور نعیمـی** کـه مطالعـه‌ی پایـان‌نامـه‌ی اینجانب را بر عهده گرفته و در جلسه‌ی دفاع شرکت نمودند، بسیار سپاس‌گزارم.

در پایان از **جناب آقای دکتر خراسانی‌زاده** که به عنـوان نماینـده‌ی تحصـیلات تکمیلـی در جلسه‌ی دفاع حضور به عمل رساندند،کمال تشکر را دارم.

هم‌چنین قدردان **دوستان و اساتید** دوران تحصیل به پاس تمام زحماتشان می‌باشم.

مناجات

الهی به مستان میخانه‌ات به عقل آفرینان دیوانه‌ات

الهی به آنان‌که در تو گُمند نهان از دل ودیده‌ی مردمند

به دریاکش لُجّه‌ی کبریا که آمد به شأنش فرود إنّما

به دُرّی که عرش است او را صدف به ساقی کوثر ، به شاه نجف

به نور دل صبح خیزان عشق ز شادی به اندُه گریزان عشق

به آن دل پرستان بی پا وسر به شادی فروشان بی شور وشر

به رندان سر مست آگاه دل که هرگز نرفتند جز راه دل

به مستان افتاده در پای خُم به مخمور با مرگ در اشتُلم

به شام غریبان به جام صبوح کز ایشانْست شام سحر را فتوح

کز آن خوبرو چشم بد دور باد غلط دور گفتم که خود کور باد

که خاکم گِل از آب انگور کن سراپای من آتش طور کن

خدا را به جان خراباتیان کزین تهمتِ هستیم وارهان

به میخانه ی وحدتم راه ده دل زنده وجان آگاه ده

برگرفته از دیوان رضی‌الدین آرتیمانی

تاریخ :
شماره:
پیوست :

مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی دانشجو : محمود برجیان بروجنی شماره دانشجویی : ۸۸۱۵۵۵۰۰۰۱

رشته : شیمی گرایش آلی دانشکده : شیمی

عنوان پایان‌نامه :

" ارایه ی روشی جدید و کاربردی برای تهیه ی تک ظرف مشتق های سه ا ستخلافی پیریدین با استفاده از نانو کریستال های $MgAl_2O_4$ در شرایط بدون حلال "

این پایان‌نامه به مدیریت تحصیلات تکمیلی به منظور بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد ارائه می‌گردد.دفاع از پایان نامه در تاریخ ۱۳۹۰/۹/۱ مورد تأیید و ارزیابی هیأت داوران قرار گرفت و با نمره به عدد: ۲۰/۰۰ به حروف: بیست و درجه عالی به تصویب رسید.

اعضاء هیأت داوران

عنوان	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱. استاد راهنما :	دکتر جواد صفری	دانشیار	
۲. متخصص و صاحب نظر داخل دانشگاه :	دکتر حسین نعیمی دکتر جواد صفایی قمی	استاد دانشیار	
۳. نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه :	دکتر حسین خراسانی زاده	استادیار	

ابراهیم نعمتی لای
مدیر تحصیلات تکمیلی

کلیه‌ی حقوق مرتبط بر نتایج مطالعات و ابتکارات و نوآوری ناشی از پژوهش‌های این پایان نامه، متعلق به دانشگاه کاشان می‌باشد.

چکیده:

پیریدین‌ها ترکیب‌های مهمی در شیمی ناجور حلقه‌ها هستند و در بسیاری از ترکیب‌های طبیعی یافت می‌شوند. این ترکیب‌ها به دلیل کاربردهای گوناگونی در صنایع شیمیایی، داروسازی و کشاورزی مورد توجه دانشمندان قرار دارند و همواره تلاش برای تهیه و تولید آن‌ها انجام شده‌است. ۶،۴،۲ ـ تری‌آریل پیریدین‌ها و ساختارهای مشابه آن‌ها هم‌چون ترپیریدین‌ها به علت سامانه مزدوج طولانی و توانایی در برقراری پیوند هیدروژنی و ویژگی‌های کئوردیناسیونی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند.

در این پژوهش سعی در تهیه‌ی ترکیب‌های ۶،۴،۲ـ تری‌آریل پیریدین همگام با اصول شیمی سبز شد. بهینه کردن شرایط واکنش بدون کاتالیزگر در اولین مرحله بررسی شد. سپس کاتالیزگرهای گوناگونی مورد استفاده قرارگرفت تا کارایی بالا و موثر نانوکاتالیزگر منیزیم‌آلومینات مورد استفاده ثابت شود. نتایج نشان داد که استفاده از نانو بلورهای منیزیم‌آلومینات در تهیه‌ی تک‌ظرف6،4،2ـ تری‌آریل‌پیریدین‌ها، روشی آسان، مطمئن و موثر برای پژوهش‌گران در عرصه شیمی آلی است. در ادامه نیز با استفاده از روش‌های گوناگون طیف بینی فرا بنفش، فرو سرخ، تشدید مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن و کربن، تشکیل محصول‌های مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: ۶،۴،۲ـ تری‌آریل‌پیریدین، نانو بلور، بدون حلال

Abstract

Pyridine derivatives are an important class of azaheterocycle found in many natural products. These compounds have also been evoked considerable attention in recent years as these endowed with wide range of pharmaceutical activities and agrochemicals.

2,4,6-triaryl pyridines and other substituted pyridines including the related terpyridines are an important with their π-stacking ability, directional H-bonding and coordination properties. According to these properties, at first we synthesize 2,4,6-triaryl pyridines using green chemistry postulate. Then we were optimized the condition without catalyst condition. After that we were carried out the reaction using nano crystalline $MgAl_2O_4$ as recyclable catalyst. It was found nano crystalline $MgAl_2O_4$ is an efficient and appropriate catalyst for synthesis of 2,4,6-triaryl pyridines. Finally, the structure of compounds was explored by ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, Infra red (IR) and ultraviolet (UV) spectral data.

Keywords: 2,4,6-triaryl pyridines, nano crystalline, solvent–free

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و تاریخچه	
1- سخن نخست	1
1-1- تاریخچه‌ی پیریدین	2
1-2- کاربردهای مهم	3
1-3- روش‌های تهیه‌ی پیریدین	7
1-3-1- روش [5+1]	7
1-3-2- روش [2+2+1+1]	9
1-3-3- روش [2+2+2]	11
1-3-4- روش [3+3]	12
1-3-5- روش [4+2]	15
1-3-6- روش [3+2+1]	17
1-3-7- بررسی روند پیشرفت در تهیه‌ی ۶،۴،۲ــ تری‌آریل‌پیریدین و پیریدین‌های چنداستخلافی	18
1-3-7-1- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری‌آریل‌پیریدین و بررسی ویژگی‌های نورتابی آن‌ها	18
1-3-7-2- تهیه‌ی پیریدین با استفاده از آروییل‌متیلن‌پیریدینیوم ایلید	18
1-3-7-3- تهیه‌ی تری‌آریل‌پیریدین در لایه‌ی جامد	19
1-3-7-4- تهیه‌ی پیریدین‌های چنداستخلافی به صورت تک‌ظرف	21

1-3-7-5- تهیه‌ی پیریدین با به کار بردن زئولیت 22

1-3-7-6- کاربرد فراصوت در تهیه‌ی ترکیب‌های آلی 23

1-3-7-6-1- تهیه‌ی مشتق‌های فروسنیل پیریدین در شرایط فراصوت 24

1-3-7-7- تهیه‌ی مستقیم مشتق‌های پیریدین با استفاده از آمیدها 24

1-3-7-8- روش‌های انجام واکنش شیمیایی در ریزموج 25

1-3-7-8-1- انجام واکنش در حلال و ظرف سرباز 25

1-3-7-8-2- انجام واکنش در حلال و در شرایط حرارتی 26

1-3-7-8-3- انجام واکنش در حلال و ظرف سربسته 26

1-3-7-8-4- انجام واکنش در حلال و عبور مخلوط واکنش از داخل دستگاه به طور پیوسته 27

1-3-7-8-5- انجام واکنش بدون حلال 27

1-3-7-9- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری‌آریل‌پیریدین درشرایط ریزموج و در حضور حلال پلی‌اتیلن‌گلیکول 29

1-3-7-10- تهیه‌ی ترپیریدین‌ها درشرایط ریزموج و در حضور آب 29

1-3-7-11- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری‌آریل‌پیریدین در شرایط بدون حلال 30

1-3-7-12- استفاده از ناجورپلی اسید برای تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری‌آریل پیریدین 31

1-3-7-13- استفاده از کاتالیزگر ناهمگن در تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری‌آریل 32

پیریدین

1-3-7-14- واکنش چهارجزیی برای ساخت ۴،۲ـــ دی آریل سیکلواکتان پیریدین در شرایط ریز موج 33

1-3-7-15- تهیه‌ی ترکیب‌های 4ـ آزا فلورنون در شرایط ریز موج 33

1-3-7-16- تهیه‌ی مشتق‌های سه‌استخلافی پیریدین در شرایط ریزموج 34

1-3-7-17- تهیه‌ی 4ـآریل ـ۶،۲ـ دی(کومارین ـ3ـ ایل) پیریدین 34

1-3-7-18- تهیه‌ی سولفونامیدها از دی‌آمینوپیریدین‌ها 35

1-3-7-19- استفاده از Lـــ پرولین به عنوان کاتالیزگر در تهیه‌ی پیریدین‌ها 36

1-3-7-20- استفاده از مایع یونی در تهیه‌ی تری‌آریل‌پیریدین 37

1-3-7-21- تهیه‌ی مشتق‌های چهار استخلافی پیریدین در شرایط ریزموج 38

1-3-7-22- تهیه‌ی پیریدین‌های چند استخلافی با استفاده از کاتالیزگر بوریک‌اسید در حضور آب 39

1-3-7-23- تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی و بررسی خواص ضد میکروبی آن‌ها 39

1-3-7-24- استفاده از نانوکاتالیزگرها در تهیه‌ی پیریدین‌ها 40

1-3-7-24-1- ویژگی‌های کاتالیزگرها 40

1-3-7-24-2- نانوکاتالیزگرها 41

1-3-7-25- تهیه‌ی آلکیل پیریدین‌ها با استفاده از نانو ذرات 42

1-3-7-26- واکنش سه جزیی تهیه‌ی پیریدین‌های چنداستخلافی با استفاده از نانوذرات‌سیلیس 43

1-4- نگرشی بر اهداف این پایان نامه 44

فصل دوم: روش‌های انجام پژوهش

2-1- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده 46

2-1-1- دستگاه‌های مورد استفاده 46

2-1-1-1- طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن 46

2-1-1-2- طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته‌ی کربن 47

2-1-1-3- طیف‌های فروسرخ 47

2-1-1-4- طیف‌های فرابنفش- مریی 47

2-1-1-5- تعیین دمای ذوب 48

2-1-1-6- دستگاه فراصوت 48

2-1-1-7- دستگاه مورد استفاده برای تولید امواج فراصوت 48

2-1-1-8- دستگاه مورد استفاده برای تولید امواج ریزموج 48

2-1-1-9- مواد مصرفی 48

2-1-1-9-1- حلال‌های مورد استفاده 48

2-1-1-9-2- مواد شیمیایی مورد استفاده 48

2-1-1-10- جداسازی و شناسایی محصول‌ها 48

2-2- روش کار آزمایشگاهی 49

2-2-1- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری آریل پیریدین به روش بازروانی 49

2-2-2- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری آریل پیریدین با استفاده از نانوکاتالیزگر 50

2-2-3- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری آریل پیریدین با استفاده از نانوکاتالیزگر در حضور تابش امواج فراصوت 51

2-2-4- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری آریل پیریدین با استفاده از نانوکاتالیزگر در حضور تابش امواج ریزموج 52

2-3- طبقه بندی و نام‌گذاری محصول‌های تهیه شده 53

2-4- داده‌های طیفی به دست آمده برای تشخیص مشتق‌های ۶،۴،۲ ـ تری آریل‌پیریدین 54

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

3- رویکردی بر بالندگی پژوهش 72

3-1- تهیه‌ی ۶،۴،۲ـ تری‌آریل‌پیریدین و مشتق‌های آن به روش بازروانی 73

3-2- ارایه‌ی راه‌کارهای مناسب برای بهینه‌سازی واکنش تهیه‌ی پیریدین های سه‌استخلافی 74

3-2-1- تعیین نسبت مولی مواد اولیه واکنش 74

3-2-2- تعیین نوع حلال 75

3-2-3- بهینه‌سازی زمان واکنش 76

3-2-4- بهینه‌سازی دمای واکنش 77

3-2-5- دست‌یابی به منبع آمونیاک مناسب 78

3-2-6- دست‌یابی به کاتالیزگر مناسب 79

3-2-7- ساختار اسیپینل 81

3-2-8- بررسی ساختاری نانوذرات مورد استفاده 81

3-2-9- بررسی اثر نانوکاتالیزگر منیزیم‌آلومینات بر دما و زمان واکنش 83

3-2-10- استفاده از شرایط فراصوت در واکنش تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی 84

3-2-11- استفاده از شرایط ریزموج در واکنش تهیه‌ی پیریدین‌ها سه استخلافی 87

3-3- بررسی ساز و کار واکنش 90

3-3-1- واکنش در محیط اسیدی 92

3-3-2- تعیین ساختار کتون‌های آلفا - بتا غیراشباع با استفاده طیف بینی 91

3-3-3- واکنش در محیط بازی 93

3-3-4- تعیین ساختار مشتق‌های ۲،۴،۶ـ تری‌آریل‌پیریدین با استفاده از طیف‌بینی 94

3-3-4-1- طیف‌بینی تشدیدمغناطیسی هسته‌ی هیدروژن در ترکیب 116-الف 94

3-3-4-2- طیف‌بینی تشدیدمغناطیسی هسته‌ی کربن در ترکیب 116-الف 96

3-3-4-3- طیف‌بینی فروسرخ در ترکیب 116-الف 96

3-3-4-4- طیف‌بینی فرابنفش در ترکیب 116-الف 97

3-3-4-5- طیف‌بینی تشدید مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن در ترکیب 116-ح 98

3-3-4-6- طیف‌بینی فروسرخ در ترکیب 116 -ح 100

3-3-4-7- طیف‌بینی تشدید مغناطیسی هسته‌ی کربن در ترکیب 116-ح 100

3-4-3-8- طیف‌بینی تشدید مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن در ترکیب 116- ح 101

3-4-3-9- طیف‌بینی تشدید مغناطیسی هسته‌ی کربن در ترکیب 116- ح 103

3-4-3-10- طیف‌بینی فروسرخ در ترکیب 116- ح 104

3-4- افق‌های پیش‌روی پژوهش‌گران 105

فهرست مراجع 106

پیوست 113

واژه‌نامه 144

جدول3-1- بازده و زمان واکنش تهیه‌ی مشتق‌های پیریدین به روش بازروانی 73

جدول 3-2- بهینه‌سازی مقدار مواد اولیه‌ی واکنش در شرایط بازروانی 75

جدول 3-3- بهینه‌سازی نوع حلال واکنش در شرایط بازروانی 76

جدول 3-4- بهینه‌سازی زمان واکنش در شرایط بازروانی 77

جدول 3-5- بهینه‌سازی دمای واکنش در شرایط بازروانی 78

جدول 3-6- بهینه‌سازی منبع آمونیاک واکنش 79

جدول 3-7- کاتالیزگرها و تسریع‌کننده‌های مورد استفاده در واکنش 80

جدول 3-8- بررسی مقدارکاتالیزگر مورد استفاده در واکنش 83

جدول 3-9- بررسی اثرکاتالیزگر بر دمای واکنش 83

جدول 3-10- بررسی اثرکاتالیزگر بر زمان واکنش 84

جدول 3-11- بهینه‌کردن مقدار کاتالیزگر برای تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی در شرایط فراصوت 85

جدول 3-12- بهینه‌کردن دما در واکنش تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی در شرایط فراصوت 86

جدول 3-13- بررسی شرایط بهینه در واکنش تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی در شرایط ریزموج 88

جدول 3-14- بررسی اثر میزان کاتالیزگر در واکنش تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی در شرایط ریزموج 88

جدول 3-15- تهیه‌ی پیریدین‌های سه‌استخلافی در شرایط ریزموج 89

شکل 1-1- ساختار ترکیب‌های دارای پیریدین 3

شکل1-2- ساختار ترکیب‌های حیاتی دارای پیریدین 4

شکل 1-3- ساختارهای دارویی و کاربردی دارای پیریدین 5

شکل1-4- ساختار ترکیب‌های پرکاربرد پیریدین‌دار 6

شکل1-5- کاربرد پیریدین در شیمی آلی 7

شکل3-1- تصویر TEM نانوکاتالیزگر $MgAl_2O_4$ 82

شکل 3-2- طیف ^1H NMR ترکیب 4ـ کلرو فنیل ـ3ـ پارا تولیل پروپ ـ 2ـ ان ـ 1ـ اون 92

شکل 3-3- طیف گسترده‌ی ^1H NMR ترکیب 4ـ کلرو فنیل ـ3ـ پارا تولیل پروپ ـ 2ـ ان ـ 1ـ اون 93

شکل 3-4- طیف فروسرخ در ترکیب 4ـ کلرو فنیل ـ3ـ پارا تولیل پروپ ـ 2ـ ان ـ 1ـ اون 95

شکل 3-5- طیف ^1H NMR ترکیب 116- الف 95

شکل 3-6- طیف ^1H NMR ترکیب116- الف 95

شکل 3-7- طیف ^{13}C NMR ترکیب 116- الف 96

شکل 3-8- طیف فروسرخ در ترکیب 116- الف 97

شکل 3-9- طیف فرابنفش در ترکیب 116- الف 97