

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه  
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
شیمی آلی

تشکیل پیوند کربن-کربن از طریق واکنش افزایشی مایکل ایندول  
به ترکیبات کربونیل غیر اشباع  $\alpha, \beta$  و از طریق واکنش مانیک در آب  
با استفاده از سدیم دو حسیل سولفات

استاد راهنما: دکتر عباسعلی جعفری

استاد مشاور: دکتر فاطمه تمدن

پژوهش و نگارش: فاطمه مرادقلی

۱۳۸۸ / ۷ / ۱

مهر اطلاعات مرکز علمی یزد  
تیم مرکز

مهر ماه ۱۳۸۷

۱۲۶۹۵۸

این بارقه کوچک روشنایی را چه پدر و مادرم هدیه می کنم.  
آنها که دنیایی از عشق و مهریگانی را به شبهای بی ستاره ام بخشیدند.  
و جام جانم را از اقیانوس بی کران عاطفه لبریز ساختند

این نخستین قطره باران سپاسم را پذیرا باشید...

## تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خدای را که توان اندیشیدن را در انسان به ودیعه نهاد تا با قدرت اندیشه، هستی را بشناسد و از آفریده‌های خداوند بیشتر و بهتر بهره مند گردد. اینک که با لطف و یاری آفریدگار توانسته‌ام این کار تحقیقاتی را به پایان برسانم، بر خود لازم می‌دانم از کلیه کسانی که مرا در طی این مسیر یاری نموده اند تشکر و قدردانی نمایم.

نخست از جناب آقای دکتر عباسعلی جعفری، استاد محترم که در تمام مراحل پژوهش مرا در کاستی‌ها و حرکت به سوی اندیشه‌ها راهنمای نموده‌اند و در کنار درس‌های علمی، نکات آموزنده اخلاقی نیز چه من آموختند کمال سپاس و قدردانی را دارم.

از استاد ارجمندم سرکار خانم دکتر تمدن که امر مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند و از راهنمایی ایشان استفاده نمودم قدردانی می‌کنم.

از استادان گرامی جناب آقای دکتر امراللهی و دکتر صالحی که امر داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند، تشکر می‌کنم.



مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی  
دوره کارشناسی ارشد

شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خانم فاطمه مرادقلی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:  
شیمی / شیمی آلی

تحت عنوان: تشکیل پیوند کربن- کربن از طریق واکنش افزایشی مایکل ایندول به ترکیبات کربونیل  
غیراشباع  $\alpha, \beta$  و از طریق واکنش مانیک در آب با استفاده از سدیم دودسیل سولفات

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۷/۷/۱۷ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.  
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۹۰ به حروف نوزده و نود صدم  
و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

عنوان

استاد/ استادان راهنما:

نام و نام خانوادگی

دکتر عباسعلی جعفری

امضاء

استاد/ استادان مشاور:

دکتر فاطمه تمدن

متخصص و صاحب نظر داخلی:

دکتر محمد علی امراللهی

متخصص و صاحب نظر خارجی:

دکتر پیمان صالحی

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر قاسم برید لقمانی

امضاء:

## چکیده

هدف از انجام این پایان نامه، انجام واکنش های آلی در آب به عنوان یک حلال ارزان و سازگار با محیط زیست است.

تشکیل همزمان پیوند کربن-کربن و کربن-نیتروژن در محلول خنثی مایسلی سدیم دو دسیل سولفات از طریق واکنش سه جزئی مانیک در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفته است. در این محیط مشتقات مختلف آلدهید، آمین و کتون متراکم شده و  $\beta$ -آمینوکتون ها در زمان کوتاه و با راندمان بالا تولید شده اند. در این روش  $\beta$ -آمینوکتون های حاصل در طی انجام واکنش رسوب کرده که با یک صاف کردن ساده از محیط و واکنش جدا شده اند. این روش، یک روش مفید برای واکنش سه جزئی مانیک است که در شرایط ملایم صورت گرفته و روش جداسازی ساده و راندمان بالا با ناحیه گزینی و دیاسترئوگزینی عالی را فراهم کرده است. زیباترین مثال های Click reaction در شرایط کاملا خنثی مشاهده شده است.

همچنین یک روش مفید و گزینی بدون استفاده از فلزات جهت انجام واکنش مایکل ایندول با ترکیبات غیر اشباع  $\beta\alpha$  در محیط اسیدی و در حضور سدیم دو دسیل سولفات در دمای اتاق گزارش شده است. واکنش جانشینی منحصر در موقعیت ۳ ایندول صورت گرفته و هیچگونه واکنش از محل نیتروژن رخ نداده است.

۱	فصل اول: مقدمه و مروری بر روش های تهیه $\beta$ -آمینوکتون ها و ۳-آلکیل ایندول ها.....
۲	مقدمه.....
۴	شرح مختصری بر توصیف ساختار و خواص شیمی فیزیکی مولکول های آب.....
۵	(۱-۱) واکنش مانیک.....
۷	(۱-۱-۱) مکانیسم.....
۹	(۲-۱-۱) محدودیت های روش کلاسیک.....
۱۱	(۳-۱-۱) واکنشگرهای مانیک.....
۱۲	(۴-۱-۱) ترکیبات استفاده شده به عنوان نوکلئوفیل.....
۱۲	(۱-۴-۱) ترکیبات کربونیل دار.....
۱۴	(۱-۴-۲) سیلیل انول اترها.....
۱۶	(۵-۱-۱) تهیه ترکیبات مانیک به روش سه جزئی.....
۲۷	(۲-۱) واکنش مایکل.....
۲۸	(۱-۲-۱) مکانیسم واکنش افزایشی مایکل.....
۳۰	(۴-۲-۱) بررسی اثر سایر کاتالیزورها.....
۳۲	(۵-۲-۱) تاریخچه کاربرد ایندول در افزایش مایکل.....
۴۵	فصل دوم: بخش تجربی.....
۴۷	(۱-۲) بخش عمومی.....
۴۷	(۱-۱-۲) مواد اولیه.....
۴۷	(۲-۱-۲) دستگاه های مورد نیاز.....
۴۷	(۲-۲) واکنش مانیک.....

۴۷	..... SDS	۲-۱-۲) روش عمومی برای تهیه $\beta$ -آمینو کتون‌ها از طریق واکنش مانیک در آب در حضور
۴۸	..... SDS	۲-۲-۲) سنتز ۱،۳-دی فنیل-۳-فنیل آمینو-پروپان-۱-اون از طریق واکنش مانیک در حلال
۵۳	..... SDS	آب در و حضور سورفکتانت SDS.....
۵۷	.....	۲-۲-۳) سنتز ۲-(فنیل (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون از طریق واکنش مانیک در حلال
۵۷	..... SDS.HCl	آب و در حضور سورفکتانت SDS.....
۵۷	..... SDS.HCl	۳-۲) واکنش افزایشی مایکل ایندول با ترکیبات غیر اشباع $\alpha$ و $\beta$ .....
۵۷	..... SDS.HCl	۲-۳-۲) روش عمومی تهیه ۳-آلکیل ایندول از طرق واکنش افزایشی مایکل ایندول با ترکیبات غیر اشباع در حضور SDS.HCl.....
۶۲	.....	۲-۳-۲) سنتز ۴-(۱-هیدروژن-۳-یندولیل) بوتان-۲-اون از طریق واکنش مایکل در حضور
۶۳	.....	SDS.HCl.....
۶۴	.....	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۶۴	.....	مقدمه.....
۶۴	.....	۳-۱-۱) واکنش مانیک.....
۶۴	.....	۳-۱-۱) بررسی واکنش بنزآلدهید، آنیلین و استوفنون در حلال آب و در حضور سورفکتانت های مختلف.....
۶۶	..... SDS	۳-۱-۲) بررسی واکنش بنزآلدهید، آنیلین و استوفنون در حضور باز و اسیدهای مختلف با
۶۷	..... SDS	SDS.....
۶۸	.....	۳-۱-۳) بررسی اثر حلال واکنش بتزآلدهید، آنیلین و استوفنون در حضور SDS.....
۷۱	..... SDS	۳-۱-۴) بهینه کردن مقدار SDS برای تهیه $\beta$ -آمینو کتون از طریق واکنش مانیک.....
۷۴	.....	۳-۱-۵) بررسی واکنش مانیک با سایر آلدهیدها و آنیلین‌ها و مشتقات استوفنون در آب در حضور SDS.....
۷۴	.....	۳-۱-۶) مقایسه اثر کاتالیزوری SDS در زمان و راندمان واکنش مانیک با سایر کاتالیزورها.....



۷۵	.....۳-۱-۷) تعمیم واکنش مانیک به کتون‌های آلیفاتیک حلقوی.....
۷۹	.....۳-۱-۸) مقایسه انتخاب‌پذیری سدیم دودسیل سولفات با سایر کاتالیزورها.....
۸۰	.....۳-۱-۹) تعمیم واکنش مانیک به کتون‌های آلیفاتیک خطی.....
۸۱	.....۳-۱-۱۰) نتیجه‌گیری.....
۸۲	.....۳-۲) واکنش مایکل.....
۸۲	.....۳-۲-۱) بررسی واکنش ایندول با متیل وینیل کتون در حضور کاتالیزورهای اسیدی مختلف... .....۳-۲-۲) تعمیم واکنش افزایشی مایکل به سایر ایندول‌ها و انون‌ها در حلال آب و در حضور ..... SDS.HCl
۸۴	.....
۸۷	.....۳-۲-۳) نتیجه‌گیری.....
۸۸	.....طیف‌های $^1\text{H NMR}$ , $^{13}\text{C NMR}$ , IR.....
۱۱۸	.....رفرنس.....

فهرست جداول

صفحه

عنوان

۱۳	جدول (۱-۱) آمینوالکیلاسیون ترکیبات کریونیل دار.....
	جدول (۱-۳) بررسی واکنش بنزآلدهید، آنیلین و استوفنون در حلال آب و در حضور
۶۵	سورفکتانت های مختلف.....
	جدول (۲-۳) بررسی اثر اسید بر واکنش بنزآلدهید، آنیلین و استوفنون در محلول آبی
۶۶	SDS در دمای محیط.....
۶۷	جدول (۳-۳) بررسی اثر حلال واکنش بنزآلدهید، آنیلین و استوفنون در حضور SDS.....
۶۸	جدول (۴-۳) بهینه کردن مقدار SDS برای تهیه $\beta$ -آمینو کتون از طریق واکنش مانیک.....
	جدول (۵-۳) بررسی واکنش مانیک با سایر آلدهیدها و آنیلین ها و استوفنون در آب در حضور
۷۱	SDS.....
۷۵	جدول (۶-۳) مقایسه SDS با سایر کاتالیزورها.....
۷۶	جدول (۷-۳) تعمیم واکنش مانیک به کتون های آلیفاتیک حلقوی.....
۷۸	جدول (۸-۳) بررسی اثر برونسته اسید بر واکنش مانیک.....
۷۹	جدول (۹-۳) مقایسه انتخاب پذیری سدیم دودسیل سولفات با سایر کاتالیزورها.....
	جدول (۱۰-۳) بررسی واکنش ایتدول با متیل وینیل کتون در حضور کاتالیزورهای اسیدی
۸۳	مختلف.....
	جدول (۱۱-۳) تعمیم واکنش افزایشی مایکل به سایر ایندول ها و انون ها در حلال آب و در
۸۵	حضور SDS.HCl.....

۸۹	طیف (۱) FT-IR ترکیب ۳-(۴-متوکسی فنیل آمینو)-۳،۱-دی فنیل پروپان-۱-اون.....
۸۹	طیف (۲) FT-IR ترکیب ۳،۱-دی فنیل-۳-فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....
۹۰	طیف (۳) FT-IR ترکیب ۱-فنیل-۳-(فنیل آمینو)-۳-پار/تولیل پروپان-۱-اون.....
۹۰	طیف (۴) FT-IR ترکیب ۳-(۴-کلرو فنیل آمینو)-۳،۱-دی فنیل پروپان-۱-اون.....
	طیف (۵) FT-IR ترکیب ۳-(۴-کلرو فنیل آمینو)-۳-(۴-متوکسی فنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-اون.....
۹۱	.....
۹۱	طیف (۶) FT-IR ترکیب ۳-(۳-نیترو فنیل آمینو)-۳،۱-دی فنیل پروپان-۱-اون.....
۹۲	طیف (۷) $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳-(۳-نیترو فنیل آمینو)-۳،۱-دی فنیل پروپان-۱-اون.....
۹۲	طیف (۸) $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۳-(۳-نیترو فنیل آمینو)-۳،۱-دی فنیل پروپان-۱-اون.....
۹۳	طیف (۹) FT-IR ترکیب ۴-(۳-اکسو-۳،۱-دی فنیل پروپان آمینو) بنزو نیتریل.....
۹۳	طیف (۱۰) $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴-(۳-اکسو-۳،۱-دی فنیل پروپان آمینو) بنزو نیتریل.....
۹۴	طیف (۱۱) $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۴-(۳-اکسو-۳،۱-دی فنیل پروپان آمینو) بنزو نیتریل.....
۹۴	طیف (۱۲) FT-IR ترکیب ۱-(۴-کلروفنیل)-۳-فنیل-۳-(فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....
۹۵	طیف (۱۳) FT-IR ترکیب ۱-(۴-متوکسی فنیل)-۳-(فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....
۹۵	طیف (۱۴) $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱-(۴-متوکسی فنیل)-۳-(فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....
۹۶	طیف (۱۵) $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱-(۴-متوکسی فنیل)-۳-(فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....
۹۶	طیف (۱۶) $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱-(۴-متوکسی فنیل)-۳-(فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....
۹۷	طیف (۱۷) FT-IR ترکیب ۳-فنیل-۳-(فنیل آمینو)-۱-پار/تولیل پروپان-۱-اون.....
۹۷	طیف (۱۸) $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳-فنیل-۳-(فنیل آمینو)-۱-پار/تولیل پروپان-۱-اون.....
۹۸	طیف (۱۹) $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۳-فنیل-۳-(فنیل آمینو)-۱-پار/تولیل پروپان-۱-اون.....
۹۸	طیف (۲۰) FT-IR ترکیب ۱-(۴-نیتروفنیل)-۳-فنیل-۳-(فنیل آمینو) پروپان-۱-اون.....

- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۲۱) ترکیب ۱-(۴-حیتروفنیل)-۳-فنیل-۳-فنیل آمینو) پروپان-۱-اون ..... ۹۹
- طیف FT-IR (۲۲) ترکیب ۳-(۴-کلر و فنیل-۳-فنیل-۳-فنیل آمینو) پروپان-۱-اون ..... ۹۹
- طیف FT-IR (۲۳) ایمین حاصل از سینامالدهید و آنیلین ..... ۱۰۰
- طیف FT-IR (۲۴) ترکیب ۲-(فنیل (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۰
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۲۵) ترکیب ۲-(فنیل (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۱
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۲۶) ترکیب ۲-(فنیل (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۱
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  (۲۷) ترکیب ۲-(فنیل (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۲
- طیف FT-IR (۲۸) ترکیب ۲-(۲-نیترو فنیل) (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۲
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۲۹) ترکیب ۲-(۲-نیترو فنیل) (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۳
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  (۳۰) ترکیب ۲-(۳-نیترو فنیل) (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۳
- طیف FT-IR (۳۱) ترکیب ۲-(فنیل آمینو) (پارا-تولیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۴
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۳۲) ترکیب ۲-(فتیل آمینو) (پارا-تولیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۴
- طیف FT-IR (۳۳) ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل آمینو) (فنیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۵
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۳۴) ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل آمینو) (فنیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۵
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  (۳۵) ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل آمینو) (فنیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۶
- طیف FT-IR (۳۶) ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل آمینو) (۴-متوکسی فنیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۶
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۳۷) ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل آمینو) (۴-متوکسی فنیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۶
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  (۳۸) ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل آمینو) (۴-متوکسی فنیل) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۷
- طیف FT-IR (۳۹) ترکیب ۲-(نفتالن-۱-یل) (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۸
- طیف  $^1\text{H NMR}$  (۴۰) ترکیب ۲-(نفتالن-۱-یل) (فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون ..... ۱۰۸

- طیف (۴۱)  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب ۲- (نفتالن-۱-یل-فنیل آمینو) متیل) سیکلوهگزانون..... ۱۰۹
- طیف (۴۲) FT-IR ترکیب ۶- فنیل-۱- (فنیل آمینو) اکتان-۳-اون..... ۱۰۹
- طیف (۴۳)  $^1\text{H}$  NMR ترکیب ۱- فنیل-۱- (فنیل آمینو) اکتان-۳-اون..... ۱۱۰
- طیف (۴۴)  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب ۱- فنیل-۱- (فنیل آمینو) اکتان-۳-اون..... ۱۱۰
- طیف (۴۵) FT-IR ترکیب ۴- (۱-*H*-۳-ایندولیل)-۲- بوتانول..... ۱۱۱
- طیف (۴۶)  $^1\text{H}$  NMR ترکیب ۴- (۱-*H*-۳-ایندولیل)-۲- بوتانول..... ۱۱۱
- طیف (۴۷)  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب ۴- (۱-*H*-۳-ایندولیل)-۲- بوتانول..... ۱۱۲
- طیف (۴۸) FT-IR ترکیب ۴- (۱-*H*-۳-ایندولیل)-۴- فنیل بوتان-۲-اون..... ۱۱۲
- طیف (۴۹) FT-IR ترکیب ۳- (۱-*H*-۳-ایندولیل)-۳،۱-دی فنیل پروپان-۱-اون..... ۱۱۳
- طیف (۵۰) FT-IR ترکیب ۳- (۲-نیترو-۱-فنیل اتیل)-۱-*H*-ایندول..... ۱۱۳
- طیف (۵۱) FT-IR ترکیب ۴- (۲-متیل-۱-*H*-۳-ایندولیل) بوتان-۲-اون..... ۱۱۴
- طیف (۵۲) FT-IR ترکیب ۳- (۲-متیل-۱-*H*-۳-ایندولیل) سیکلوهگزانون..... ۱۱۴
- طیف (۵۳) FT-IR ترکیب ۴- (۲-متیل-۱-*H*-۳-ایندولیل)-۴- فنیل بوتان-۲-اون..... ۱۱۵
- طیف (۵۴)  $^1\text{H}$  NMR ترکیب ۴- (۲-متیل-۱-*H*-۳-ایندولیل)-۴- فنیل بوتان-۲-اون..... ۱۱۵
- طیف (۵۵)  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب ۴- (۲-متیل-۱-*H*-۳-ایندولیل)-۴- فنیل بوتان-۲-اون..... ۱۱۶
- طیف (۵۶) FT-IR ترکیب ۳- (۲-نیترو-۱-فنیل اتیل)-۱-ایندول..... ۱۱۶
- طیف (۵۷) FT-IR ترکیب ۴- (۱-متیل-۱-*H*-۳-ایندول) بوتان-۲-اون..... ۱۱۷
- طیف (۵۸) FT-IR ترکیب ۴- (۱-متیل-۱-*H*-۳-ایندول)-۴- فنیل بوتان-۲-اون..... ۱۱۷

## فصل اول

مقدمه و مروری بر روش‌های تهیه

$\beta$ -آمینوکتون‌ها و  $\alpha$ -آلکیل ایندول‌ها

## مقدمه

صنایع مرتبط با شیمی و مهندسی شیمی در طول قرن گذشته سهم بسزایی در پیشرفت اقتصاد جهانی داشته است، و در عین حال اغلب صنایع شیمیایی مشکلات بسیاری جدی زیست‌محیطی را به دنبال داشته است. تقاضای جهانی گسترش صنایع شیمیایی از طریق فرآیندها و محصولات شیمیایی سازگار با محیط زیست، نیازمند طراحی شیوه‌های نوین و مقرون به صرفه در اجتناب از آلودگی می‌باشد. یکی از جذاب‌ترین مفاهیم در جلوگیری از آلودگی محیط زیست، شیمی سبز است. بطور خلاصه شیمی سبز<sup>۱</sup>، شیمی و فناوری شیمیایی برای ایجاد فرآیندها و محصولات دوستدار محیط زیست است. شیمی سبز به عنوان مجموعه‌ای از اصولی که به حذف یا کاهش استفاده یا تولید مواد خطرناک منجر می‌شود، شناخته شده است [۱-۳]. در مقایسه با درمان در پزشکی، شیمی پایدار سبز بر پیش‌گیری، بجای شناخت و درمان، تأکید دارد. هرچند برخی از این اصول به نظر ناچیز و کم‌اهمیت می‌آید ولی استفاده ترکیبی از آنها، اغلب نیازمند طراحی مجدد فرآیندها و محصولات شیمیایی است. در نتیجه، شیمی سبز بر روی مبانی پژوهشی شیمی متمرکز است. سرانجام این که، توسعه سریع شیمی سبز ناشی از این برداشت ساده است که فرآیندها و محصولات دوستدار محیط زیست در درازمدت از لحاظ اقتصادی مناسب خواهند بود.

با توجه به اینکه تبدیلات شیمیایی بسیاری در فاز محلول روی می‌دهد، نقش حلال‌ها در شیمی، حیاتی است. اگرچه اصولاً از هر مایعی می‌توان به عنوان یک حلال استفاده کرد، ولی حلال‌های آلی قطبی بطور گسترده‌ای در هر دو زمینه شیمی سنتزی و فناوری‌های استخراج مورد استفاده قرار گرفته به میزان زیادی جانشین آب شده‌اند. با این وجود، آگاهی روزافزون از اثرات جدی برخی حلال‌های آلی بر روی سلامت و محیط زیست، شیمی‌دانان را بر آن داشته تا به جستجوی فناوری‌های «سبز» بپردازند. از نقطه نظر اکولوژیکی، یک وضعیت کاملاً ایده‌آل برای یک فرآیند شیمیایی، وضعیت بدون حلال<sup>۱</sup> است [۴]. هرچند واکنش‌های زیادی را می‌توان بدون حلال انجام داد، ولی اکثر فرآیندهای شیمیایی به حلال نیاز دارند. توجه داشته باشید که بیشتر حلال‌ها،

<sup>1</sup> Green chemistry

حلالیت قابل توجهی در فاز آبی دارند، و از این رو، بنا به دلایل اقتصادی و زیست‌محیطی، بایستی قبل از اینکه از فرآیند جدا شوند، عاری از آب گردند. به علاوه، اگر حلال برای بازگشت به فرآیند بطور مؤثری بازیافت نگردد، از لحاظ اقتصادی مناسب نخواهد بود [۵]. امروزه، استفاده از حلال‌های مطرح بسیاری در دست تحقیق و بررسی می‌باشد که شامل استفاده از آب [۶]، هیدروکربن‌های پرفلوئوره [۷]، سیالات فوق بحرانی، به ویژه CO<sub>2</sub> [۸] و مایعات یونی<sup>۱</sup> (ILs) در دمای اتاق [۹] می‌باشد.

لرزم توجهات زیست‌محیطی، استفاده از آب را به عنوان یک حلال، هم در شیمی صنعتی و هم آزمایشگاهی تحمیل می‌کند، چرا که آب ماده‌ای بی‌خطر و غیرسمی و دوستدار محیط زیست بوده [۱۰، ۱۱]، و در مقایسه با حلال‌های آلی، ارزان می‌باشد [۶]. گذشته از این، آب دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی می‌باشد که و با بهره‌گیری از این خواص، واکنش‌پذیری و انتخابگری، برخلاف حلال‌های آلی افزایش می‌یابد [۱۲، ۱۱]. به علاوه، از آنجایی که «حلال» موجود در بدن موجودات زنده، آب است، با استفاده از سیستم‌های واکنش آبی می‌توان به توسعه آنزیم‌های مصنوعی یا ماشین‌هایی در سطح مولکولی برای کار در سیستم‌های بیولوژیکی دست یافت. حلال‌های آلی به دو دلیل هنوز بجای آب به کار می‌روند: اولاً، بیشتر مواد آلی در آب، محلول نبوده و در نتیجه آب به عنوان محیط واکنش عمل نمی‌کند. ثانیاً، کاتالیزورها، معرف‌ها و سوبستراهای واکنش‌پذیر بسیاری در محیط آب تخریب شده و یا فعالیت خود را از دست می‌دهند. یک راه جدید برای بهبود حلالیت سوبستراها، استفاده از معرف‌های با سطح فعال است که می‌تواند تشکیل ساختارهای مایسلی [۱۳] را بدهد. استفاده از سورفکتانت‌های تشکیل‌دهنده مایسل به عنوان کاتالیزور، عمل رایجی بوده و در واکنش‌های بسیار زیادی در محیط‌های آبی [۱۴]، مواد آلی را به صورت محلول درآورده و یا با آنها تشکیل محلول‌های کلوئیدی در آب را داده است [۱۵]. البته از سورفکتانت‌ها در سنتز آلی هم استفاده شده است که از لحاظ کارکرد، سنتز آلی به کمک سورفکتانت‌ها هنوز در مراحل مقدماتی به سر می‌برد.

---

<sup>1</sup>Ionic liquids



## شرح مختصری بر توصیف ساختار و خواص شیمی فیزیکی مولکول‌های آب

آب - مولکول کوچکی است که می‌تواند با استفاده از دو هیدروژن خود پیوند هیدروژنی برقرار کند و از طریق دو زوج الکترون اکسیژن‌ها پیوند هیدروژنی را بپذیرد که این مسئله باعث می‌شود با دادن پیوند هیدروژنی، تشکیل یک شبکه سه بعدی بدهد. این شبکه مستحکم پیوند هیدروژنی تا حد زیادی خواص ویژه آب را تعیین می‌کند که شامل نقطه جوش بالا، تراکم انرژی پیوستگی، ظرفیت گرمای مولی بالا، و اثرات قطبی (گشتاور دو قطبی فاز گاز،  $D = 1/86$  و گشتاور دوقطبی مایع برابر با  $D = 0.16 \pm 0.29$ ) می‌باشد.

به دلیل ظرفیت گرمایی بالا، آب تغییرات دمایی را تعدیل نموده و جبران آنتالپی - آنتروپی قوی که اغلب در برهمکنش‌های آبگریز که به هنگام تغییرات دمایی دیده می‌شود، تغییر در انرژی گینس را متعادل می‌سازد [۱۶]. در هر صورت، آب یک محیط متعادل‌کننده فرآیندهای موجود در محلول فراهم کرده و می‌تواند نقش حلال، واکنش‌گر، و یا کاتالیزور را بازی نماید [۱۷].

گرچه آب، در شیمی آلی یک حلال مفید و جالب به شمار می‌رود، ولی توانایی آب مایع به دلیل حلالیت کم مواد آلی در مجتمع ساختن مولکول‌های غیرقطبی، اغلب به‌عنوان یک مشکل محسوب می‌شود. با وجود این، قطعاً همین ویژگی است که می‌تواند باعث بروز اثراتی مفید در واکنش‌های کاتالیزوری چند مولکولی بشود، چرا که نزدیک شدن واکنش‌گرها با کاتالیزور شرط لازم برای انجام واکنش است. همچنین، حلال آب، خود نیز می‌تواند همانند یک کاتالیزور رفتار کند، و این کار را مثلاً با پایدار ساختن یک کمپلکس فعال شده از طریق پیوند هیدروژنی انجام دهد [۱۸]. هر جا لازم باشد، ترکیبات غیرقطبی را نیز می‌توان با افزودن آمفی‌فیل‌ها، مثلاً هیدروتروپ‌ها یا سورفکتانت‌ها، قابل حل ساخت. در حال حاضر، واکنش‌های آلی سنتزی متعددی نه تنها در محلول آبی به خوبی پیش رفته است، بلکه گاهی اوقات در محیط‌های غنی از آب تسریع شده و نسبت به حلال‌های آلی، انتخابگری فضائی نیز مشاهده شده است [۱۹-۲۲]. این موضوع برای واکنش‌های هیدرولیز کاملاً درست است، حتی دیگر واکنش‌های آلی، مانند واکنش دیلز-آلدر [۲۳] و نوآرایی

کلایزن [۲۵،۲۴] از مثال‌های شناخته شده‌ای هستند که علیرغم انتظار کمتر برای افزایش سرعت، در محیط‌های آبی تسریع شده‌اند.

## ۱-۱- واکنش مانیخ<sup>۱</sup>

واکنش مانیخ (Carl Mannich 1877-1947) یا بطور کلی آمینو آلکیلاسیون ترکیبات کربونیل دار، یکی از بنیادی‌ترین واکنش‌های تشکیل دهنده پیوند کربن-کربن است، که شامل افزایش هسته دوست‌های پایدار شده توسط رزونانس، به نمک‌های ایمینیم و ایمین‌ها [۲۶-۲۸] می‌باشد و واکنش مانیخ در نوع اصلی و کلاسیک خود یک واکنش سه جزئی است که شامل اجزاء زیر می‌باشد:

(۱) آمینی که حداقل دارای یک هیدروژن آمینی باشد.

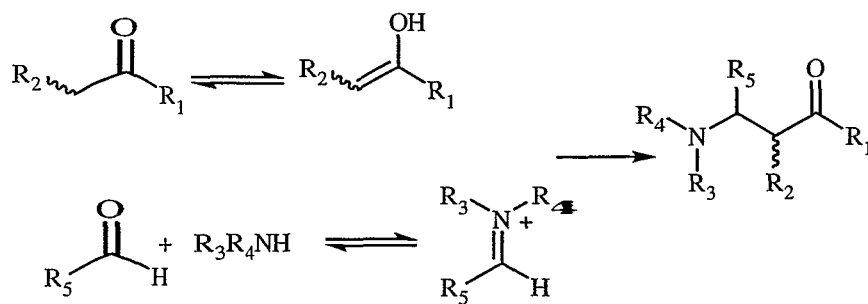
(۲) یک آلدهید غیر انولیزه شونده، که انحلب فرمالدهید است.

(۳) یک ترکیب دارای گروه متیلن فعال.

این ترکیبات با یکدیگر متراکم شده و با ازدست دادن یک مولکول آب باز جدیدی را که

تحت عنوان "باز مانیخ"<sup>۲</sup> شناخته شده است، تشکیل می‌دهند که در آن هیدروژن فعال گروه متیلن

با یک گروه آمینو متیل جایگزین شده است (طرح ۱-۱).

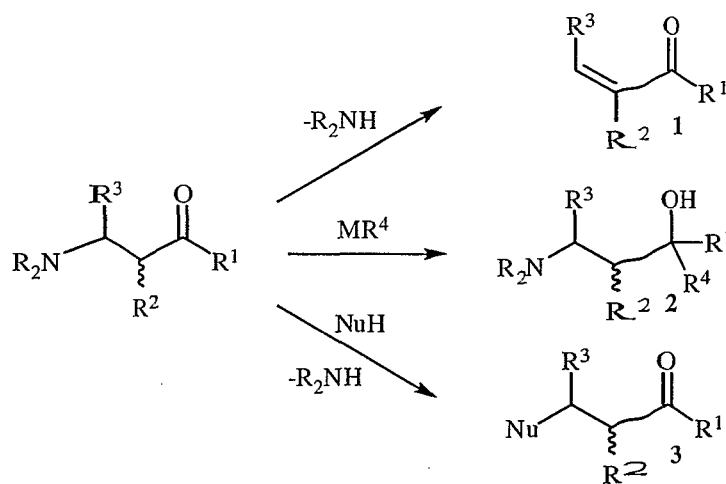


طرح ۱-۱

<sup>۱</sup>Mannich

<sup>۲</sup>Mannich base

گرچه این واکنش تا اوایل قرن نوزدهم تا حدودی توسط هم دیگران انجام شده بود، اما مانیخ این واکنش را به طیف وسیعی از ترکیبات توسعه داد و بیش از شصت مقاله در این رابطه منتشر کرد. تشکیل همزمان پیوند کربن-کربن و پیوند کربن-نیتروژن در فرایند آمینو آلکیلاسیون، واکنش مانیخ را به یکی از مفیدترین فرایندهای سنتزی تبدیل کرده است. بازهای مانیخ واحدهای ساختاری سنتزی مفیدی هستند که به آسانی به گستره وسیعی از ترکیبات مفید و با ارزش آلی شامل پذیرنده های مایکل<sup>۱</sup> (حذف گروه آمین)، ۳،۱-آمینو الکل ها<sup>۲</sup> (افزایش ترکیبات ارگانو متالیک)، و ترکیبات کربونیلی با چند گروه عاملی<sup>۳</sup> (جانشینی نوکلئوفیل ها با گروه آمین) قابل تبدیل می باشند (طرح ۱-۲) [۲۹].

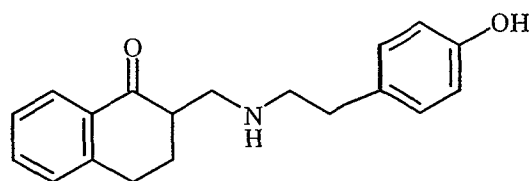


طرح ۱-۲

بازهای مانیخ و مشتقات بدست آمده از آنها کاربردهای جالب فراوانی دارند که به عنوان مثال در محافظت از گیاهان و در شیمی رنگ و شیمی پلیمر (سخت کننده ها، cross-linker ها و تسریع کننده های واکنش)، استفاده می شوند. مهمترین کاربرد آنها در زمینه محصولات دارویی است [۳۱،۳۰]. تعدادی از این ترکیبات در شکل زیر نشان داده شده است (شکل ۱-۳). لازم به ذکر است که در حال حاضر استفاده از بازهای مانیخ در درمان سرطان (به عنوان cytostatics) یکی از چندین

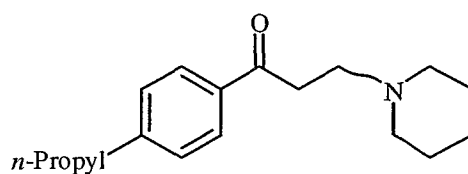
1. Micheal acceptor

زمینه تحقیقاتی اخیر است. همچنین بازهای مانیخ را می توان در محصولات طبیعی مثل برخی آکالوئیدها یافت (طرح ۳-۱). واکنش مانیخ در تولید پلیمرهای گرماسخت و لیگندهای ماکروسیکلی [۳۶] نیز به کاررفته است.



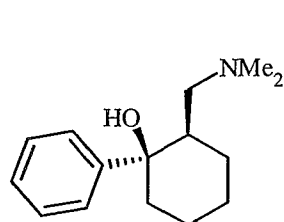
Be-2254

Antihypertensive



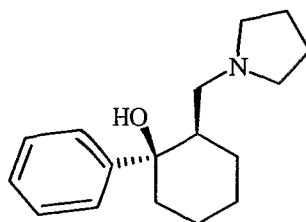
Falicain

Anaesthetic



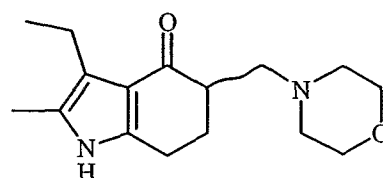
Tramadol

Analgesic



Osnervan

Antiparkinsonic



Mo ban

Neuroleptic

### طرح ۳-۱

#### ۱-۱-۱- مکانیسم

در واکنش مانیخ کلاسیک از شرایطی همچون حلال های پروتون دار و کاتالیزور اسیدی استفاده شده است و در چنین شرایطی مکانیسم واکنش شامل حدواسط فعال نمک ایمینیوم دارای بار مثبت است که می تواند با جزء متیلنی فعال (دارای هیدروژن اسیدی) واکنش بدهد و باز مانیخ مربوط را تشکیل دهد (طرح ۴-۱) [۳۳].