

دانشگاه سبزگان

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد

معرفی  $N$ -سولفونیک اسید پلی وینیل پیریدینیوم کلراید به عنوان یک کاتالیزگر

ناهمگن در تبدیلات آلی

از:

امید گلی جلودار

استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

شهریور ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

عنوان:

معرفی  $N$ -سولفونیک اسید پلی وینیل پیریدینیوم کلراید به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن در تبدیلات آلی

از:

امید گلی جلودار

استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

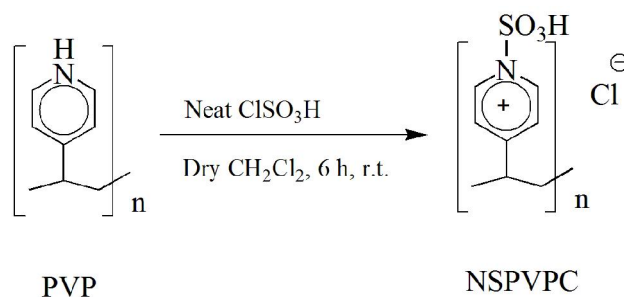
شهریور ۱۳۹۱

باشکر فراوان از تمام فکرها و دست‌هایی که مراد این کاریاری کردند.

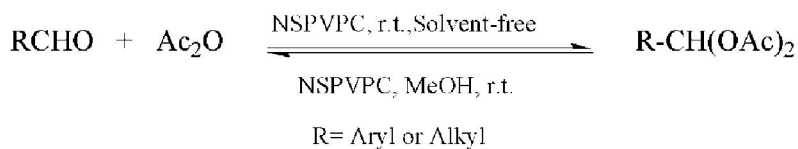


عنوان: معرفی *N*-سولفونیک اسید پلی وینیل پیریدینیوم کلراید به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن در تبدیلات آلی پژوهشگر: امید گلی جلودار

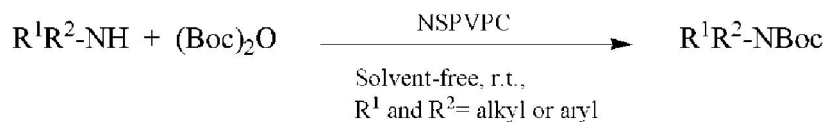
در پروژه حاضر *N*-سولفونیک اسید پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید، به عنوان یک کاتالیزگر قابل بازیافت و موثر برای محافظت و محافظت زدایی گروه‌های عاملی مختلف و همچنین موثر در تسریع سنتز یک‌باره چند جزئی ترکیبات آلی معرفی شده است.



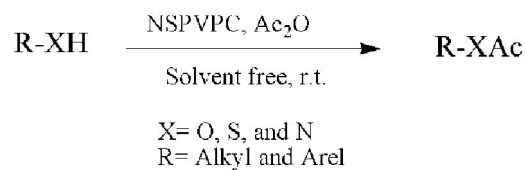
این واکنشگر می‌تواند به عنوان یک کاتالیزگر موثر برای تهیه آسیلا‌ها توسط استیک انیدرید و محافظت زدایی از آنها به کار برده شود.



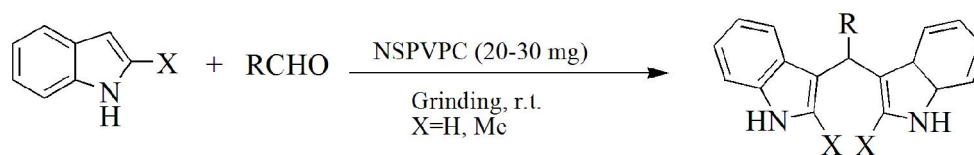
محافظت از آمینها به صورت مشتقات ترشری بوتیل کرمامات (Boc) نیز در حضور NSPVPC به خوبی و با بهره‌های عالی به انجام می‌رسد.



کاتالیزگر *N*-سولفونیک اسید پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید، به خوبی قادر است واکنش استری شدن الکل‌ها، فنول‌ها، آمین‌ها و تایول‌ها را توسط استیک انیدرید تسریع نماید.



همچنین NSPVPC به عنوان یک واکنشگر موثر و مناسب در تهیه بیس ایندولیل متان‌ها مورد استفاده قرار گرفته است.



**کلید واژه:** *N*-سولفونیک اسید پلی(۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید، استال‌ها، آسیلال‌ها، مشتقات ترشری بوتیل کربامات (*N*-Boc) آمینها، بیس ایندولیل متان‌ها.

صفحه	عنوان
چ	فهرست جداول
خ	فهرست اشکال
ر	چکیده فارسی
ژ	چکیده انگلیسی

### فصل اول: مقدمه و تئوری

۲	۱-۱) اسیدهای جامد
۴	۲-۱) برخی از کاربردهای پلی (وینیل پیریدین) و مشتقات آن در سنتز ترکیبات آلی
۱۰	۳-۱) هیدروژن سولفاتها

### فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۱۳	۱-۲) تهیه N- سولفونیک اسید پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) کلراید (NSPVPC)
۱۳	۲-۲) شناسایی N- سولفونیک اسید پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) کلراید
۱۳	۱-۲-۲) آنالیز مادون قرمز (IR)
۱۵	۲-۲-۲) پراش پرتو X-ray
۱۵	۳-۲-۲) آنالیز گرمایی
۱۷	۴-۲-۲) آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۱۷	۵-۲-۲) اندازه گیری قدرت اسیدی کاتالیزور
۱۸	۳-۲) تهیه ۱، ۱- دی استاتها (آسیلالها) از آلدهیدها توسط استیک انیدرید
۱۹	۱-۳-۲) تهیه ۱، ۱- دی استاتها (آسیلالها) توسط استیک انیدرید در حضور NSPVPC
۳۰	۴-۲) محافظت زدایی از ۱، ۱- دی استاتها (آسیلالها)
۳۰	۱-۴-۲) محافظت زدایی از ۱، ۱- دی استاتها (آسیلالها) به آلدهیدهای مربوطه در حضور NSPVPC



۳۴	..... ۵-۲) محافظت از گروه آمینی
۴۴	..... ۶-۲) استیله کردن الکل‌ها، فنول‌ها، آمین‌ها و تایول‌ها در حضور NSPVPC توسط استیک انیدرید
۵۰	..... ۷-۲) تهیه بیس ایندولیل متان‌ها
۵۶	..... نتیجه‌گیری
۵۷	..... پیشنهاد برای کارهای آینده

### فصل سوم : کارهای تجربی

۵۹	..... ۱-۳) تکنیک‌های عمومی
۶۰	..... ۲-۳) تهیه $N$ -سولفونیک اسید پلی (۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید [NSPVPC]
۶۰	..... ۳-۳) روش عمومی تهیه آسیلال‌ها از آلدهیدها توسط استیک انیدرید در حضور NSPVPC در غیاب حلال و دمای اتاق.
۶۰	.....
۶۰	..... ۴-۳) روش عمومی محافظت‌زدایی از آسیلال‌ها توسط NSPVPC در حلال متانول در دمای اتاق
۶۱	..... ۵-۳) روش عمومی محافظت از آمین‌ها توسط $(Boc)_2O$ در حضور NSPVPC
۶۱	..... ۶-۳) روش عمومی استری کردن الکل‌ها، فنول‌ها، آمین‌ها و تایول‌ها توسط استیک انیدرید در حضور NSPVPC در غیاب حلال و در دمای اتاق
۶۲	..... ۷-۳) روش عمومی تهیه بیس ایندولیل متان‌ها از مشتقات ایندول و آلدهیدها در حضور NSPVPC در غیاب حلال در دمای اتاق
۶۸	..... ضمائم
۶۹	..... ۳-۳-۱) مشخصات طیفی جدول ۲-۵، ردیف ۹
۶۹	..... ۳-۳-۲) مشخصات طیفی جدول ۲-۵، ردیف ۲۲
۶۹	..... ۳-۳-۳) مشخصات طیفی جدول ۲-۵، ردیف ۲۳
۷۰	..... ۵-۳-۱) مشخصات طیفی جدول ۲-۱۱، ردیف ۸

۷۰	.....	۵-۳-۲) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۱۳
۷۰	.....	۵-۳-۳) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۱۵
۷۱	.....	۵-۳-۴) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۱۶
۷۱	.....	۵-۳-۵) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۱۸
۷۱	.....	۵-۳-۶) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۱۹
۷۲	.....	۵-۳-۷) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۲۱
۷۲	.....	۵-۳-۸) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۲۲
۷۲	.....	۵-۳-۹) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۲۴
۷۳	.....	۵-۳-۱۰) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۲۵
۷۳	.....	۵-۳-۱۱) مشخصات طیفی جدول ۱۱-۲، ردیف ۲۶
۷۴	.....	۶-۳-۱) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۱۴
۷۴	.....	۶-۳-۲) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۱۶
۷۴	.....	۶-۳-۳) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۱۹
۷۵	.....	۶-۳-۴) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۲۳
۷۵	.....	۶-۳-۵) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۲۸
۷۵	.....	۶-۳-۶) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۳۱
۷۶	.....	۶-۳-۷) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۳۲
۷۶	.....	۶-۳-۸) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۳۵
۷۶	.....	۶-۳-۹) مشخصات طیفی جدول ۷-۲، ردیف ۳۶
۶۳	.....	مراجع



عنوان	صفحه
شکل (۱-۱).....	۴
شکل (۲-۱).....	۴
شکل (۳-۱).....	۴
شکل (۴-۱).....	۵
شکل (۵-۱).....	۵
شکل (۶-۱).....	۶
شکل (۷-۱).....	۷
شکل (۸-۱).....	۸
شکل (۹-۱).....	۹
شکل (۱۰-۱).....	۹
شکل (۱۱-۱).....	۱۰
شکل (۱-۲) : تهیه <i>N</i> - سولفونیک پلی(۴- وینیل پیریدینیوم) کلراید.....	۱۳
شکل (۲-۲) : طیف FT-IR ، پلی(۴- وینیل پیریدین) و <i>N</i> - سولفونیک اسید پلی(۴- وینیل پیریدینیوم) کلراید .....	۱۴
شکل (۳-۲) : الگوی XRD ، P- 4VP (بالا) و NSPVPC (پایین).....	۱۵
شکل (۴-۲) : منحنی TGA (بالا) برای P-4VP و NSPVPC و منحنی DTA (پایین) برای P- 4VP و NSPVPC .....	۱۶
شکل (۵-۲) : تصویر SEM ، P- 4VP و NSPVPC (b,c).....	۱۷
شکل (۶-۲).....	۲۰
شکل (۷-۲) : عدم فعالیت ۴- دی متیل آمینو بنز آلدهید و ایندول ۳- کربالدهید به علت رزونانس موجود در ساختمان ..	۲۰
شکل (۸-۲).....	۲۵
شکل (۹-۲).....	۲۶

- شکل (۱۰-۲) : طیف IR مربوط به ترفتال دی آلدهید تترا استیله شده ..... ۲۷
- شکل (۱۱-۲) : طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به ترفتال دی آلدهید تترا استیله شده ..... ۲۸
- شکل (۱۲-۲) : طیف گسترش یافته  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به ترفتال دی آلدهید تترا استیله شده ..... ۲۸
- شکل (۱۳-۲) : طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  مربوط به ترفتال دی آلدهید تترا استیله شده ..... ۲۹
- شکل (۱۴-۲) : محصول ترفتال دی آلدهید تترا استیله ..... ۲۹
- (شکل ۱۵-۲) ..... ۳۰
- (شکل ۱۶-۲) ..... ۳۵
- (شکل ۱۷-۲) ..... ۳۵
- (شکل ۱۸-۲) ..... ۳۹
- شکل (۱۹-۲) : طیف IR ترشری- بوتیل دی سیکلو هگزیل کربامات ..... ۴۰
- شکل (۲۰-۲) : طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترشری بوتیل ۴- تولیل متان کربامات ..... ۴۱
- شکل (۲۱-۲) : طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترشری بوتیل ۴- تولیل متان کربامات ..... ۴۱
- شکل (۲۲-۲) : اطلاعات مربوط به خروج دو ایزومر سیکلو هگزان کربامات از ستون GC-MASS ..... ۴۲
- شکل (۲۳-۲) ..... ۴۳
- شکل (۲۴-۲) : طیف MASS-GC ترکیب N و N' - دی باک - ۱ و ۲- سیکلو هگزان دی آمین ..... ۴۳
- شکل (۲۵-۲) ..... ۴۵
- شکل (۲۶-۲) ..... ۴۷
- شکل (۲۷-۲) : طیف IR مربوط به ۲- آمینو فنول استیله شده ..... ۴۹
- شکل (۲۸-۲) : طیف  $^1\text{H-NMR}$  ۲- مرکاپتو فنول استیله شده ..... ۵۰
- شکل (۲۹-۲) ..... ۵۱
- شکل (۳۰-۲) ..... ۵۵
- شکل (۱-۳) ..... ۶۰

۶۱	..... شکل (۲-۳)
۶۱	..... شکل (۳-۳)
۶۲	..... شکل (۴-۳)
۶۲	..... شکل (۵-۳)

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲) : قدرت اسیدی NSPVPC.....	۱۸
جدول (۲-۲) : تاثیر مقادیر مختلف از NSPVPC بر روی واکنش ۴- کلرو بنزآلدهید ( ۱ mmol ) و انیدرید استیک ( ۲ mmol ) ، در دمای اتاق و در غیاب حلال .....	۱۹
جدول (۳-۲) : تاثیر حلال‌های مختلف بر روی واکنش ۴- کلرو بنزآلدهید ( ۱ mmol ) و انیدرید استیک ( ۲ mmol ) در دمای اتاق در مقایسه با واکنش مشابه، در غیاب حلال و در حضور NSPVPC.....	۱۹
جدول (۴-۲) : تاثیر دماهای مختلف بر روی واکنش ۴- کلرو بنزآلدهید ( ۱ mmol ) با استیک انیدرید ( ۲ mmol ) در حضور NSPVPC و در غیاب حلال .....	۲۰
جدول (۵-۲) : استیله کردن آلدهیدهای مختلف توسط استیک انیدرید در حضور NSPVPC ، در غیاب حلال و در دمای اتاق .....	۲۱
جدول (۶-۲) : مقایسه نتایج حاصل از استیله کردن آلدهید های مختلف توسط استیک انیدرید در حضور سیستم کاتالیزگری NSPVPC در غیاب حلال و در دمای اتاق [I] با سیستم کاتالیزگری $P_2O_5/Al_2O_3$ در غیاب حلال و در دمای اتاق (II) [۲۸] و سیستم کاتالیزگری DBH در غیاب حلال و در دمای اتاق (III) [۲۹].....	۲۶
جدول (۷-۲) : محافظت زدایی از (۴-کلروفنیل) متیلن - ۱،۱- دی استات، در حضور کاتالیزگر NSPVPC (۱۰ میلی گرم) در حلال های گوناگون در دمای اتاق.....	۳۰
جدول (۸-۲) : محافظت زدایی از آسیلال ها در حضور NSPVPC (۱۰ میلی گرم) در حلال متانول (۳ میلی لیتر) در دمای اتاق.....	۳۱
جدول (۹-۲) : مقایسه نتایج حاصل از محافظت زدایی از آسیلالها در حضور سیستم کاتالیزگری NSPVPC در حلال متانول و در دمای اتاق (I) توسط سیستم کاتالیزگری $SiO_2-OSO_3H$ در حلال متانول و در دمای اتاق (II) و سیستم کاتالیزگری $Zr(CH_3PO_3)_{1.2}(O_3PC_6H_4SO_3H)_{0.8}$ در حلال دی اکسان و در دمای $50^\circ C$ (III) .....	۳۴
جدول (۱۰-۲) : تاثیر مقادیر مختلف از NSPVPC بر روی واکنش آنیلین ( ۱ میلی مول) و دی ترشری بوتیل دی کربنات ( ۱ میلی مول) ، در دمای اتاق و در غیاب حلال.....	۳۴

- جدول (۲-۱۱) :** محافظت آنیلین (۱ میلی مول) با استفاده از  $(\text{Boc})_2\text{O}$  (۱ میلی مول) در حضور و غیاب NSPVPC و حضور P-4VP در دمای اتاق و در غیاب حلال ..... ۳۵
- جدول (۲-۱۲) :** واکنش آمین ها با معرف  $(\text{Boc})_2\text{O}$  با نسبت مولی (۱:۱) در حضور NSPVPC (۵ میلی گرم) در دمای اتاق و در غیاب حلال ..... ۳۶
- جدول (۲-۱۳) :** برتری کاتالیزگری NSPVPC در محافظت آنیلین با استفاده از  $(\text{Boc})_2\text{O}$  نسبت به نتایج گزارش شده از کاتالیزگرهای دیگر در دمای اتاق ..... ۳۹
- جدول (۲-۱۴) :** واکنش بین بنزیل الکل (۱ میلی مول) و استیک انیدرید (۱ میلی مول) در حضور مقادیر مختلف از NSPVPC در دمای اتاق و در غیاب حلال ..... ۴۴
- جدول (۲-۱۵) :** استیله شدن الکل ها، فنول ها، تیول و آمین ها (۱ میلی مول) توسط استیک انیدرید (۱ میلی مول) در حضور NSPVPC (۱۰ میلی گرم) در دمای اتاق و در غیاب حلال ..... ۴۵
- جدول (۲-۱۶) :** برتری کاتالیزگر NSPVPC نسبت به برخی کاتالیزگرهای دیگر در استیله کردن بنزیل الکل ..... ۴۶
- جدول (۲-۱۷) :** مقایسه واکنش استیله شدن بنزیل الکل، فنول، تیو فنول و آنیلین (۱ میلی مول) در حضور استیک انیدرید (۱ میلی مول) کاتالیزگر شده با NSPVPC (۱۰ میلی گرم) ..... ۴۸
- جدول (۲-۱۸) :** تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور NSPVPC (۲۰-۳۰ mg) ، در غیاب حلال و تحت دمای اتاق ..... ۵۱
- جدول (۲-۱۹) :** مقایسه نتایج بدست آمده از واکنش تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور NSPVPC (I) با نتایج گزارش شده توسط برخی از هیدروژن سولفاتها ..... ۵۴



**۱-۱) اسیدهای جامد**

کاتالیزگرها می‌توانند در انواع واکنش‌ها و برهمکنش‌ها هم از نظر مطالعات سینتیکی و هم از نظر مطالعات ترمودینامیکی نقش کلیدی داشته باشند [۱]. تهیه و تولید بسیاری از مواد شیمیایی در صنعت، به کمک کاتالیزگرها انجام می‌شود. امروزه مطالعه در مورد کاتالیزگرها و به طور کلی سیستم‌های کاتالیزگری، شاخه جدیدی از مطالعات و پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است. در حضور کاتالیزگر انرژی فعالسازی کاهش می‌یابد در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می‌شود. کاتالیزگرهای اسیدی به صورت گسترده در صنعت شیمی به عنوان اسیدهای برونشده<sup>۱</sup> و یا به جای اسیدهای لوئیس<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بین کاتالیزگرهای اسیدی، اسیدهای جامد دارای مزیت‌های فراوانی نسبت به اسیدهای مایع هستند، که از جمله مهمترین آنها عبارتند از:

۱- خطر کمتر برای محیط زیست.

۲- عدم خوردگی.

۳- راحتی حمل و نقل.

۴- قابلیت بازیافت.

۵- آسانی جداسازی محصول‌ها و کاتالیزگر.

۶- پایداری زیاد و سایت‌های فراوان پروتونی.

کاتالیزگرهای اسیدی جامد عموماً<sup>۳</sup> از برهم‌کنش بین یک کاتالیزگر اسیدی بر روی سطح یک بستر به وجود می‌آیند که از جمله سطوحی که در این زمینه استفاده گسترده‌ای دارند، پلیمرها می‌باشند. پلیمرهای مورد استفاده در این بخش باید در حلال‌های معمول غیر قابل انحلال باشند و همچنین باید دارای سطح وسیعی برای اصلاح سایت‌های کاتالیزگری باشند. همچنین از آنجایی که مقاومت مکانیکی اجزای پلیمر به پایداری آن تا دماهای بالا بستگی دارد این نوع از واکنش‌ها باید در دمایی پایین‌تر از دمای تخریب اجزای پلیمری انجام شوند.

اتصال گروه‌های عاملی خاص به سطح پلیمر می‌تواند به صورت جذب فیزیکی و یا به صورت پیوند شیمیایی انجام شود. در این موارد اتصال شیمیایی به دو صورت امکان پذیر است :

- ۱- از طریق نیروی الکترواستاتیک<sup>۴</sup> بر روی سطح پلیمر : که ممکن است به صورت یک واکنش شیمیایی و یا تعادل یونی انجام پذیرد. برای بدست آوردن پیوندهای یونی می‌توان از رزین‌های تعویض کننده یون که فعالیت بالایی دارند استفاده کرد.
- ۲- پیوند کووالانسی<sup>۴</sup> به پلیمر از طریق گروه‌های عاملی خاص : در این صورت گروه‌های خاص با پیوند شیمیایی به سطح پلیمر آویزان می‌شوند.

برخی از مزیت‌هایی که استفاده از این نوع واکنشگرها نسبت به نمونه‌های مونومر خود دارند عبارتند از :

- جداسازی آسان پلیمرها از مخلوط واکنش با فیلتر کردن و شستشوی مجدد.

<sup>1</sup> Bronsted acids

<sup>2</sup> Lewis acids

<sup>3</sup> Electrostatic force

<sup>4</sup> Covalently bonded

- استفاده مجدد از عامل‌های پشتیبانی کننده پس از احیا و باز سازی.
- آسان بودن پذیرش دوباره گروه‌های عاملی توسط پلیمر در فرایندهای مستمر و در نتیجه استفاده از آنها در سنتزهای خودکار.
- کاهش سمیت و بوی آنها نسبت به گروه‌های عاملی بدون پشتیبان.
- افزایش پایداری و انتخاب پذیری در مقایسه با گروه‌های عاملی بدون پشتیبان در بسیاری از موارد.
- یکی از پلیمرهایی که به صورت مکرر به عنوان پشتیبان برای گروه‌های عاملی و کاتالیزورها استفاده می‌شود پلی(وینیل پیریدین)<sup>۱</sup> (PVPy) است. بسیاری از متدهای سنتزی که با عامل‌های فعال روی این پلیمر انجام شده‌اند موفقیت‌های خوبی را نشان داده‌اند.
- پلی(وینیل پیریدین) ، پلیمری جامد است که به دلیل خواص ویژه‌ی مورد اشاره ذیل، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است :
- خاصیت تغییرپذیری بسیار بالایی دارد.
- دارای سطح وسیعی برای گروه‌های عاملی است که به راحتی قابل دسترس می‌باشد.
- رطوبت پذیر نیست.
- به صورت تجاری قابل دسترس است و به آسانی تهیه می‌شود.
- به راحتی از محیط واکنش جدا می‌شود.
- در بسیاری از حلال‌های آلی غیر قابل حل است و به سهولت متورم می‌شود.
- تقریباً ۲٪ از پلی(وینیل پیریدین) حاوی دی وینیل بنزن<sup>۲</sup> (DVB) است که باعث می‌شود رشته‌های طولی پلی(وینیل پیریدین) به صورت عرضی به هم متصل شوند که در نتیجه آن پایداری و بارگذاری پلیمر بهبود می‌یابد. بدون دی وینیل بنزن زنجیره پلیمری پلی(وینیل پیریدین) در جابجایی‌های فیزیکی شکسته می‌شود.
- معمولاً<sup>۳</sup> پلی(وینیل پیریدین) از اتصال عرضی در حضور آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل<sup>۳</sup> (AZBN) به عنوان آغازگر، ۵-۱٪ دی وینیل بنزن و سورفکتانت جهت کمک در فرم تخلخل به صورت پلیمریزاسیون امولسیون<sup>۴</sup> تهیه می‌شود.
- پلی(وینیل پیریدین) دارای دو نوع ایزومر تجاری قابل دسترس با عنوان پلی(۲- وینیل پیریدین)<sup>۵</sup> (P2VP) و پلی(۴- وینیل پیریدین)<sup>۶</sup> (P4VP) است. تفاوت‌هایی در رفتار و خواص این دو مشتق گزارش شده که ناشی از تفاوت در ساختار آنهاست. بررسی‌ها نشان داده که گروه‌های کاتالیزگری روی پلی(۴- وینیل پیریدین) به طور قابل توجهی بیشتر از ایزومر دیگر

<sup>1</sup> Poly(vinylpyridine)

<sup>2</sup> Divinylbenzene

<sup>3</sup> Azobisisobutyronitrile

<sup>4</sup> Emulsion polymerization

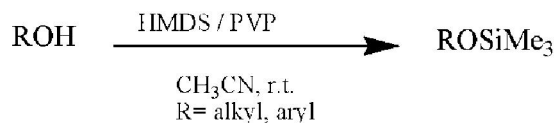
<sup>5</sup> Poly(2-vinylpyridine)

<sup>6</sup> Poly(4-vinylpyridine)

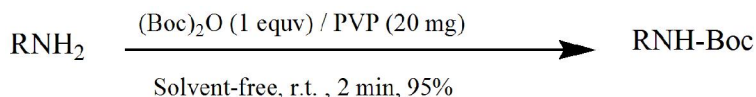
این پلیمر موثر هستند که دلیل آن احتمالاً<sup>۱</sup> به خاطر غلظت فراوان و یا قابل دسترس بودن گروه‌های مورد اشاره بر روی این پلیمر می‌باشد [۲].

### (۱-۲) برخی از کاربردهای پلی(وینیل پیریدین) و مشتقات آن در سنتز ترکیبات آلی

شیرینی<sup>۱</sup> و همکارانش از پلی (۴- وینیل پیریدین) به عنوان یک کاتالیزگر موثر و قابل بازیافت برای محافظت الکل‌ها و فنول‌ها توسط هگزا متیل دی سیلان (HMDS) و محافظت آمین‌ها توسط دی ترشیو بوتیل دی کربنات [(Boc)<sub>2</sub>O] با بهره بالا استفاده کردند [شکل (۱-۱) و (۲-۱)] [۳].

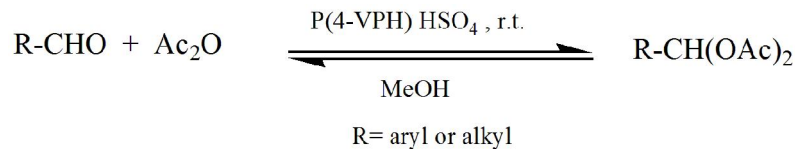


شکل (۱-۱)



شکل (۲-۱)

شیرینی همچنین تهیه و استفاده از پلی(۴- وینیل پیریدینوم) هیدروژن سولفات<sup>۲</sup> (P(4-VPH) HSO<sub>4</sub>) را به عنوان کاتالیزگری موثر برای محافظت و محافظت‌زدایی آلدهیدها در شرایط ملایم گزارش کرده است. در این روش انواع مختلفی از آلدهیدها در حضور استیک انیدرید و کاتالیزگر مورد نظر محافظت شده‌اند. در شرایط یاد شده کتون‌ها، دی‌استات مربوطه را تولید نمی‌کنند. به همین علت این روش می‌تواند برای محافظت انتخابی آلدهیدها مورد استفاده قرار بگیرد [شکل (۱-۵)] [۴].

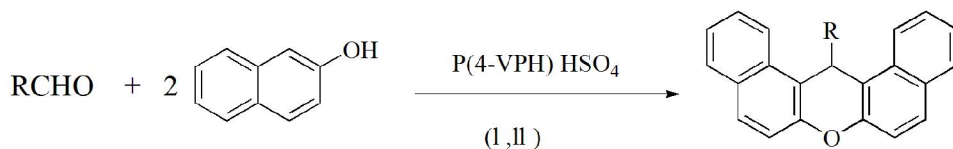


شکل (۳-۱)

<sup>1</sup> Shrinii

<sup>2</sup> poly (4-vinylpyridine) hydrogen sulfat

از همین کاتالیزگر برای سنتز ۱۴-آریل -H-۱۴-دی‌بنز [a, j] زانتن<sup>۱</sup> در دمای اتاق تحت تابش امواج التراسونیک<sup>۲</sup> در غیاب حلال استفاده شده است. بهره‌های این واکنش نیز قابل قبول بوده‌اند [شکل (۴-۱)] [۵].

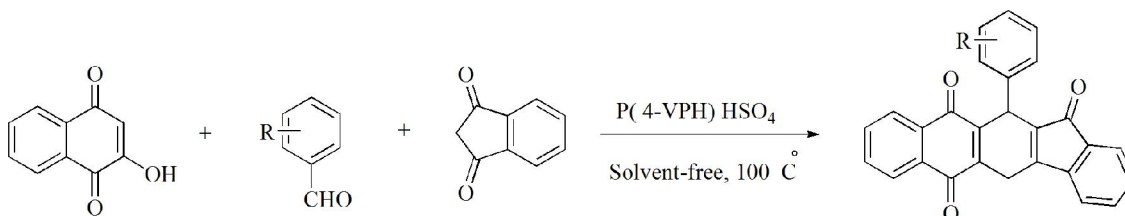


(I) دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد و بدون حلال

(II) شرایط التراسونیک

شکل (۴-۱)

همچنین سنتز ۱۲-آریل -H-۱۲-ایندو [b-۲,۱] نفتو [۳,۲-i] پیران-۱۳,۱۱,۵-تری‌اون‌ها<sup>۳</sup> نیز در حضور این کاتالیزگر گزارش شده است. واکنش با مخلوط کردن تک مرحله‌ای ۲-هیدروکسی نفتالن-۴,۱-دی‌ان<sup>۴</sup>، آلدهید<sup>۵</sup>، ۲-H-ایندن-۳,۱-دی‌ان<sup>۵</sup> و پلی (۴-وینیل پیریدینیوم) هیدروژن سولفات در دمای کم و در غیاب حلال انجام می‌شود. این روش دارای مزیت‌هایی از قبیل: بهره بالا، ساده بودن روش کار، واکنش پاک و تمیز و انجام واکنش در زمان کوتاه است. از دیگر مزایای مهم این روش این است که از کاتالیزگر مورد نظر می‌توان استفاده مجدد کرد بدون اینکه از فعالیت آن کاسته شود [شکل (۵-۱)] [۶].



شکل (۵-۱)

تمامی<sup>۶</sup> و همکارانش پلی (وینیل پیریدینیوم) نقره دی‌کرومات<sup>۷</sup> را به عنوان عامل اکسندگی گزارش کردند. این ترکیب، از واکنش میان نسبت مساوی پلی (وینیل پیریدین) با نقره دی‌کرومات<sup>۸</sup> تهیه می‌شود. این پودر قهوه‌ای تیره برای ماه‌ها پایدار است و می‌تواند برای اکسایش ترکیبات هیدروکسی مختلف و تبدیل آنها به ترکیبات کربونیلی در حلال‌های قطبی به کار

<sup>3</sup> 14-aryl-14H-dibenzo[a,j] Xanthenes

<sup>2</sup> Ultrasound irradiation

<sup>3</sup> 12-aryl-12H-indo[1,2-b] naphtho[3,2-e] pyran-5,11,13-triones

<sup>4</sup> 2-hydroxynaphthalene-1,4-dione

<sup>5</sup> 2H-indene-1,3-dione

<sup>6</sup> Tamami

<sup>7</sup> Poly(vinylpyridine) silver dichromate

<sup>8</sup> Silver dichromate