

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

PPA/SiO₂ به عنوان کاتالیزوری موثر برای آسیلال دار کردن انتخابی
آلدهیدها و استیل دار کردن الکلها، فنلها و آمینها و
تری متیل سایللیل دار کردن انتخابی الکلها و فنلها در شرایط بدون حلال

توسط:

فرزانه فهید

استاد راهنما:

دکتر سید علی پورموسوی

شهریور ماه ۱۳۸۹



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

PPA/SiO₂ به عنوان کاتالیزوری موثر برای آسیلال دار کردن انتخابی
آلدهیدها و استیل دار کردن الکلها، فنلها و آمینها و
تری متیل سایللیل دار کردن انتخابی الکلها و فنلها در شرایط بدون حلال

توسط:

فرزانه فهید

استاد راهنما:

دکتر سید علی پورموسوی

شهریور ماه ۱۳۸۹

به نام خدا

PPA/SiO₂ به عنوان کاتالیزوری موثر برای آسیلال دار کردن انتخابی
آلدهیدها و استیل دار کردن الکلها، فنلها و آمینها و
تری متیل سایللیل دار کردن انتخابی الکلها و فنلها در شرایط بدون حلال

به وسیله‌ی:

فرزانه فهید

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر سید علی پورموسوی، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما)

دکتر حسین بهنیاافر، دانشیار دانشکده شیمی (استاد داور)

دکتر سید قاسم آقاپور، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور)

دکتر حسین چراغچی، استادیار دانشکده فیزیک (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۸۹

تقدیم

به پدر و مادر عزیزتر از جانم

که چون خورشیدی بر آسمان زندگی می تابند و گرما و نورش می بخشند.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه مهر و ایثار،

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

به فریده، مصطفی و فائقه نازنینم

که وجود عزیزشان آرامش بخش است و مایه افتخار.

سپاسگزاری

پروردگار بزرگ و عادل را شکر می گویم که حضور پر توان و مهربانش را در تمام طول مسیر زندگیم به وضوح در کنار خویش احساس نمودم.

از پدر و مادر بزرگوار و عزیزم نهایت تشکر و قدردانی را دارم، برای توجه بی دریغ، حمایت بی وقفه و محبت بی پایانشان، برای عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در سردترین روزگار بهترین پشتیبان است و برای قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید.

از استاد اجمندم جناب آقای دکتر پورموسوی که در تمام مراحل کاری در این پروژه با مهر سرشار و رویی گشاده به راستی هدایت و همراهی ام کردند، بی نهایت سپاسگزارم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر بهنیافر و جناب آقای دکتر آقاپور برای نظرات ارزشمند و دلسوزانه شان تشکر می نمایم.

در نهایت از دوستانم و تمام عزیزانی که در تهیه این پایان نامه یاری ام دادند، سپاسگزارم.

چکیده

PPA/SiO₂ به عنوان کاتالیزوری موثر برای آسیلال دار کردن انتخابی آلدهیدها و استیل دار کردن الکلها، فنلها و آمینها و تری متیل سایللیل دار کردن انتخابی الکلها و فنلها در شرایط بدون حلال

به وسیلهی:

فرزانه فهید

اخیرا، کاتالیزورهای نا همگن توجه رو به رشدی را از جنبه های اقتصادی و زیست محیطی به خود جلب کرده اند. یکی از این کاتالیزورهای نا همگن، پلی فسفریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل (PPA/SiO₂) می باشد که در این پایان نامه کاربرد آن را در تبدیلات آلی مختلف گزارش می نماییم. در این راستا محافظت انتخابی آلدهیدها به صورت آسیلال، به وسیله واکنش آلدهیدها، Ac₂O و PPA/SiO₂ در دمای اتاق و در شرایط ملایم انجام شده است. همچنین استاتها و استامیدها به وسیله مخلوط کردن ساده PPA/SiO₂، Ac₂O و الکلها، فنلها و آمینهای مختلف در دمای اتاق تهیه شده اند. در بخش آخر این پروژه، محافظت انتخابی گروه O-H الکلها و فنلها به صورت تری متیل سایللیل اترها به وسیله PPA/SiO₂ و HMDS در شرایط ملایم انجام گرفته است.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

.....		
.....۲	مروری بر شیمی سبز و کاتالیزور های تثبیت شده روی جامدات	۱ - ۴
.....۴	مروری بر روش های آسیال دار کردن آلدئید ها	۱ - ۴
.....۵	۱-۲-۱- تبدیل آلدئیدها به آسیال مربوط توسط لیتیم تترا فلئوروبورات (LiBF_4)	
.....۶	۱-۲-۲- استفاده از زیر کونیوم سولفونیل فسفونات به عنوان کاتالیزور	
.....۷	۱-۲-۳- ZrCl_4 به عنوان کاتالیزوری موثر	
.....۸	۱-۲-۴- استفاده از Wells-Dawson acid ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)	
.....۸	۱-۲-۵- استفاده از $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالیزور	
.....۹	۱-۲-۶- استفاده از ایندیم تریفلات برای تهیه آسیال ها	
.....۱۱	۱-۲-۷- استونیل تری فنیل فسفونیوم بروماید (ATPB) به عنوان کاتالیزور	
.....۱۲	۱-۲-۸- استفاده از لیتیم پرکلرات جامد در شرایط بدون حلال	
.....۱۳	۱-۲-۹- برم دی متیل سولفونیوم برمید به عنوان کاتالیزور	
.....۱۴	۱-۲-۱۰- استفاده از InCl_3 جذب شده روی آلومینا	
.....۱۵	۱-۲-۱۱- تبدیل آلدئیدها به آسیال ها در شرایط اسیدی و بازی	
.....۱۷	۱-۲-۱۲- استفاده از روی (II) پرکلرات	
.....۱۸	۱-۲-۱۳- استفاده از پرکلریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل	
.....۱۹	۱-۲-۱۴- استفاده از $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ به عنوان کاتالیزور	
.....۱۹	۱-۲-۱۵- تشکیل آسیال ها در مجاورت اسیدهای لوئیس	
.....۲۱	۱-۲-۱۶- استفاده از $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ به عنوان یک کاتالیزور نا همگن	
.....۲۱	۱-۲-۱۷- استفاده از نترات لانتانیم (III) شش آبه	

.....۲۲	۱۸-۲-۱- کلرید تالیم (III) به عنوان کاتالیزور
.....۲۳	۱۹-۲-۱- استفاده از مایع یونی $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4^-$
.....۲۴	۲۰-۲-۱- سنتز آسیلال ها از آلدهیدهای مربوط با SbCl_3 و میکروویو
.....۲۵	۲۱-۲-۱- استفاده از اسید سولفوریک جذب شده روی سیلیکا ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-silica}$)
.....۲۶	۲۲-۲-۱- استفاده از مایع یونی کلروفرات (III) به عنوان کاتالیزور
.....۲۸	۳ ۱ - مروری بر روش های استیل دار کردن الکل ها، فنل ها و آمین ها
.....۲۹	۱-۳-۱- استفاده از Zeolite HSZ-360 در شرایط بدون حلال
.....۲۹	۲-۳-۱- استفاده از $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ به عنوان کاتالیزور
.....۳۰	۳-۳-۱- نمک های بیسموت (III) به عنوان کاتالیزور
.....۳۱	۴-۳-۱- استفاده از $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان کاتالیزور
.....۳۲	۵-۳-۱- استفاده از کلرید زیرکونیوم (IV)
.....۳۲	۶-۳-۱- استفاده از استونیل تری فنیل فسفونیوم بروماید (ATPB)
.....۳۳	۷-۳-۱- استفاده از $[\text{Mn}(\text{haacac})\text{Cl}]$ به عنوان کاتالیزوری کارا
.....۳۴	۸-۳-۱- برم دی متیل سولفونیوم برمید به عنوان کاتالیزوری مفید
.....۳۵	۹-۳-۱- استفاده از $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ به عنوان کاتالیزور
.....۳۷	۱۰-۳-۱- استفاده از مایع یونی $[\text{TMBSA}][\text{H}_2\text{SO}_4]$
.....۳۷	۱۱-۳-۱- استفاده از نمک آمونیوم ۱۲- تنگستو فسفریک اسید
.....۳۸	۱۲-۳-۱- تولید آلکیل و آریل استات ها توسط کلرید تالیم (III)
.....۳۸	۱۳-۳-۱- زیرکونیل تریفلات به عنوان کاتالیزور
.....۴۰	۱۴-۳-۱- کمپلکس cobalt (II) Salen به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن
.....۴۰	۱۵-۳-۱- استفاده از نانو ذرات فریت بیسموت (BiFeO_3)
.....۴۱	۴ ۱ - مروری بر روش های تری متیل سایلیل دار کردن الکل ها و فنل ها
.....۴۳	۱-۴-۱- استفاده از ید به عنوان کاتالیزور
.....۴۴	۲-۴-۱- استفاده از لیتیم پرکلرات نشانده شده روی سطح سیلیکاژل
.....۴۴	۳-۴-۱- استفاده از $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالیزور
.....۴۵	۴-۴-۱- تشکیل سایلیل اترها با استفاده از $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}$
.....۴۵	۵-۴-۱- استفاده از PBBS و TBBDA به عنوان کاتالیزور
.....۴۷	۶-۴-۱- تری کلرو ایزو سیانوریک اسید به عنوان کاتالیزور
.....۴۸	۷-۴-۱- استفاده از سولفونیک اسید عامل دار شده با سیلیکا
.....۴۸	۸-۴-۱- استفاده از تری کلرید لانتانیم به عنوان کاتالیزور
.....۴۹	۹-۴-۱- استفاده از کاتالیزور تری برم ملامین
.....۵۰	۱۰-۴-۱- تترا بوتیل آمونیوم برماید به عنوان کاتالیزور
.....۵۰	۱۱-۴-۱- استفاده از DABCO-Br و TBCA به عنوان کاتالیزور
.....۵۱	۱۲-۴-۱- استفاده از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{NaI}$ به عنوان کاتالیزور

.....۵۱.....	۱-۴-۱۳- سایلیل دار کردن الکل ها و فنل ها با استفاده از $\text{Bi}(\text{OTf})_3$
.....۵۲.....	۱-۴-۱۴- استفاده از کاتالیزور پورفیرین قلع (IV)
.....۵۴.....	۱-۵- هدف تحقیق
.....۵۵.....	فصل دوم: بخش تجربی
.....۵۶.....	۱-۲- بخش عمومی
.....۵۶.....	۲-۲- تهیه کاتالیزور پلی فسفریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل
.....۵۷.....	۲-۳- تهیه آسیال ها
.....۵۷.....	۲-۳-۱- روش کلی تهیه آسیال ها با استفاده از PPA/SiO_2
.....۵۷.....	۲-۳-۲- تهیه ۱،۱- دی استوکسی- ۱- فنیل متان با استفاده از PPA/SiO_2
.....۵۸.....	۲-۴- تهیه آلکیل و آریل استات ها
.....۵۸.....	۲-۴-۱- روش کلی تهیه آلکیل و آریل استات ها با استفاده از PPA/SiO_2
.....۵۸.....	۲-۴-۲- تهیه فنیل استات با استفاده از PPA/SiO_2
.....۵۹.....	۲-۵- تهیه استامید ها
.....۵۹.....	۲-۵-۱- روش کلی تهیه استامید ها با استفاده از PPA/SiO_2
.....۵۹.....	۲-۵-۲- تهیه ۴- نیترو فنیل استامید با استفاده از PPA/SiO_2
.....۶۰.....	۲-۶- تهیه تری متیل سایلیل اتر ها
.....۶۰.....	۲-۶-۱- روش کلی تهیه تری متیل سایلیل اتر ها با استفاده از PPA/SiO_2
.....۶۰.....	۲-۶-۲- تهیه ۳- فنیل ۱- تری متیل سایلیلوکسی پروپان با استفاده از PPA/SiO_2
.....۶۱.....	۲-۶-۳- روش کلی تهیه تری متیل سایلیل اتر ها با استفاده از PPA/SiO_2 در حلال استو نیتریل
.....۶۱.....	۲-۶-۴- تهیه (۴- نیترو فنیل) تری متیل سایلیلوکسی متان با استفاده از PPA/SiO_2
.....۶۳.....	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
.....۶۴.....	۱-۳- تهیه پلی فسفریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل
.....۶۵.....	۲-۳- تهیه آسیال ها با استفاده از PPA/SiO_2
.....۶۵.....	۳-۲-۱- بررسی اثر حلال در آسیال دار کردن آلدهید ها
.....۶۶.....	۳-۲-۲- بررسی اثر کاتالیزور استفاده شده در تهیه آسیال ها
.....۶۷.....	۳-۲-۳- بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در تهیه آسیال ها
.....۶۸.....	۳-۲-۴- بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در آسیال دار کردن آلدهید ها
.....۷۵.....	۳-۲-۵- بررسی شیمی گزینی بین آلدهید و کتون در واکنش آسیال دار شدن
.....۷۶.....	۳-۲-۶- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور و استفاده مجدد از آن در واکنش
.....۷۷.....	۳-۲-۷- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش آسیال دار شدن توسط PPA/SiO_2
.....۸۰.....	۳-۲-۸- مقایسه قدرت کاتالیزوری PPA/SiO_2 با کاتالیزور های گزارش شده در نوشتار های شیمی
.....۸۱.....	۳-۳- تهیه آریل و آلکیل استات ها با استفاده از PPA/SiO_2
.....۸۱.....	۳-۳-۱- بررسی اثر کاتالیزور استفاده شده در تهیه آلکیل و آریل استات ها
.....۸۲.....	۳-۳-۲- بررسی مقدار کاتالیزور مورد استفاده در تهیه آلکیل و آریل استات ها

.....۸۳.....	۳-۳-۳- بررسی مقدار استیک انیدرید در تهیه آلکیل و آریل استات ها
.....۸۷.....	۳-۳-۴- بررسی میزان تاثیر کاتالیزور پس از بازیابی و استفاده مجدد آن در واکنش
.....۸۸.....	۳-۳-۵- مکانیسم پیشنهادی برای استیل دار شدن گروه OH به وسیله کاتالیزور PPA/SiO ₂
.....۹.....	۳-۳-۶- مقایسه قدرت کاتالیزوری PPA/SiO ₂ در واکنش استیل دار کردن گروه OH با کاتالیزورهای دیگر
.....۹.....	۳-۴-۴- تهیه استامید ها با استفاده از PPA/SiO ₂
.....۹۱.....	۳-۴-۱- بررسی مقدار کاتالیزور مورد استفاده در تهیه استامید ها
.....۹۲.....	۳-۴-۲- بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در تهیه استامید ها
.....۹۴.....	۳-۴-۳- مکانیسم پیشنهادی برای استیل دار شدن گروه آمینی به وسیله کاتالیزور PPA/SiO ₂
.....۹۵.....	۳-۴-۴- مقایسه PPA/SiO ₂ در واکنش تهیه استامید ها با کاتالیزور های دیگر
.....۹۶.....	۳-۵-۵- تهیه تری متیل سایلبل اتر ها با استفاده از PPA/SiO ₂
.....۹۷.....	۳-۵-۱- بررسی اثر حلال در تهیه تری متیل سایلبل اتر ها
.....۹۷.....	۳-۵-۲- بررسی اثر کاتالیزور در تهیه تری متیل سایلبل اتر ها
.....۹۸.....	۳-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور در تهیه تری متیل سایلبل اتر ها
.....۹۹.....	۳-۵-۴- بررسی مقدار HMDS استفاده شده در تهیه تری متیل سایلبل اتر ها
.....۱۰۷.....	۳-۵-۵- بررسی شیمی گزینی بین الکل و آمین و نیز فنل و آمین در واکنش تری متیل سایلبل دار شدن
.....۱۰۸.....	۳-۵-۶- بررسی واکنش رقابتی بین الکل های نوع اول و دوم با الکل نوع سوم
.....۱۰۹.....	۳-۵-۷- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور و استفاده مجدد از آن در واکنش
.....۱۰۹.....	۳-۵-۸- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها و فنلها
.....۱۱۱.....	۳-۵-۹- مقایسه قدرت کاتالیزوری PPA/SiO ₂ با کاتالیزور های دیگر در تهیه تری متیل سایلبل اتر ها
.....۱۱۳.....	۳-۶- نتیجه گیری
.....۱۲۹.....	منابع

فهرست جدول ها

صفحه

عنوان و شماره

جدول (۱-۳): تهیه ۱،۱ - دی استوکسی - ۱ - فنیل متان از بنزآلدهید با استفاده از واکنشگر PPA/SiO₂ در شرایط

بدون حلال و حلال های مختلف

..... ۶۶

جدول (۲-۳): تهیه ۱،۱ - دی استوکسی - ۱ - فنیل متان از بنزآلدهید با استفاده از کاتالیزور های مختلف (۰/۱ gr)

و بدون کاتالیزور

..... ۶۷

جدول (۳-۳): تهیه ۱،۱ - دی استوکسی - ۱ - فنیل متان از بنزآلدهید با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور

PPA/SiO₂

..... ۶۷

جدول (۴-۳): تهیه ۱،۱ - دی استوکسی - ۱ - فنیل متان با استفاده از مقادیر مختلف استیک انیدرید

جدول (۵-۳): تهیه آسیلال ها در مجاورت PPA/SiO₂ (۱۰/۷ mol%) با نسبت مولی ۱ : ۴ به ترتیب از آلدهید و

استیک انیدرید در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق

..... ۶۹

جدول (۶-۳): واکنش بنزآلدهید با استیک انیدرید در شرایط مختلف کاتالیزور و حلال

..... ۸۰

جدول (۷-۳): تهیه فنیل استات با استفاده از کاتالیزور های مختلف (۰/۷۵ gr) و بدون کاتالیزور

..... ۸۲

جدول (۸-۳): تهیه فنیل استات از فنل و Ac₂O با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور

..... ۸۳

جدول (۹-۳): استیل دار کردن فنل (۱ میلی مول) با استفاده از مقادیر مختلف استیک انیدرید در مجاورت

PPA/SiO₂ (۰/۸۰ میلی مول) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق

..... ۸۳

جدول (۱۰-۳): نتایج استیل دار کردن الکل ها و فنل ها در مجاورت PPA/SiO₂ (۸/۰۲ mol%) با استفاده از

استیک انیدرید (۲ mmol) در دمای اتاق و شرایط بدون حلال

..... ۸۴

(جدول ۱۱-۳): واکنش بین فنل و استیک انیدرید به عنوان عامل استیل دار کننده در مجاورت کاتالیزور های

مختلف

..... ۹۰

(جدول ۱۲-۳): تهیه ۴- نیترو فنیل استامید با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور

..... ۹۲

(جدول ۳-۱۳): استیل دار کردن ۴- نیترو آنیلین (۱ میلی مول) در مجاورت PPA/SiO₂ (۸/۰۲ mol%) با استفاده

از مقادیر مختلف استیک انیدرید در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق۹.۲.....

(جدول ۳-۱۴): نتایج واکنش تبدیل آمین ها (۱ میلی مول) به استامید مربوط در مجاورت PPA/SiO₂ (۸/۰۲)

درصد مولی) با استفاده از استیک انیدرید (۲ میلی مول) در دمای اتاق و شرایط بدون حلال۹.۳.....

(جدول ۳-۱۵): تهیه استامید از واکنش ۴- نیترو آنیلین با استیک انیدرید در مجاورت کاتالیزور های مختلف ۹.۶.

(جدول ۳-۱۶): تهیه ۳- فنیل ۱- تری متیل سایللوکسی پروپان با استفاده از واکنشگر PPA/SiO₂ در شرایط بدون

حلال و در حلال های مختلف در دمای اتاق۹.۷.....

(جدول ۳-۱۷): واکنش ۳- فنیل ۱- پروپانول (۱ میلی مول) با HMDS (۰/۸ میلی مول) در مجاورت ۰/۰۵ گرم از

کاتالیزور های مختلف و در شرایط بدون کاتالیزور در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق۹.۸.....

(جدول ۳-۱۸): واکنش تهیه ۳- فنیل ۱- تری متیل سایللوکسی پروپان با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور

PPA/SiO₂۹.۹.....

(جدول ۳-۱۹): تهیه ۳- فنیل ۱- تری متیل سایللوکسی پروپان با استفاده از مقادیر مختلف HMDS در مجاورت

PPA/SiO₂۹.۹.....

(جدول ۳-۲۰): تهیه تری میتل سایلیل اتر ها در مجاورت PPA/SiO₂ (۵/۳۵ درصد مولی) با نسبت مولی ۱ : ۰/۸.

به ترتیب از الکل یا فنل و HMDS در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق۱۰.۵.....

جدول (۳-۲۱): واکنش بنزیل الکل با HMDS در شرایط مختلف کاتالیزور و حلال۱۱.۲.....

فهرست طیف ها

عنوان و شماره

صفحه

.....۱۱۴.....	طیف (۱-۳): طیف IR ترکیب ۱،۱-دی استوکسی-۱-فنیل متان
.....۱۱۵.....	طیف (۲-۳): طیف IR ترکیب ۱،۱-دی استوکسی-۱-(۲،۴-دی کلرو فنیل) متان
.....۱۱۶.....	طیف (۳-۳): طیف پروتون NMR ترکیب ۱،۱-دی استوکسی-۱-(۲،۴-دی کلرو فنیل)متان
.....۱۱۷.....	طیف (۴-۳): طیف پروتون NMR ترکیب ۱،۱-دی استوکسی-۱-(۲-کلرو فنیل)متان
.....۱۱۸.....	طیف (۵-۳): طیف پروتون NMR ترکیب ۱،۱-دی استوکسی-۱-(آنتراسنیل)متان
.....۱۱۹.....	طیف (۶-۳): طیف IR ترکیب فنیل استات
.....۱۲۰.....	طیف (۷-۳): طیف پروتون NMR ترکیب فنیل استات
.....۱۲۱.....	طیف (۸-۳): طیف پروتون NMR ترکیب ۱-فنیل-۱-پروپیل استات
.....۱۲۲.....	طیف (۹-۳): طیف پروتون NMR ترکیب ۲-کلرو بنزیل استامید
.....۱۲۳.....	طیف (۱۰-۳): طیف IR ترکیب ۲-فنیل-۱-تری متیل سایلیلوکسی پروپان
.....۱۲۴.....	طیف (۱۱-۳): طیف IR ترکیب ۱-فنیل-۱-تری متیل سایلیلوکسی اتان
.....۱۲۵.....	طیف (۱۲-۳): طیف پروتون NMR ترکیب (۴-فلوئورو فنیل) تری متیل سایلیلوکسی متان
.....۱۲۶.....	طیف (۱۳-۳): طیف پروتون NMR ترکیب بیس-۱،۴-تری متیل سایلیلوکسی بنزن
.....۱۲۷.....	طیف (۱۴-۳): طیف پروتون NMR ترکیب دی فنیل تری متیل سایلیلوکسی متان
.....۱۲۸.....	طیف (۱۵-۳): طیف پروتون NMR ترکیب ۲-فنیل-۱-تری متیل سایلیلوکسی اتان

ABSTRACT

PPA/SiO₂ as an Efficient Catalyst for the Selective Acylation of Aldehydes, Acetylation of Alcohols, Phenols and Amines and Selective Trimethyl Silylation of Alcohols and Phenols under Solvent-free Conditions

By

Farzaneh Fahid

Recently, heterogeneous catalysts have attracted increasing interest due to economic and environmental consideration. One of these heterogeneous catalysts is Silica supported Polyphosphoric acid (PPA/SiO₂). Here we wish to report some of the applications of this catalyst in organic transformations. The selective protection of aldehyde as acylal has been carried out by the reaction of aldehydes, Ac₂O and PPA/SiO₂ at room temperature under mild conditions. Also, acetates and acetamides have been prepared by simple mixing of PPA/SiO₂, Ac₂O and various alcohols, phenols and amines at room temperature. In the last part of this project, selective protection of O-H group of alcohols and phenols as trimethyl silyl ethers has been carried out by PPA/SiO₂ and HMDS under mild conditions.

IN THE NAME OF GOD

PPA/SiO₂ as an Efficient Catalyst for the Selective Acylation of Aldehydes, Acetylation of Alcohols, Phenols and Amines and Selective Trimethyl Silylation of Alcohols and Phenols under Solvent-free Conditions

BY

Farzaneh Fahid

THESIS

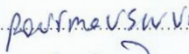

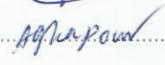

SUBMITTED TO THE SCHOOL OF GRADUATE STUDIES IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE (M.Sc.)

IN

ORGANIC CHEMISTRY

DAMGHAN UNIVERSITY
DAMGHAN
ISLAMIC REPUBLIC OF IRAN

EVALUATED AND APPROVED BY THE THESIS COMMITTEE AS: **Excellent**

	Dr. S. A. POURMOUSAVI, Ph.D., ASSIST. PROF. OF ORGANIC CHEMISTRY (SUPERVISOR)
	Dr. H. BEHNIAFAR, Ph.D., ASSOS. PROF. OF ORGANIC CHEMISTRY (EXAMINER)
	Dr. S. G. AGHAPOUR, Ph.D., ASSIST. PROF. OF ORGANIC CHEMISTRY (EXAMINER)
	Dr. H. CHERAGHCHI, Ph.D. ASSIST. PROF. OF PHYSICS (Representative of the Graduate Studies)

September 2010

Ministry of Science, Research and Technology



**Damghan University
School of Chemistry**

**MSc. Thesis
In Organic Chemistry**

**PPA/SiO₂ as an Efficient Catalyst for the Selective
Acylation of Aldehydes, Acetylation of Alcohols, Phenols
and Amines and Selective Trimethyl Silylation of Alcohols
and Phenols under Solvent-free Condition**

By:

Farzaneh Fahid

Supervisor:

Dr. S. A. Pourmousavi

September 2010

فصل اول

مقدمه

فصل اول مقدمه

۱ - مروری بر شیمی سبز و کاتالیزورهای تثبیت شده روی جامدات

در سال های اخیر توجه ویژه ای به شیمی سبز^۱ و انجام فرآیندهای شیمیایی در شرایط مناسب از لحاظ زیست محیطی شده است. در گذشته اکثر سنتزهای آلی در حلال های مختلف انجام می گرفت. استفاده از این حلال های معمول آلی، اثرهای نامطلوب و جبران ناپذیری بر محیط زیست برجای می گذارد. از این رو، امروزه انجام واکنش ها در شرایط بدون حلال توجه ویژه ای را در فرآیندهای شیمیایی به خود اختصاص داده اند. همچنین فرآیندهای بدون حلال، در بیشتر موارد دارای مراحل work-up ساده تر، بازده های بالاتر و سرعت بیشتر هستند [۱].

در همین راستا، استفاده از واکنشگرهای ناهمگن در شرایط بدون حلال نیز رونق ویژه ای یافته است. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در مقایسه با کاتالیزورهای همگن، فواید بسیاری دارند. از جمله این که جداسازی آن ها از مخلوط واکنش بسیار ساده بوده و این کاتالیزورها به دفعات قابل استفاده اند و فرآیند را از لحاظ اقتصادی با صرفه تر و از نظر زیست محیطی مناسب تر می گردانند [۲].

اخیرا استفاده از واکنشگرهای تثبیت شده روی جامد های معدنی^۲ یا پلیمر به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن بسیار گسترش یافته است [۳]. واکنشگرهای تثبیت شده روی جامد، واکنشگرهای منحصر به فردی هستند. به دلیل اینکه فعالیت و گزینش پذیری واکنشگرهای پخش شده روی سطح تثبیت کننده، قابل اصلاح است و نیز محدوده سطح موثر معرف می تواند بسیار افزایش یابد، انتظار می رود که از واکنشگرهای تثبیت نشده بهتر عمل کنند [۴]. این واکنشگرها در سنتزهای تک ظرفی^۳، بسیار کاربردی هستند. زیرا با استفاده از این عوامل تثبیت شده روی سطح، سنتز یک

1 - Green chemistry

2 - Inorganic solid supported reagents

3 - One - pot

ترکیب که در گذشته به صورت گام به گام در یک محلول همگن انجام می شد، می تواند در یک ظرف صورت پذیرد [۵].

از جمله این واکنشگرها می توان به عوامل تثبیت شده روی سیلیکاژل اشاره کرد. این واکنشگرها به دلیل سطح تماس و فعالیت بیشتر، انتخابگری بهتر، مقاومت شیمیایی و مکانیکی بالا، دسترسی سریع، کاربرد راحتتر، سمیت کم، غیر خورنده بودن و جداسازی آسان آن ها بعد از اتمام واکنش در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۶].

از میان کاتالیزور های تثبیت شده روی سیلیکا می توان به $\text{SOCl}_2/\text{SiO}_2$ ، $\text{CoBr}_2/\text{SiO}_2$ ، $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ و $\text{ZrCl}_4/\text{SiO}_2$ اشاره نمود. اما باید توجه داشت استفاده از این کاتالیزور ها لزوماً روش های مناسبی از نظر زیست محیطی نمی باشد. برای مثال در تهیه $\text{SOCl}_2/\text{SiO}_2$ ، مقدار زیادی گاز HCl و SO_2 روی مخلوط تیونیل کلراید و سیلیکاژل پخش می شود. یا این که انجام واکنش با برخی از این ها نیاز به شرایط سخت داشته، مراحل تولیدشان مشکل و طولانی بوده و یا به رطوبت حساس می باشند [۳].

در بین تمامی این کاتالیزور ها، پلی فسفریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل (PPA/SiO_2) یکی از بهترین و مناسب ترین کاتالیزور های اسیدی در واکنش های آلی به شمار می آید. پلی فسفریک اسید (PPA) به عنوان یک کاتالیزور اسیدی پروتونی در سنتزهای آلی استفاده می شود. اگرچه کاربرد های بسیار زیادی از این کاتالیزور گزارش شده، اما به دلیل ویسکوز بودن PPA در دمای اتاق به کار بردن و استفاده از آن مشکل می باشد. اما (PPA/SiO_2) کاتالیزور اسیدی بسیار مفیدی است، به آسانی تهیه شده و به کار می رود. و با صاف کردن به راحتی از مخلوط واکنش جدا شده و برای مدت طولانی می توان آن را نگهداری کرد [۳].

همچنین این کاتالیزور به عنوان یک کاتالیزور اسیدی نا همگن، مزایای دیگری نیز دارد. از جمله این که قابل بازیافت است و بعد از خشک کردن می توان به دفعات از آن استفاده نمود [۷]. ایمن بوده و با کمترین مشکلات در زمان مصرف، برای محیط زیست بی خطر است. (PPA/SiO_2) از واکنش سیلیکاژل با پلی فسفریک اسید تهیه می شود [۳]. و استفاده از آن در بعضی از واکنش های آلی به عنوان کاتالیزور گزارش شده است. از جمله در تبدیل ترکیب های کربونیل دار به اکسایو استال ها و دی تایو استال ها [۳]، سنتز 2-Substituted-1,2,3,4-tetrahydro-4-quinazolinones [۸] و سنتز چند جزیی مشتقات $\text{N} - [\alpha - (\beta - \text{Hydroxy} - \alpha - \text{naphthyl}) (\text{benzyl})] \text{O} - \text{Alkyl Carbamate}$ [۹].