دانشگاه گیلان
۱۳۵۳_1974

چاپ اول

# شیمی سبز
## در سنتزهای شیمیایی

تألیف:
**انتصار حسن**

ترجمه:
**دکتر زیبا خدائی قشلاق**
استادیار دانشگاه جامع علمی کاربردی
**دکتر نصرت‌اله محمودی**
استاد دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان

مرکز نشر دانشگاه گیلان

شیمی سبز در سنتزهای شیمیایی

انتصار حسن

ترجمه: دکتر زیبا خدائی قشلاق، دکتر نصرت‌اله محمودی

# Green Chemistry
# in
# Chemical Syntheses

By:
**Entesar Hassan**

Translated by:
**Ziba Khodaee Gheshlagh, Ph. D**
**Nosratallah Mahmoodi, Ph. D**

University of Guilan Press

شیمی سبز که شیمی پاک یا شیمی بی‌خطر نیز نامیده می شود، روشی برای کاهش یا حذف آلودگی محیط زیست و مواد پرخطر از زندگی انسان است. شیمی سبز تلاش می‌کند تا مجموعه‌ای از اصول پایه‌ای را در تولید و استفاده از محصولات شیمیایی واجد شرایط به‌کار گیرد و چهره زیبا و مزایای اقتصادی شیمی را آشکار کند. شیمی سبز مدل و سبکی است که با کاهش مصرف حلال، پایین آوردن تعداد مراحل عمل‌آوری، کاهش هزینه‌های مواد و انرژی تولید و افزایش اثربخشی فرایندها، آینده را به چالش می‌کشد. جهت کاهش آلودگی و پسماندها، دسترسی به بازده بالای تولیدات در زمان‌های کوتاه و با ابزارهای ارزان قیمت و در دسترس، شیمی سبز باید در سنتزهای آلی استفاده شود. در سنتزهای شیمیایی سبز؛ فرایندها با واکنشگرهای در دسترس سبز، دوستدار طبیعت و ارزان قیمت طراحی می‌شوند. سلامت انسان و شکوفایی اقتصادی از طریق شیمی سبز حاصل می‌شود.

9786001533082

ISBN: 978-600-153-308-2

بسم الله الرحمن الرحیم

# شیمی سبز در سنتزهای شیمیایی

**تألیف:**
**انتصار حسن**

**ترجمه:**
**دکتر زیبا خدائی‌قشلاق**
استادیار دانشگاه جامع علمی‌کاربردی
**دکتر نصرت‌اله محمودی**
استاد دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان

**مرکز نشر دانشگاه گیلان**
**۱۴۰۲**

1974-۱۳۵۳

**شابک: ۲ـ ۳۰۸ ـ ۱۵۳ ـ ۶۰۰ ـ ۹۷۸**

**سرشناسه** : حسن، انتصار
Hassan, Entesar
**عنوان و نام پدیدآور** : شیمی سبز در سنتزهای شیمیایی/ تالیف انتصار حسن ؛ ترجمه زیبا خدائی‌قشلاق، نصرت‌اله محمودی ؛ ویراستار علمی منوچهر مامقانی ؛ ویراستار ادبی فرشته گلچین‌راد.
**مشخصات نشر** : رشت: دانشگاه گیلان، مرکز نشر، ۱۴۰۲.
**مشخصات ظاهری** : خ، ۱۴۴ ص.: مصور.
**شابک** : 978-600-153-308-2
**وضعیت فهرست نویسی** : فیپا
**یادداشت** : عنوان اصلی: Green chemistry in chemical syntheses, 2015
**یادداشت** : کتابنامه: ص. ۱۲۳ - ۱۴۴.
**موضوع** : شیمی سبز
Green chemistry
ترکیبات حلقه‌ای
Cyclic compounds
دی‌هیدروپیریدین -- سنتز
Dihydropyridine -- Synthesis
**شناسه افزوده** : خدائی قشلاق، زیبا، ۱۳۵۴-، مترجم
**شناسه افزوده** : محمودی، نصرت‌اله، ۱۳۳۲ -، مترجم
**شناسه افزوده** : مامقانی، منوچهر، ۱۳۳۱ -، ویراستار
**شناسه افزوده** : دانشکاه گیلان
**رده بندی کنگره** : TP۱۵۵/۲
**رده بندی دیویی** : ۶۶۰

**مرکز نشر دانشگاه گیلان**

**عنوان کتاب** : شیمی سبز در سنتزهای شیمیایی
**مؤلف** : انتصار حسن
**مترجمان** : دکتر زیبا خدائی‌قشلاق، دکتر نصرت‌اله محمودی
**ویراستار علمی** : دکتر منوچهر مامقانی
**ویراستار ادبی** : فرشته گلچین‌راد
**نوبت چـاپ** : اول، ۱۴۰۲
**ناشـر** : مرکز نشردانشگاه گیـلان
**شمارگان** : ۱۰۰۰جلد

# فهرست مطالب

**عنوان** **صفحه**

## فصل اول: سنتز حلقه‌های هتروسیکلی

## **فصل دوم: واکنش‌های حلقه‌های هتروسیکلی**

**فصل سوم: سنتز حلقه‌های آروماتیک**

**فصل چهارم: واکنش‌های حلقه‌های آروماتیک**

**فصل پنجم: متفرقه**

# مقدمه

شیمی سبز روشی است که برای کاهش یا حذف آلودگی محیط‌زیست و مواد پرخطرکه برای زندگی انسان استفاده می‌شود. شیمی سبز تلاش می‌کند تا مجموعه‌ای از اصول پایه‌ای را در تولید و استفاده از محصولات شیمیایی واجد شرایط به‌کار گیرد. شیمی سبز تلاش می‌کند تا چهره زیبا و مزایای اقتصادی شیمی را آشکار کند. همچنین، شیمی سبز می‌تواند شیمی پاک یا شیمی بی‌خطر نامیده شود. شیمی سبز مدل و سبکی است که با کاهش مصرف حلال، پایین آوردن تعداد مراحل عمل‌آوری، کاهش هزینه‌های مواد و انرژی تولید و با افزایش اثربخشی فرایندها، آینده را به چالش می‌کشد. جهت کاهش آلودگی و پسماندها و برای دسترسی به بازده بالای تولیدات، شیمی سبز باید در سنتزهای آلی استفاده شود[۱]. در انجام سنتزهای شیمیایی، باید فرایندها با واکنشگرهای در دسترس سبز که دوستدار طبیعت و ارزان‌قیمت نیز باشند، طراحی شوند. از نقطه نظر دیگر، ابزارهایی که در سنتزهای شیمیایی استفاده می‌شود ، نباید گران‌قیمت باشند و باید در دسترس باشند. واکنش‌ها نباید زمان زیادی طول بکشند و بازده‌ها باید نسبت‌های بالایی داشته باشند[۱].

مزایای اقتصادی شیمی سبز در صنعت لازم و ضروری است. با استفاده از شیمی سبز هزینه‌ها کاهش می‌یابند. زمانی‌که شرایط و قواعد شیمی سبز در صنعت پیاده می شود، پسماند کمتری تولید می‌شود. استفاده از شیمی سبز در صنعت میزان مصرف حلال را کاهش می‌دهد، مراحل عمل‌آوری را می‌کاهد، هزینه‌های انرژی مواد در ساخت و تولید را تقلیل می‌دهد و کارآیی ماده را افزایش می‌دهد. سلامت انسان و شکوفایی اقتصادی از طریق شیمی سبز حاصل می‌شود. شیمی سبز به واسطه دوازده اصل توسعه‌یافته است[۱ و ۲].

## دوازده اصل شیمی سبز[۱]

۱- بهتر است که از تولید پسماند جلوگیری کنیم تا اینکه بعد از تشکیل به درمان یا پاک کردن آن بپردازیم.

۲- روش‌های سنتزی باید به‌گونه‌ای طراحی شوند که مشارکت تمام مواد مورداستفاده در فرایند در تبدیل به محصول نهایی به حداکثر برسد.

۳- هر یک از روش‌های عملی و سنتزی باید به‌گونه‌ای طراحی شوند که مواد مصرفی و تولیدی کمترین احتمال سمیت یا هیچ‌گونه سمیتی برای سلامت انسان و محیط‌زیست نداشته باشند.

۴- محصولات شیمیایی باید به‌گونه‌ای طراحی شوند که بیشترین کارایی را به همراه کاهش میزان سمیت داشته باشند.

۵- استفاده از مواد کمکی (مانند حلال‌ها، عوامل جداسازی و غیره) تا حد ممکن باید منع و از مواد بی‌ضرر استفاده شود.

۶- نیازهای انرژی باید بر مبنای محدودیت‌های محیطی و اقتصادی تنظیم شود و به حداقل برسد. روش‌های سنتزی باید تحت شرایط دما و فشار محیطی هدایت شوند.

۷- موارد اولیه باید قابل‌تولید مجدد (تجدید پذیر) باشند و از تخلیه منابع با پتانسیل فنی و اقتصادی جلوگیری شود.

۸- تا آنجا که ممکن است از مشتق سازی‌های (فرعی سازی) غیرضروری (مانند؛ مسدود کردن گروه‌ها، محافظت/محافظت زدایی، اصلاح موقتی فیزیکی/ شیمیایی فرایندها) اجتناب شود.

۹- واکنشگرهای کاتالیزوری (تا حد ممکن انتخابی) نسبت به واکنشگرهای استوکیومتری برترند.

۱۰- محصولات شیمیایی باید به نحوی طراحی شوند که در پایان عملکرد، در محیط‌زیست مقاوم نباشند و به فرآورده‌های تخریبی بی‌ضرر شکسته شوند.

۱۱- روش‌های تجزیه‌ای نیاز به توسعه بیشتر دارند تا کنترل و نظارت بر فرایندها بهنگام و قبل از تشکیل مواد خطرناک انجام گیرد.

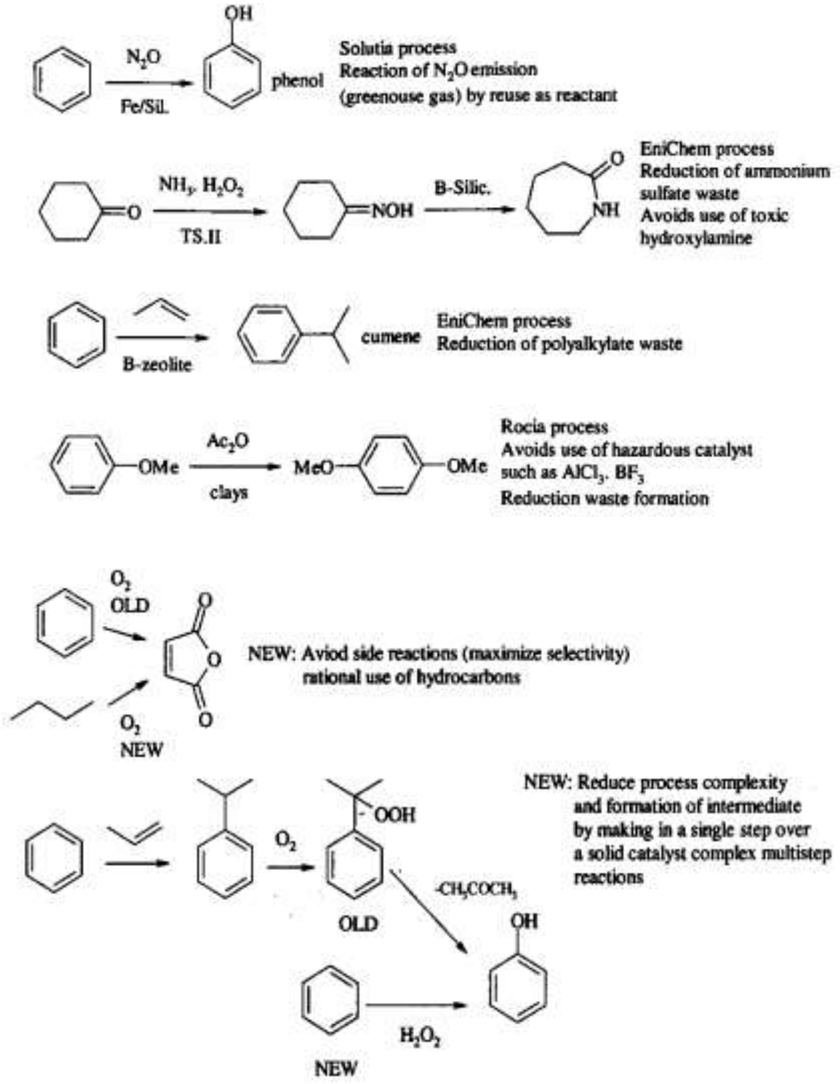
۱۲- مواد و شکل‌هایی از ماده که در واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند باید به نحوی انتخاب شوند که احتمال حوادث شیمیایی شامل؛ نشت، انفجار و آتش‌سوزی به حداقل برسد.

## کاتالیزوری کردن[1] در شیمی سبز

کاتالیزوری کردن بخش خیلی مهمی در رسیدن به اهداف شیمی سبز است. ارتباط بین کاتالیزوری کردن و شیمی سبز از طریق مثال‌های زیر بحث و تشریح می‌شود[۳].

---

[1] - Catalysis



مقایسه‌ای از اصول شیمی سبز و اهداف کاتالیزوری کردن صنعتی در شمای زیر آمده است[۳].

در فرایندهایی که مطابق اصول شیمی سبز انجام می‌گیرند (شمای بالا، روش جدید در فرایند تهیه فوران ۵،۲- دیون)، ضمن به حداکثر رساندن انتخابگری[۱] و استفاده منطقی از هیدروکربن‌ها، از انجام واکنش‌های جانبی[۲] جلوگیری می‌شود. همچنین در فرایند تهیه فنول، پیچیدگی روند تهیه محصول و تشکیل حدواسط از بین می‌رود و واکنش به‌صورت یک مرحله‌ای[۳] انجام می‌گیرد.

---

[1] Selectivity
[2] Side reactions
[3] Single step

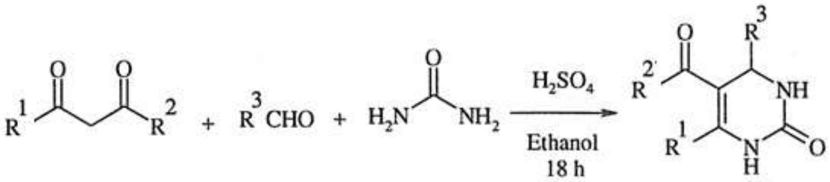
# فصل اول

# سنتز حلقه‌های هتروسیکلی

## ۱-۱- سنتز پیریمیدین‌ها[1]

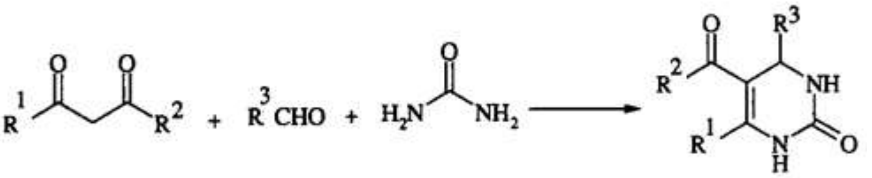
### ۱-۱-۱- سنتز دی هیدرو پیریمیدین

ترکیب دی هیدروپیریمیدین اون از روش غیر- سبز[2] و با استفاده از سولفوریک اسید، جداسازی با حلال[3] و واکنش طولانی‌مدت قابل تهیه است (شمای ۱-۱) [۱ و ۵].



شمای ۱-۱

همچنین، دی هیدروپیریمیدین اون می‌تواند از اتیل استو استات، بنزآلدئید و اوره از طرق مختلف دوستدار طبیعت[4] تهیه شود (شمای ۱-۲) [۴-۱۶].

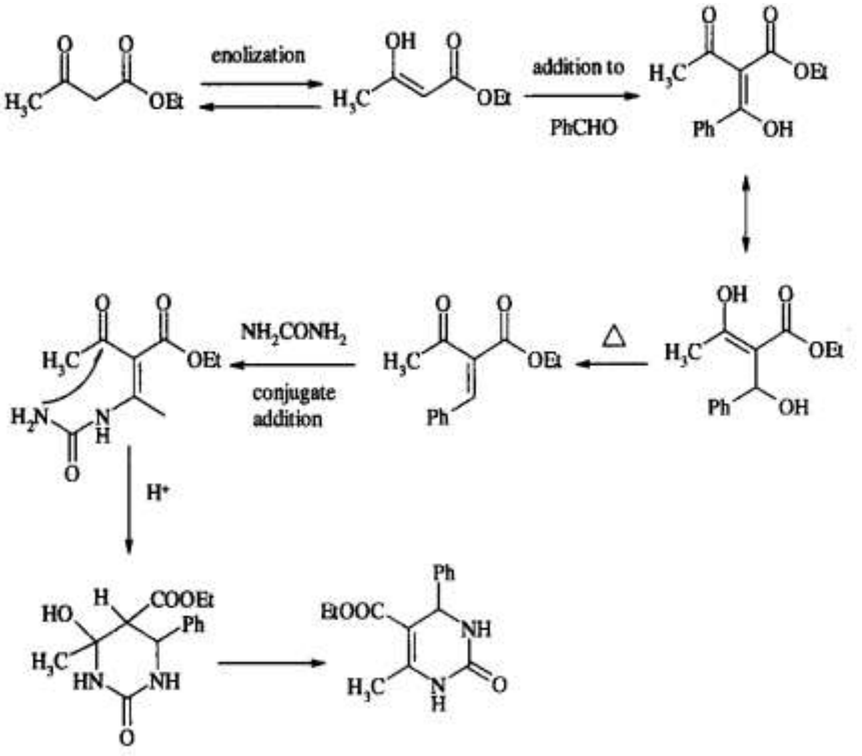


شمای ۱-۲

در روش‌های سبز از هیچ‌گونه حلال‌های آلی خطرناک استفاده نمی‌شود، کاتالیزو لازم نیست و واکنش سریع‌تر انجام می‌گیرد. مکانیسم در زیر تشریح می‌شود (شمای ۱-۳) [۱ و ۵].

---

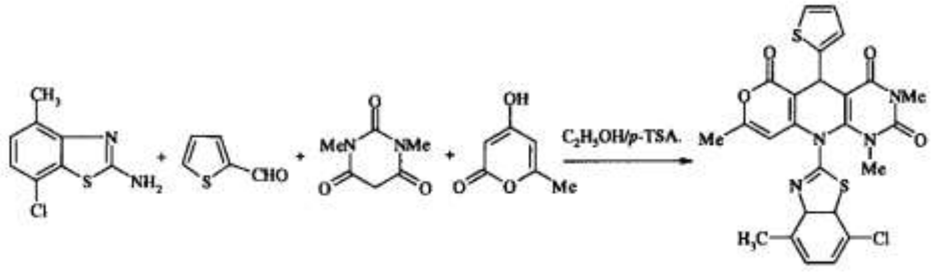
1 - Pyrimidines
2 - Non-green
3 -Solvent workup
4 - Eco-friendly



شمای ۱-۳

### ۱-۱-۲- سنتز پیریدوپیریمیدین‌های حلقوی[1] با ساختارهای متنوع

واکنش چهار جزئی[2] ۲- آمینوبنزوتیازول‌ها با تیوفن-۲-کربالدئید و ترکیبات کربنیلی در اتانل و در مجاورت یک کاتالیزور به پیریدوپیریمیدین‌های حلقوی منتهی می‌شود (شمای ۱-۴) [۱۷].



شمای ۱-۴

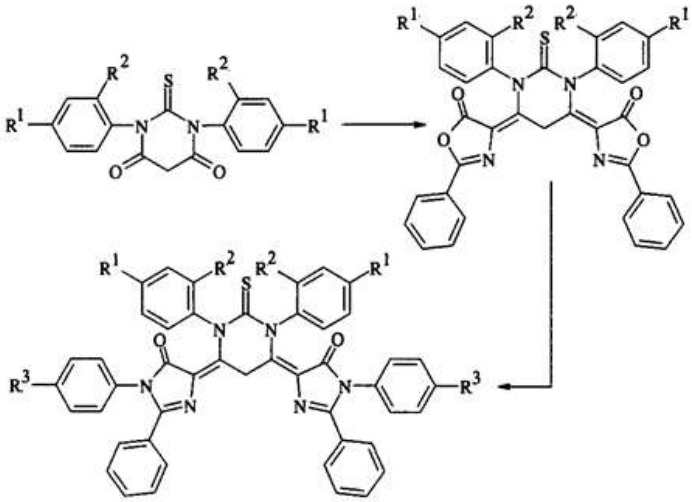
---

[1] -Annulated pyridopyrimidines

[2] - Four-components reaction

### ۱-۱-۳- سنتز مشتقات پیریمیدین با فراصوت[1]

متراکم کردن دی هیدرو-۱،۳-(دو استخلافه) فنیل-۲- تی اکسوپیریمیدین-۴،۶(۱$H$،۵$H$) دیون با هیپوریک اسید[2] در مجاورت انیدرید استیک، یکسری از ترکیبات دوتایی[3] را ایجاد می‌کند که در برخورد با آمین‌های آروماتیک و در شرایط فراصوت، دی هیدروپیریمیدین‌ها را تولید می‌کند (شمای ۱-۵) [۱۸].



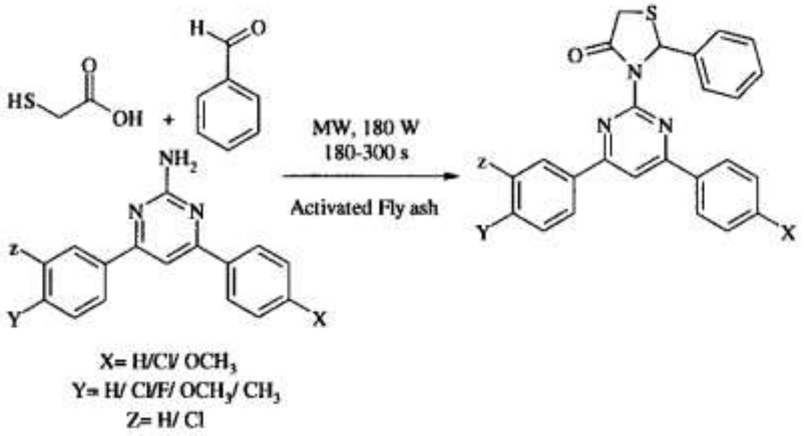
شمای ۱-۵

### ۱-۱-۴- سنتز پیریمیدین تیازولیدین-۴- اون‌های جدید

واکنش چند جزئی[4] و یک- مرحله‌ای[5] ترکیبات ۲-آمینو-۴،۶-دی آریل پیریمیدین‌ها، بنزآلدئید و تیوگلیکولیک اسید تحت‌تابش ریزموج[6] در مجاورت کاتالیزور فلای اش[7] فعال ۲- فنیل-۳(۴،۶-دی آریل پیریمیدین-۲-یل) تیازولیدین-۴- اون ها را به‌دست می‌دهد (شمای ۱-۶) [۱۹].

---

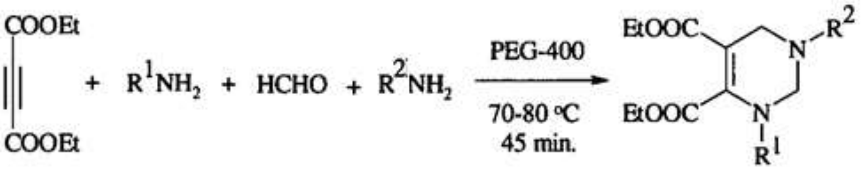
[1] Sonication
[2] Hippuric acid
[3] Bis-compounds
[4] Multicomponent
[5] One-pot
[6] Microwave
[7] fly ash catalyst



شمای ۱-۶

### ۱-۱-۵- سنتز تتراهیدروپیریمیدین‌های چند استخلافی

۱- بنزیل-۳- فنیل-۱،۲،۳،۶- تتراهیدروپیریمیدین-۴،۵- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر را می‌توان از بوت- ۲- ین دیوئیک اسید دی اتیل استر، آنیلین، فرمالدئید و بنزیل آمین در مجاورت PEG 400 تهیه کرد (شمای ۱-۷) [۲۰-۲۵].



شمای ۱-۷

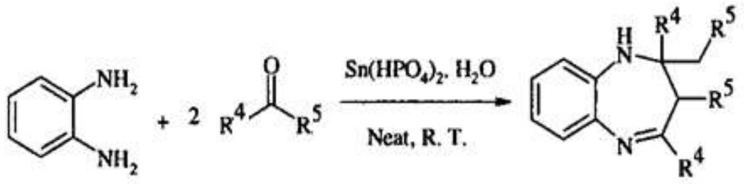
### ۱-۲- سنتز ۱،۵- بنزو دی آزپین‌ها[1]

۱،۵- بنزو دی آزپین‌ها را می‌توان از ارتو- فنیلن دی آمین و کتون‌ها در مجاورت نانو دیسک‌های هیدروژن فسفات قلع [$Sn(HPO_4)_2.H_2O$] در شرایط بدون حلال[2] و در دمای اتاق تهیه کرد (شمای ۱-۸) [۲۷].

---

[1] - Benzodiazepines

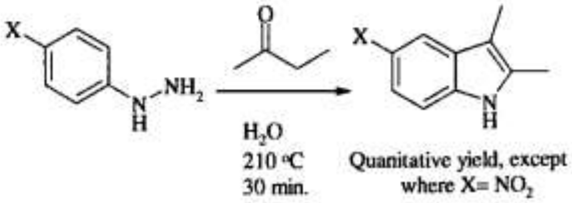
[2] - Solvent free condition



شمای ۱-۸

## ۱-۳- سنتز فیشر ایندول پاک[1]

در اثر جوشاندن فنیل هیدرازین با کتون‌ها در ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد در آب و به مدت ۳۰ دقیقه ایندول حاصل می‌شود (شمای ۱-۹)[۲۶].



شمای ۱-۹

## ۱-۴- سنتز کینوکسالینون‌ها[2]

کینوکسالینون‌ها را می‌توان در یک روش متداول؛ با رفلاکس داخل اتانل در طول شب سنتز کرد. در این روش بازده‌ها در حد متوسط هستند و خالص‌سازی مشکل است. کینوکسالینون‌ها همچنین می‌توانند در یک روش سبز[3] با استفاده از ریزموج یا محیط آبی در مجاورت یک کاتالیزور به‌طور مثال؛ نانو ذره سیلیکات مغناطیسی ($Fe_3O_4$@$SiO_2$) /کمپلکس شیف باز از یون‌های فلزی، سدیم دو دسیل سولفات میسلی[4]، سلولز سولفوریک اسید، برومید لیتیم (LiBr) یا پارا- دودسیل بنزن سولفوریک اسید (DBSA) در دمای اتاق یا ریزموج در پلی‌اتیلن گلیکول (PEG-4500 به‌عنوان محیط واکنش) سنتز شوند (شمای ۱-۱۰) [۲۶و۲۸-۴۹].

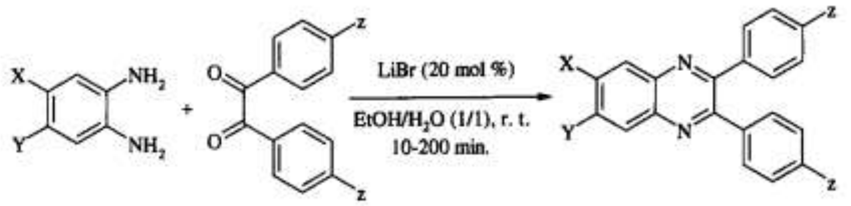
---

[1] - Clean Fischer indole syntheses

[2] - Quinoxalinones

[3] - Green method

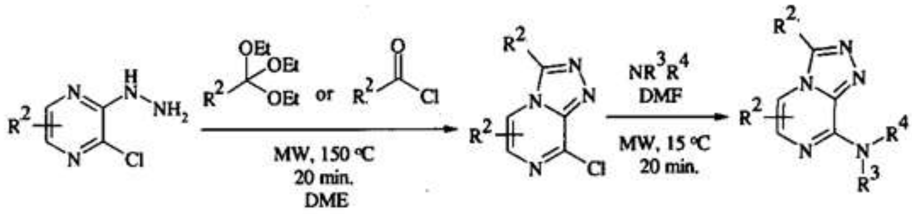
[4] - Micellar



شمای ۱-۱۰

## ۱-۵- تهیه تری آزول‌های جوش خورده[1]

تری آزرول جوش خورده از روش سبز و بکار بردن روش ریز موج به مدت ۲۰ دقیقه تهیه می‌شود (شمای ۱-۱۱) [۲۶].



شمای ۱-۱۱

## ۱-۶- سنتز کرومان‌ها[2]

### ۱-۶-۱ تراکم پچمان[3] برای تهیه کومارین (سنتز ۷- هیدروکسی-۴- متیل کومارین در حالت‌جامد و در مجاورت کاتالیروز خاک رس[4])

این سنتز را می‌توان با استفاده از ترکیب غیر- سبز اسیدسولفوریک غلیظ و خورنده انجام داد (شمای ۱-۱۲) [۱ و ۵۹].

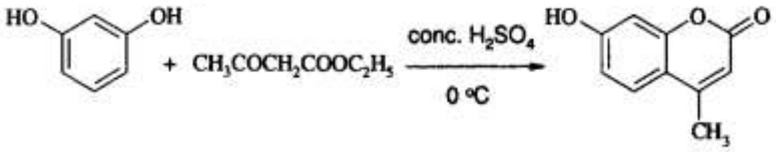
---

[1] Fused triazoles

[2] Chromans

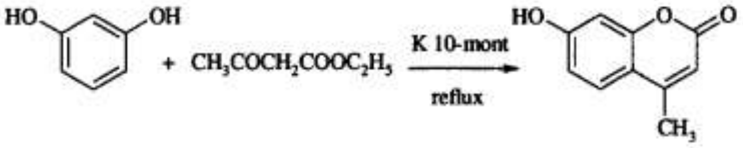
[3] Pechmann condensation

[4] Clay catalyst



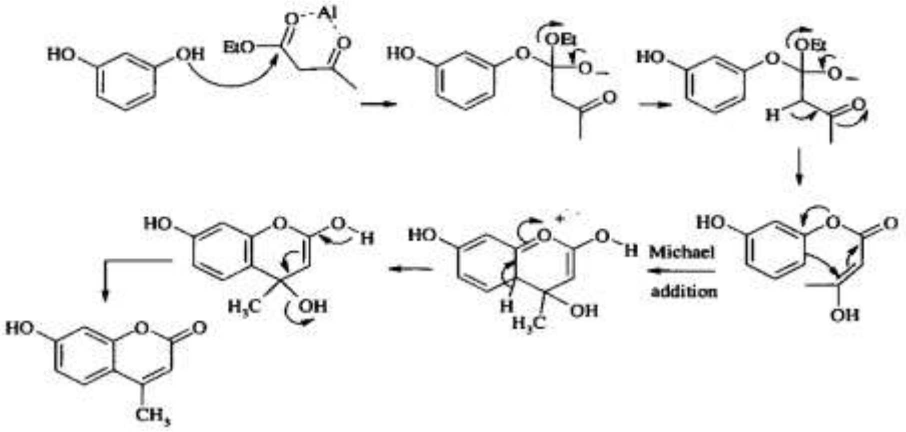
**شمای ۱-۱۲**

از طرف دیگر، کومارین را می‌توان بدون اســتفاده از اسیدسولفوریک قوی و خورنده سنتز کرد. در این روش سبز یک کاتالیزور اسید جامد، خاک رس مونت موریلونیت K10[1] به‌کار برده می‌شود. واکنش در حـالـت‌جـامد و بدون اســـتفاده از حلال پیش می‌رود. در این روش می‌توان کاتالیزور را مجـدداً اســـتفـاده کرد و زمان واکنش تا حدود زیادی کاهش می‌یابد. از حمام یخ در مدت ترکیب شدن استفاده نمی شود (شمای ۱-۱۳) [۱ و ۵۹].



**شمای ۱-۱۳**

مسیر این واکنش ممکن است از مکانیسم زیر پیروی کند (شکل ۱-۱).



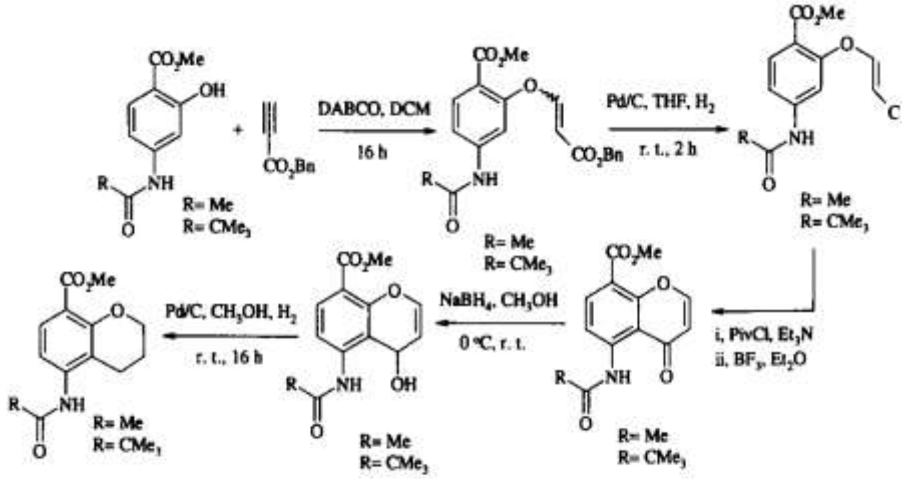
**شکل ۱-۱**

---

[1] - K10 montmorillonite clay

### ۱-۶-۲- سنتز عملی[1] ۵-آمینو-۶-کلرو کرومان-۸-کربوکسیلیک اسید

چندین آگونیست 5-HT$_4$ قوی[2] از ۵- آمینو-۶-کلرو کرومان-۸-کربوکسیلیک اسید از طریق یک مسیر سنتزی کارآمد و پربازده سنتز شده‌اند. در این روش از واکنشگرهای سمی و خورنده اجتناب می‌شود، دمای واکنش کاهش می‌یابد و تعداد مراحل برای رسیدن به ترکیب نهایی موردنظر پایین می‌آید (شمای ۱-۱۴) [۶۰-۶۳].



شمای ۱-۱۴

### ۱-۶-۳- سنتز ۲-آمینو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴-*H*-کرومن-۳-کربونیتریل‌ها

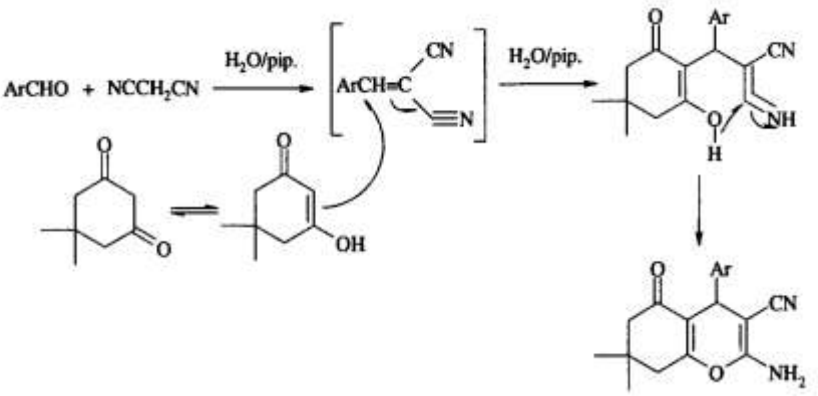
۲-آمینو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴-*H*-کرومن-۳-کربونیتریل‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی متشکل از آلدئیدها، مالئونیتریل و دیمدون[3] در آب و دمای محیط سنتز می‌شوند (شمای ۱-۱۵) [۶۴ و ۶۵].

---

[1] - Practical synthesis

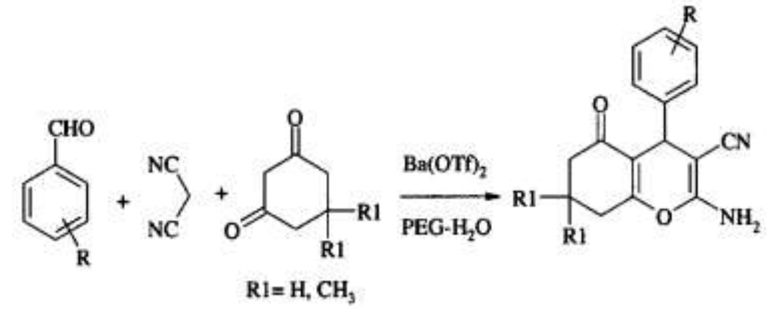
[2] - 5-HT$_4$ agonists

[3] - Dimedone



شمای ۱-۱۵

از طرف دیگر $4H$-کرومن‌ها را می‌توان از طریق تراکم یک-مرحله‌ای و سه-جزئی ۳،۱-دی کتون، آلدئید و مالونونیتریل با استفاده از $Ba(OTf)_2$[1] به‌عنوان کاتالیزور در پلی‌اتیلن گلیکول-آب[2] و در دمای اتاق تهیه کرد (شمای ۱-۱۶) [۶۶].



شمای ۱-۱۶

### ۱-۶-۴- سنتز کومارین های جایگزین شده در موقعیت-۴

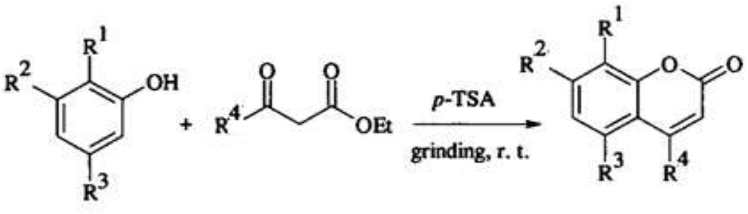
تراکم پچمان فنل‌های مختلف و بتا-کتو استرها تحت عمل سایش[3] در مجاورت پارا-تولوئن سولفونیک اسید، در دمای اتاق و شرایط بدون حلال کومارین‌ها را به دست می‌دهد (شمای ۱-۱۷) [۶۷].

---

[1] - Barium trifluoromethanesulfonate

[2] - PEG-water

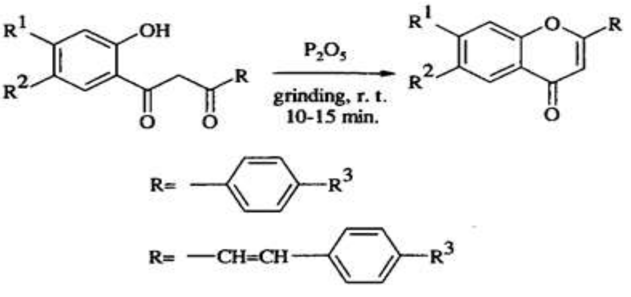
[3] - Grinding



شمای ۱-۱۷

### ۱-۶-۵- سنتز ۲-فنیل/۲-استیریل کرومون‌ها

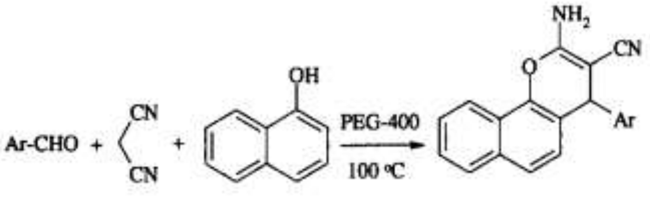
آب‌زدایی حلقوی ۱-(۲-هیدروکسی آریل)-۳-آریل/استیریل-۱،۳-پروپان دیون‌های متناظر با استفاده از روش سایش و تحت شرایط بدون حلال، فلاون‌ها و ۲-استیریل کرومون‌ها را تولید می‌کند (شمای ۱-۱۸) [۶۸].



شمای ۱-۱۸

### ۱-۶-۶- سنتز یک- مرحله‌ای ۲-آمینو-۴*H*-کرومن‌های مختلف

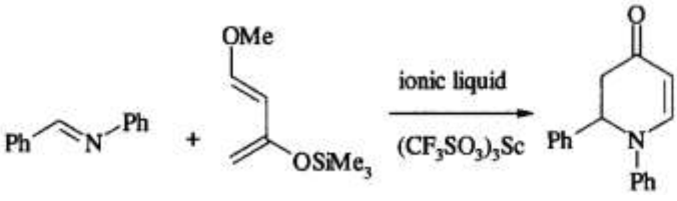
تراکم آلدئید آروماتیک، مالونونیتریل و آلفانفتول در پلی‌اتیلن گلیکول-۴۰۰ به‌عنوان یک محیط واکنش قابل بازیافت و سریع، ۲-آمینو-۴*H*-کرومن‌ها را به‌دست می‌دهد (شمای ۱-۱۹) [۷۰-۸۴].



شمای ۱-۱۹

## ۱-۷- سنتز ۲،۱-دی فنیل-۳،۲-دی هیدرو-۱*H*-پیریدین-۴-اون

واکنش آزا-دیلز-آلدر[1] در محلول‌های یونی توسط کیتازوم[2] و زولفیکار[3] بررسی شد[۱۰۶]. محلول‌های یونی در تقابل با ترکیبات خطرناک و فرار آلی، غیر-فرار[4] و غیر-قابل اشتعال[5] هستند. روش سبز با استفاده از کاتالیزور اسید لوئیس محصورشده میکرو[6] (اسکاندینیوم تری فلورو متان سولفونات) و در یک-مرحله انجام می‌گیرد (شمای ۱-۲۰) [۲].



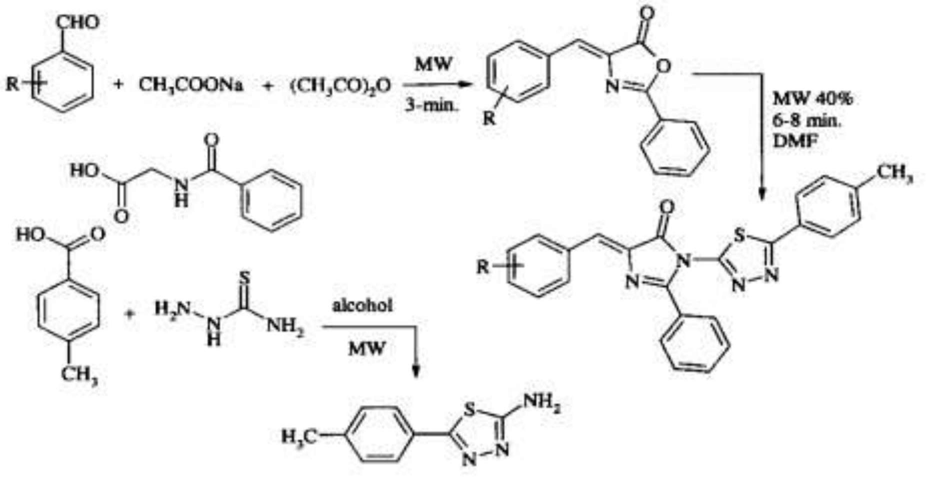
شمای ۱-۲۰

## ۱-۸- سنتز ۴-(بنزیلیدن جایگزین شده-۲-فنیل-۱-(۵-فنیل تیازول-۲-ایل)-۱H-ایمیدازول-۵(۴*H*)-اون

سنتز (E)- ۴-(بنزیلیدن جایگزین شده)-۲-فنیل-۱-(۵-فنیل تیازول-۲-ایل)-۱*H*-ایمیدازول-۵(۴*H*)-اون از طریق واکنش ۵-(پیریدین-۴-ایل)-۱،۳،۴-تیادیازول-۲-آمین با (Z)-۴-(بنزیلیدن جایگزین شده)-۲-فنیل اگزازول-۵(۴*H*)-اون و با استفاده از دستگاه ریز موج خانگی اصلاح شده، انجام گرفته است (شمای ۱-۲۱) [۱۱۵].

---

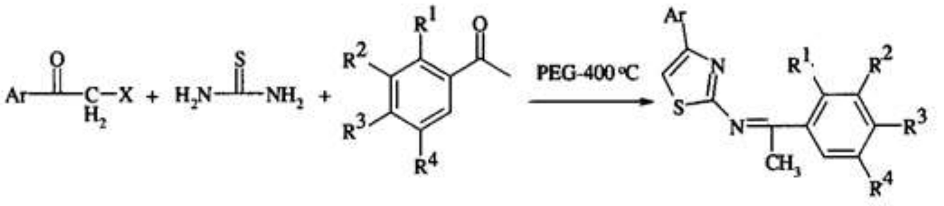
[1] Aza-Diels-Alder
[2] Kitazume
[3] Zulfiqar
[4] Non-volatile
[5] Non-flammable
[6] Microencapsulated Lewis acid



شمای ۱-۲۱

## ۱-۹- سنتز تیازول

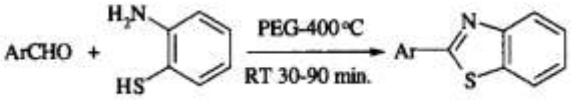
واکنش آلفا-هالوکتون، تیو اوره و استوفنون‌های استخلاف شده در پلی‌اتیلن گلیکول-۴۰۰ به‌عنوان یک حلال سبز و قابل بازیافت، مشتقات تیازول را به دست می‌دهد (شمای ۱-۲۲) [۱۱۹].



شمای ۱-۲۲

## ۱-۱۰- سنتز یک-مرحله‌ای ۲-آریل بنزوتیازول در حلال سبز گلیسرول

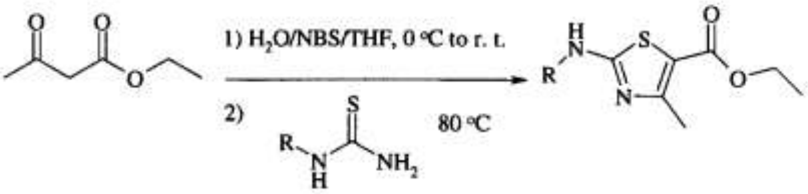
سنتز یک- مرحله‌ای ۲-آریل بنزوتیازول‌ها از طریق تراکم ۲-آمینوتیوفنول‌ها با آلدئیدهای آروماتیک، در دمای اتاق، تحت شرایط بدون کاتالیزور و در حلال گلیسرول انجام گرفته است[۱۲۰-۱۲۱]. از طرف دیگر بنزوتیازول‌های دارای استخلاف ۲-آریل، از تراکم حلقوی ۲-آمینوتیوفنول‌ها و آریل/هتروآریل آلدئیدهای مختلف در پلی‌اتیلن گلیکول-۴۰۰ به‌عنوان یک کاتالیزور و محیط واکنش، در دمای اتاق به‌دست می‌آیند (شمای ۱-۲۳) [۱۲۲].



شمای ۱-۲۳

## ۱-۱۱- سنتز اتیل-۴-متیل تیازول-۵-کربوکسیلات‌های استخلافی در موقعیت ۲

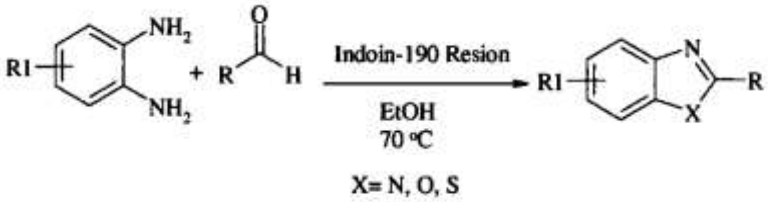
در واکنش یک-مرحله‌ای اتیل استو استات، $N$-بروموسوکسینیمید و تیواوره یا مشتقات $N$-استخلافدار آن تحت شرایط ملایم، ترکیبات ۴-متیل تیازول-۵-کربوکسیلات دارای استخلاف در موقعیت ۲ سنتز شدند (شمای ۱-۲۴) [۱۴۴].



شمای ۱-۲۴

## ۱-۱۲- سنتز بنزایمیدازول‌ها، بنزاگزازول‌ها و بنزو تیازول‌ها

بنزایمیدازول‌ها، بنزاگزازول‌ها و بنزو تیازول‌ها را می‌توان از واکنش آلدئیدها با ترکیبات آمینو آروماتیک دارای استخلاف در موقعیت ارتو، در مجاورت مقادیر کاتالیزوری از رزین ایندیون ۱۹۰[1] و در مدت زمان کوتاه به دست آورد (شمای ۱-۲۵) [۱۴۵].



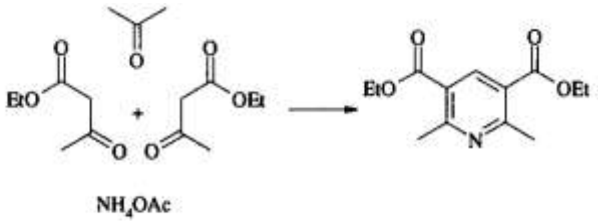
شمای ۱-۲۵

---

[1] Indion 190 resin

## ۱-۱۳ واکنش هانش[1] برای سنتز هتروسیکل‌ها

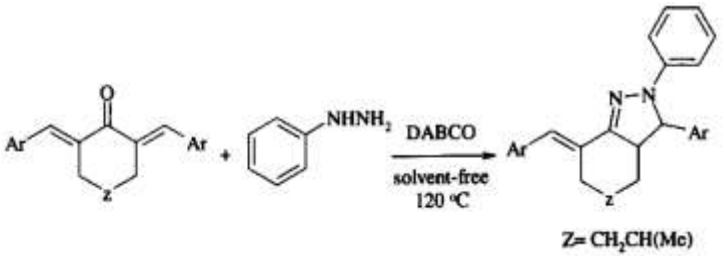
واکنش هانش برای سنتز ترکیبات هتروسیکلی بکار می‌رود[۱۶۸-۱۷۱]. این روش یک واکنش سه‌جزئی است که در آن سه جزء با نسبت‌های ۱:۱:۲ به ترتیب؛ دو اکی والان از کتو استر و یک اکی والان از کتون و آمین باهم واکنش می‌دهند (شمای ۱-۲۶) [۱۷۲].



شمای ۱-۲۶

## ۱-۱۴- سنتز مشتقات ایندازول

تراکم آلدول[2] آلدئیدهای آروماتیک مختلف با سیکلوآلکانون‌ها در هیدروکسید پتاسیم (KOH) اتانلی، ترکیبات α، 'α-بیس (آریلیدن جایگزین شده) سیکلوآلکانون‌ها را نتیجه می‌دهد. حلقه سازی سیکلوآلکانون‌های به‌دست‌آمده با فنیل هیدرازین در مجاورت مقادیر کاتالیزوری از دابکو[3] (۱،۴- دی آزا بی سیکلو[۲,۲,۲] اکتان) تحت شرایط بدون حلال مشتقات ۷-بنزیلیدن-۲،۳-دی فنیل ۳،۳a، ۴،۵،۶،۷- هگزا هیدرو-۲*H*-ایندازول را تولید می‌کند (شمای ۱-۲۷) [۲۱۲].



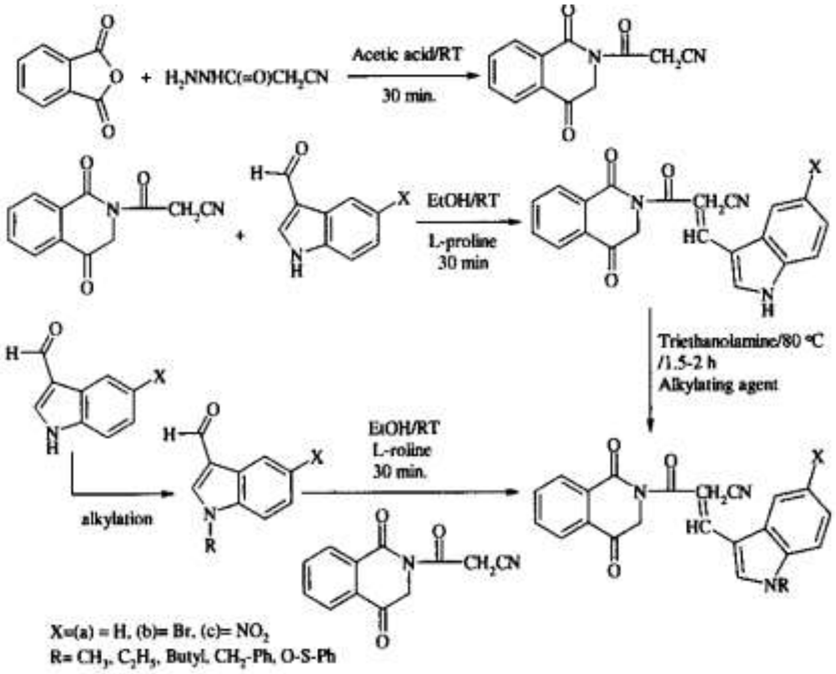
شمای ۱-۲۷

---

[1] Hantzsch reaction
[2] Aldol condensation
[3] DABCO

## ۱-۱۵- سنتز ایندول-NH-آلکیل دار شده

در یک روش سبز، تراکم نووناگل[1] ۳-(۱،۴-دی اکسو-۳،۴-دی هیدروفتالازین-($1H$)-۳-اکسوپروپان نیتریل با ایندول-۳-آلدئید و سپس آلکیل‌دار شدن با معرف‌های آلکیل دار کننده، مشتقات ایندول-NH-آلکیل دار شده را تولید می‌کند. از طرف دیگر، مشتقات ایندول-NH-آلکیل دار شده را می‌توان از آلکیل دار کردن ایندول-۳-آلدئید، سپس تراکم با ۳-(۱،۴-دی اکسو-۳،۴-دی هیدروفتالازین-($1H$)-ایل)-۳- اکسوپروپان نیتریل سنتز کرد (شمای ۱-۲۸) [۲۱۴-۲۱۵].



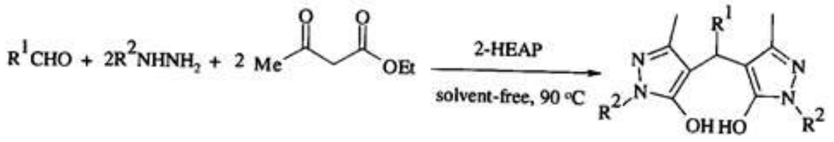
شمای ۱-۲۸

## ۱-۱۶- سنتز ۴،'۴-(آریل متیلن) بیس ($1H$-پیرازول-۵-ال)ها

معلوم شده است که تراکم آلدئیدهای آروماتیک، اتیل استواستات و فنیل هیدرازین/هیدرازین هیدرات کاتالیز شده با ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم پروپیونات، تحت شرایط بدون حلال و در یک مسیر سنتزی یک- مرحله‌ای ترکیبات ۴،'۴-(آریل متیلن) بیس ($1H$-پیرازول-۵-ال) را تولید می‌کند (شمای ۱-۲۹) [۲۷۲].

---

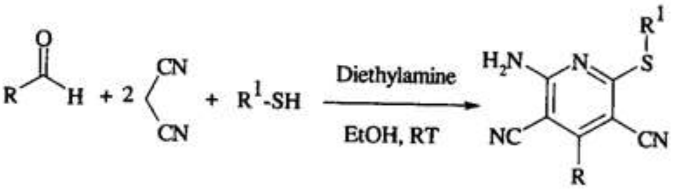
[1] Knoevenagel condensation



شمای ۱-۲۹

## ۱-۱۷- سنتز ۲-آمینو-۵،۳-دی کربونیتریل-۶-سولفانیل پیریدین‌ها

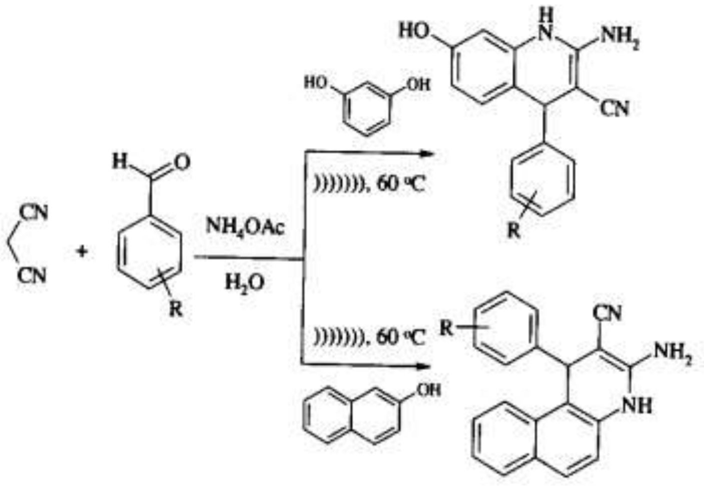
سنتز یک-مرحله‌ای ۲-آمینو-۵،۳-دی کربونیتریل-۶-سولفانیل پیریدین‌ها به وسیله تراکم سه‌جزئی بین آلدئید، مالونونیتریل و تیول با استفاده از دی اتیل آمین به‌عنوان کاتالیزور انجام می‌گیرد (شمای ۱-۳۰) [۲۷۳-۲۷۸].



شمای ۱-۳۰

## ۱-۱۸- سنتز مشتقات دی هیدروکینولین

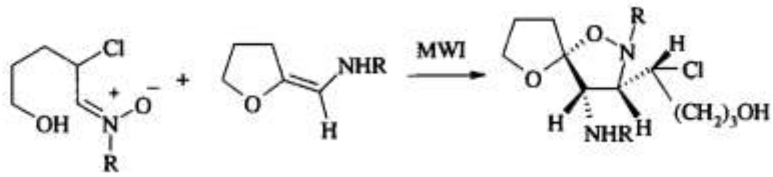
در یک واکنش چند جزئی و در شرایط واکنش بدون-کاتالیزور، تراکم مالونونیتریل، ۲-نفتول/رزورسینول، آلدئید و استات آمونیوم در محیط آبی، تحت تابش فراصوت و در ۶۰ درجه سانتی‌گراد دی هیدروکینولین ها را تولید می کند (شمای ۱-۳۱) [۳۱۹-۳۲۳].



شمای ۱-۳۱

## ۱-۱۹- سنتز مشتقات جدید اسپایرو ایزواکسازولیدین[1]

ترکیب‌های افزایش حلقوی ۵-اسپایرو ناحیه گزین، از طریق واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی[2] مشتقات فوران دارای استخلاف-N-α با α-کلرو نیترون‌ها، تحت تابش ریز موج و در مدت‌زمان کوتاه به‌دست می‌آیند (شمای ۱-۳۲) [۳۲۶].



شمای ۱-۳۲

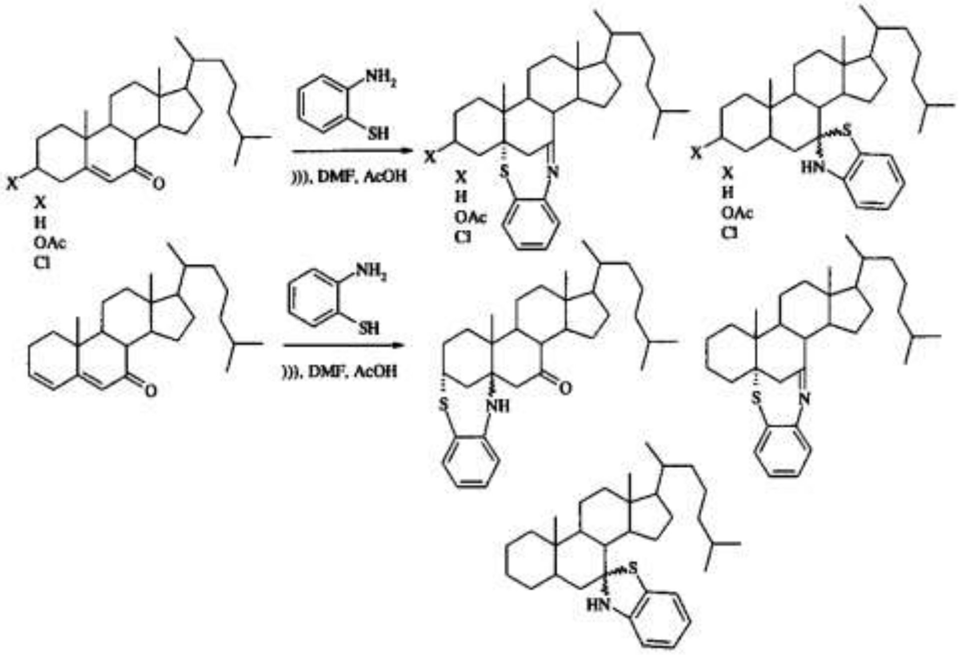
## ۱-۲۰- سنتز بنزو تیازپین‌ها

واکنش کتون‌های غیراشباع-β،α با ۲-آمینو تیوفنل‌ها با استفاده از مقدار کم دی متیل فرمآمید (DMF) به‌عنوان حلال و مقدار کاتالیزوری از اسید استیک، در ۴۵ الی ۵۰ درجه سانتی‌گراد و تحت تابش فراصوت یکسری از ۵،۱-بنزو تیازپین‌ها را تولید می‌کند (شمای ۱-۳۳) [۳۵۸].

---

[1] Spiro isoxazolidine

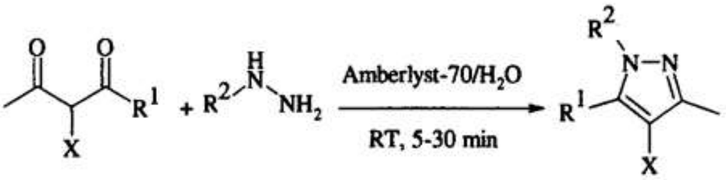
[2] 1,3-Dipolar



شمای ۱-۳۳

## ۱-۲۱- سنتز پیرازول‌ها با استفاده از کاتالیزور Amberlyst-70

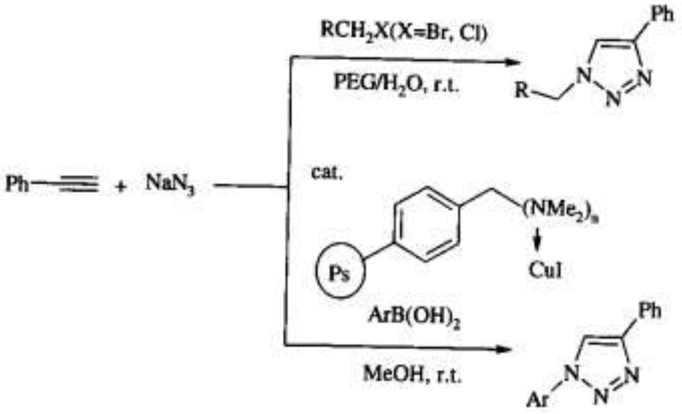
پیرازول‌ها از یک روش سازگار با محیط زیست، در دمای اتاق، محیط آبی و از تراکم هیدرازین‌ها / هیدرازیدها با ۳،۱-دی کتون‌ها در مجاورت کاتالیزور قابل بازیافت Amberlyst-70 سنتز می‌شوند (شمای ۱-۳۴) [۳۷۷-۳۵۹].



شمای ۱-۳۴

## ۱-۲۲- سنتز ۱-آلکیل- و ۱-آریل-۳،۲،۱-تری آزول‌ها

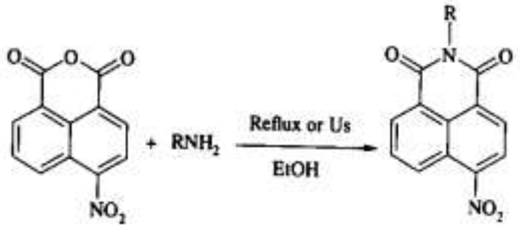
افزایش حلقوی آلکیل هالیدها یا آریل برونیک اسیدها[1]، سدیم آزید و فنیل استیلن به‌صورت ۳،۱-دوقطبی، از طریق واکنش‌های یک-مرحله‌ای کاتالیز شده با مس[2] در بستر پلیمری[3]، در دمای اتاق و با استفاده از حلال پلی‌اتیلن گلیکول/آب یا متانول، ترکیبات ۱-آلکیل- و ۱-آریل-۳،۲،۱-تری آزول دارای دو استخلاف در موقعیت ۱ و ۴ را تولید می‌کند (شمای ۱-۳۵) [۳۹۲].



شمای ۱-۳۵

## ۱-۲۳ سنتز مشتقات ۴-نیترو-N-جایگزین شده-۸،۱-نفتالیمید

مشتقات ۴-نیترو-*N*-جایگزین شده-۸،۱-نفتالیمید از ۴-نیترو-۸،۱-نفتالیک انیدرید و آمین‌های مرتبط با تابش ۳۵ KHz امواج فرا صوت، در محیط آبی و در دمای اتاق سنتز شدند (شمای ۱-۳۶) [۳۹۳].



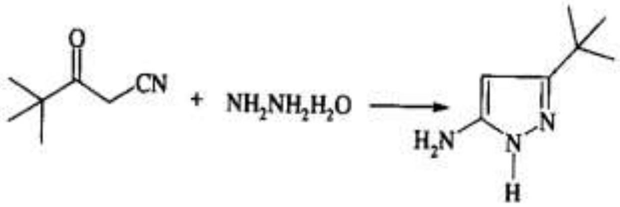
شمای ۱-۳۶

---

1 - Arylboronic acids
2 - Copper-catalyzed
3 - Polymer-supported

### ۱-۲۴- سنتز ۳-آمینو-۱*H*-پیرازول‌ها

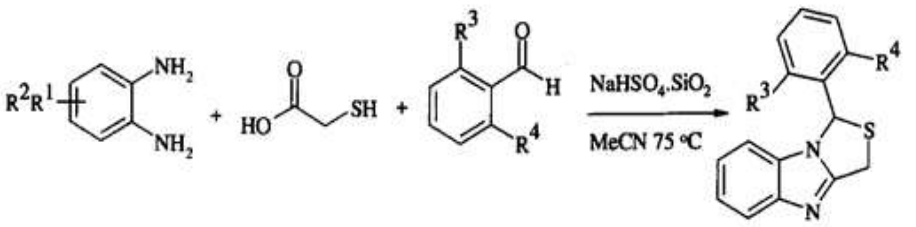
واکنش بتا-کتو نیتریل‌ها با هیدرازین ها در مجاورت مقدار کاتالیروزی از پارا-تولوئن سولفونیک اسید در حلال پلی‌اتیلن گلیکول-۴۰۰، ۳-آمینو-۱*H*-پیرازول ها را به دست می‌دهد (شمای ۱-۳۷) [۳۹۶-۴۰۸].



شمای ۱-۳۷

### ۱-۲۵- سنتز ۱-آریل-۱*H*،۳*H*-تیازولو[۳،۴-آلفا]بنزایمیدازول

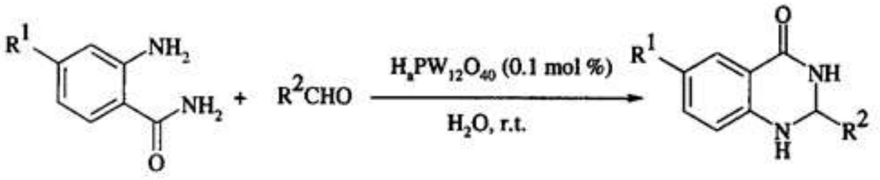
۱-آریل-۱*H*،۳*H*-تیازولو[۳،۴-آلفا]بنزایمیدازول از واکنش سه-جزئی ارتو-فنیلن دی آمین، ۲-مرکاپتو استیک اسید و آلدئیدهای آروماتیک در مجاورت کاتالیزور سدیم هیدروژن سولفات در بستر سیلیس به دست آمد (شمای ۱-۳۸) [۴۰۹].



شمای ۱-۳۸

### ۱-۲۶- سنتز ترکیبات ۲،۳-دی هیدرو-۴(۱*H*) کینازولینون

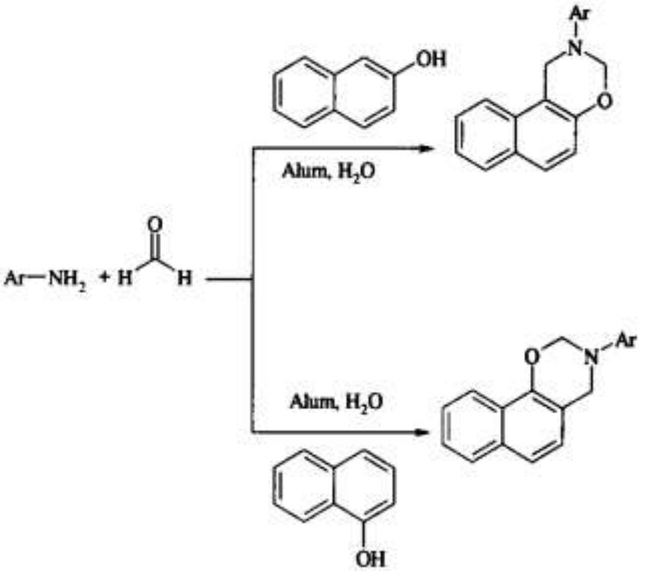
تراکم آنترانیل آمید با آلدئیدها در آب و دمای محیط، در مجاورت هتروپلی اسیدها HPAs به‌عنوان کاتالیزور واکنش تراکم حلقوی، ترکیبات ۲،۳-دی هیدرو-۴(۱*H*) کینازولینون متناظر را تولید می‌کند (شمای ۱-۳۹) [۴۱۰].



شمای ۱-۳۹

## ۱-۲۷- سنتز ترکیبات مختلف [۳،۱]اگزازین

۳،۲-دی هیـدرو-۲-فنیـل-۱$H$-نفتو[۲،۱-e][۳،۱]اگزازین‌هـا و ۴،۳-دی هیـدرو-۳-فنیـل-۲$H$-نفتو[۲،۱-$e$][۳،۱]اگزازین‌هـا با اسـتفاده از کاتالیزور $KAl(SO_4)_2$-$12H_2O$ (alum)[1] و حلال آب تهیه شدند (شمای ۱-۴۰) [۴۱۱].



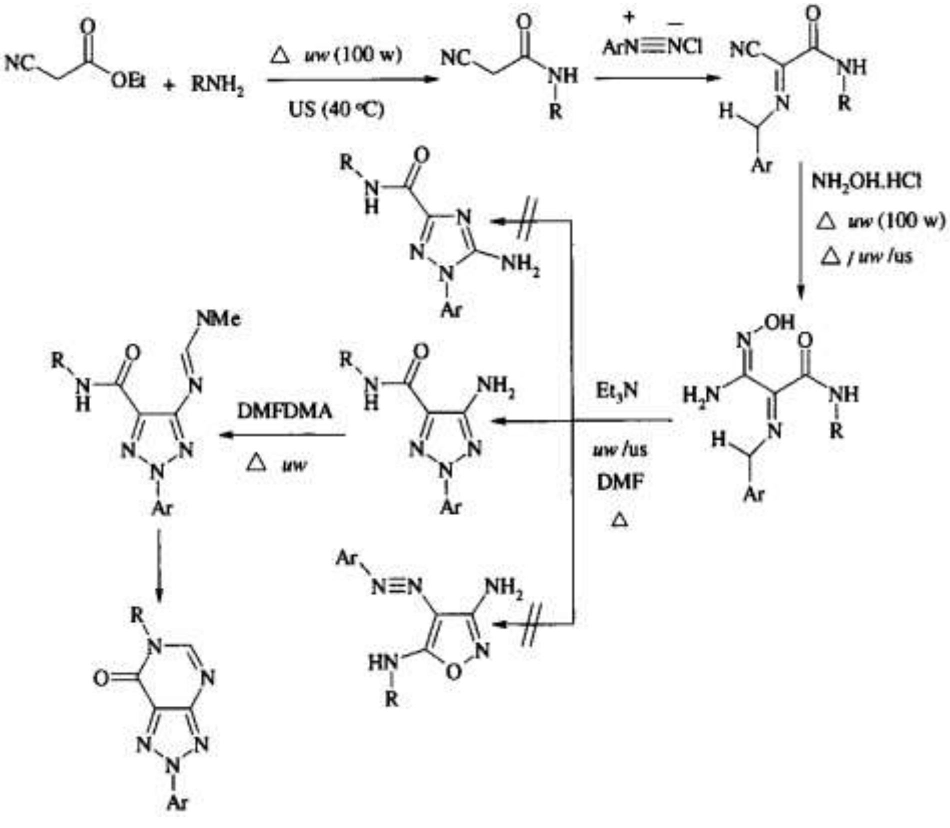
شمای ۱-۴۰

---

[1] - Potassium aluminium sulfate

## ۱-۲۸- سنتز مشتقات ۱،۲،۳-تری آزول و ۴-آمینو-۵-سیانوپیرازول جایگزین شده در موقعیت-۲

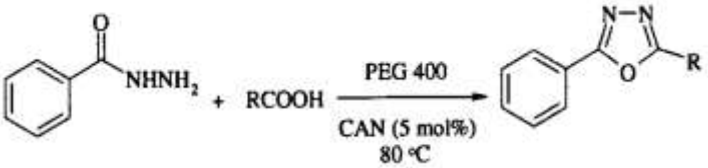
در واکنش اتیل سیانو استات با آمین‌های آلیفاتیک نوع اول ترکیبات سیانو استامید به‌دست می‌آید. جفت شدن سیانو استامیدها با دی آزونیوم آروماتیک، آریل هیدرازون‌های متناظر را به‌دست می‌دهد. در برخورد آریل هیدرازون‌ها با هیدروکسیل آمین، اکسیم‌ها تولید می‌شوند. اکسیم‌های به‌دست‌آمده در عمل با تری اتیل آمین، تری آزول ها را به دست می‌دهند. واکنش تری آزول ها با دی میتل فرمآمید دی متیل استال (DMFDMA)، مشتقات پیریمیدین را تولید می‌کند (شمای ۱-۴۱) [۴۱۲].



شمای ۱-۴۱

## ۱-۲۹- سنتز ۱،۳،۴-اگزا دی آزول‌های دارای استخلاف-۲،۵

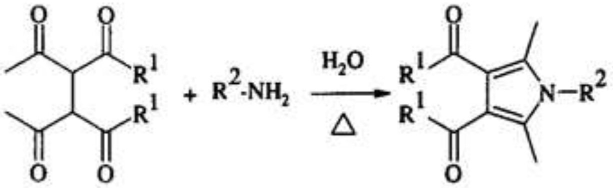
۱،۳،۴-اگزا دی آزول‌های دارای استخلاف در موقعیت-۲،۵ از واکنش بنزهیدرازید و اسید کربوکسیل در مجاورت سریک آمونیوم نیترات (CAN)[1] و در حلال پلی‌اتیلن گلیکول به‌دست آمدند (شمای ۱-۴۲) [۴۱۴].



شمای ۱-۴۲

## ۱-۳۰- سنتز پیرول‌های با تعداد استخلاف زیاد

دیمریزه شدن[2] ترکیب ۱،۳-دی کربونیل با سریک آمونیوم نیترات، تحت تابش فراصوت، در محیط آبی و بدون کاتالیزور تتراکربونیل می‌دهد. برخورد تتراکربونیل با آمین، بدون هیچ کاتالیزوری و از طریق واکنش پال-نور[3] پیرول‌ها را تولید می‌کند (شمای ۱-۴۳) [۴۱۵-۴۱۶].



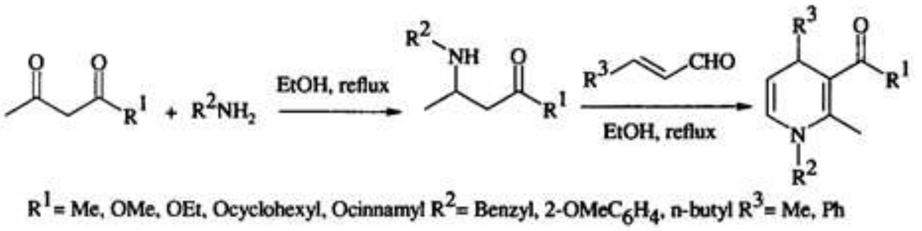
شمای ۱-۴۳

## ۱-۳۱- سنتز یک-مرحله‌ای دی هیدروپیریدین‌های غیرمتقارن

واکنش آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک با بتا-کتو استرها در شرایط رفلاکس با اتانل و بدون حضور هیچ کاتالیزوری، بتا-انامینو استرها را می‌دهد که در واکنش با آلدئیدها مشتقات پیریدین تولید می‌کنند (شمای ۱-۴۴) [۴۴۷].

---

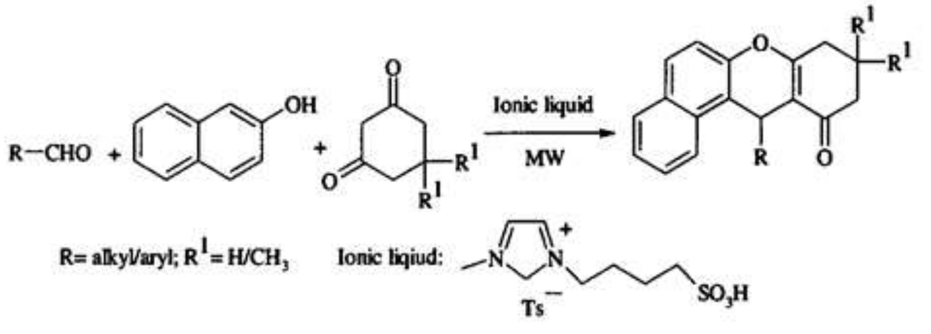
[1] - Ceric ammonium nitrate
[2] - Dimerization
[3] - Paal-Knorr reaction



شمای ۱-۴۴

## ۱-۳۲- سنتز ۱۲-آلکیل یا آریل-۸،۹،۱۰،۱۲-تتراهیدروبنزو[α]زانتن-۱۱-اون‌ها

جفت شدن سه-جزئی ۲-نفتول، آلدئیدها و ترکیبات ۱،۳-دی کربونیل حلقوی، در مجاورت یک مایع یونی عامل‌دار شده با اسیدسولفونیک، بدون هیچ حلالی و تحت تابش ریز موج ۱۲-آلکیل یا آریل-۸،۹،۱۰،۱۲-تتراهیدروبنزو[$\alpha$] زانتن-۱۱-اون‌ها را به‌دست می‌دهد (شمای ۱-۴۵) [۴۵۳].



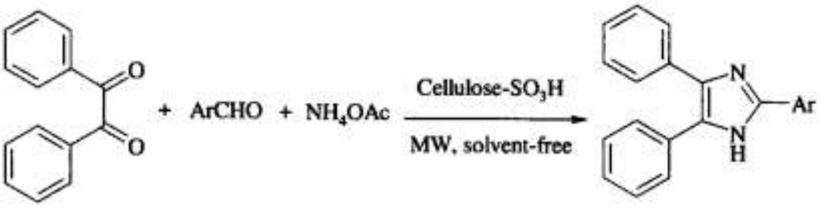
شمای ۱-۴۵

## ۱-۳۳- سنتز ۲،۴،۵-تری آریل ایمیدازول‌ها

تراکم سه-جزئی بنزیل/بنزوئین، آلدئیدها و استات آمونیوم تحت‌تابش ریز موج، در مجاورت مقدار کاتالیزوری از سلولز سولفوریک اسید زیست پشتیبان[1] و شرایط بدون-حلال مشتقات ۲،۴،۵-تری آریل ایمیدازول را تولید می‌کند (شمای ۱-۴۶) [۴۵۵].

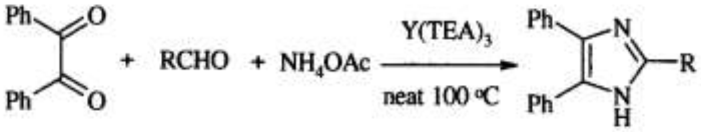
---

[1] Bio-supported cellulose sulfuric acid



شمای ۱-۴۶

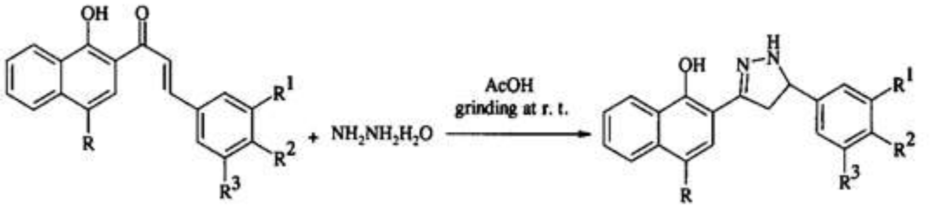
همچنین ۵،۴،۲-تری آریل ایمیدازول‌ها را می‌توان از واکنش بنزیل، آلدئیدها و استات آمونیوم در مجاورت کاتالیزور یتریوم (III) تری فلوئورو استات[1] تحت شرایط ملایم و بدون-حلال به‌دست آورد (شمای ۱-۴۷) [۴۵۶].



شمای ۱-۴۷

## ۱-۳۴- سنتز مشتقات ۲-پیرازولین

واکنش ۲-هیدروکسی چالکون‌ها با هیدرات هیدرازین به‌وسیله روش سایش بدون-حلال، مشتقات ۲-پیرازولین را به دست می‌دهد (شمای ۱-۴۸) [۴۲۷].



شمای ۱-۴۸

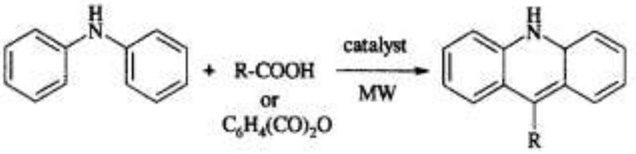
## ۱-۳۵- سنتز آکریدین استخلاف شده در موقعیت-۹ برنتسن[2]

واکنش دی فنیل آمین با اسید بنزوئیک در مجاورت کاتالیزور، شرایط بدون-حلال و تحت‌تأثیر ریز موج، آکریدین استخلاف شده در موقعیت-۹ را تولید می‌کند (شمای ۱-۴۹) [۴۳۲ و ۴۳۴].

---

[1] - Yttrium(III)trifluoroacetate

[2] - Bernthsen

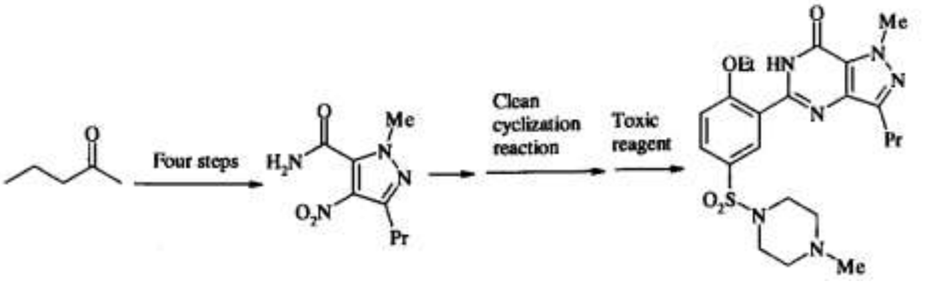


R= $-C_6H_5$, $p$-$ClC_6H_4$, $o$-$ClC_6H_4$, $p$-$NO_2C_6H_4$, $p$-$NH_2C_6H_4$, $p$-$OHC_6H_4$, $-(CH_2)_4$-COOH-$(CH_2)_2$-COOH, $-CH_2$-COOH, $o$-$C_6H_4$COOH
Catalyst= $p$-TSA, basic alumina, CAN, zirconium oxychloride octahydrate, potassium dichromate, anhydrous aluminium chloride

شمای ۱-۴۹

## ۱-۳۶- شیمی فرایند سبز[1] در صنعت دارویی

در سـنتز حدواسـط ها و محصولات دارویی، فرایندهای پایدار زیست‌محیطی با انتخاب و استفاده از حلال‌هایی که کمترین تأثیرات محیطی را دارند بکار می‌روند (شمای ۱-۵۰) [۴۶۲].



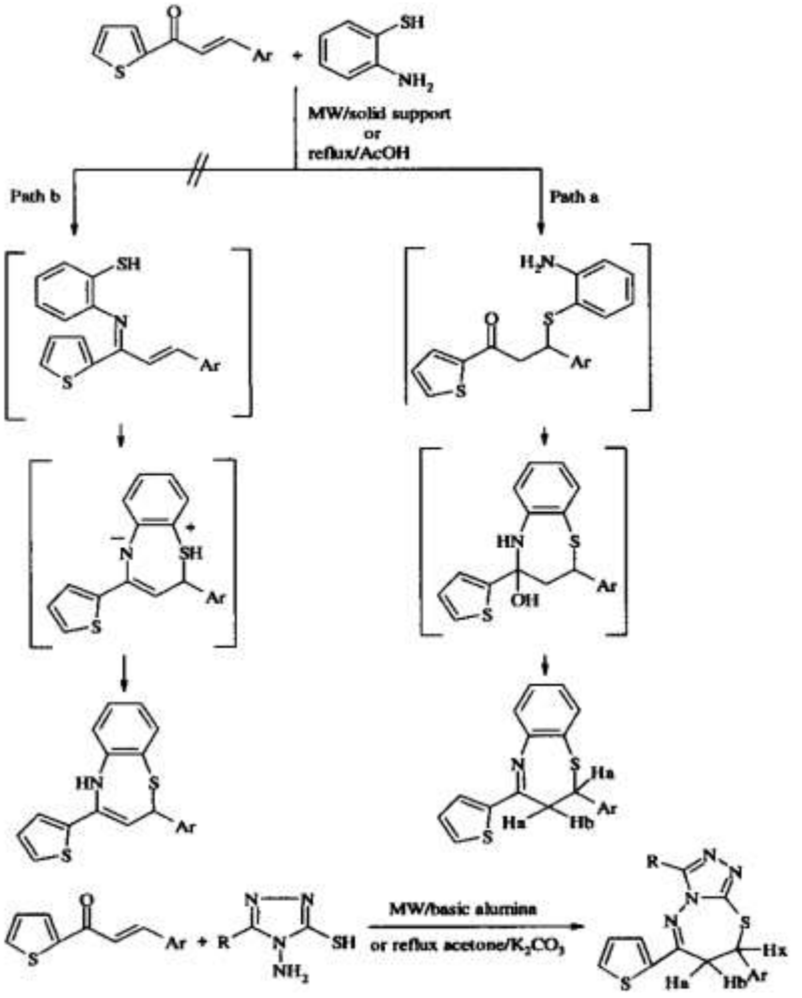
شمای ۱-۵۰

## ۱-۳۷- سنتز مشتقات ۱،۵-بنزو تیازپین و [۱،۳،۴]تیا دی آزپین

مشتقات ۱،۵-بنزو تیازپین و ۱،۲،۴-تری آزولو[۳،۴-$b$][۱،۳،۴]تیا دی آزپین در شرایط بدون-حلال و تابش ریز موج با اسـتفاده از سـیلیس سولفوریک اسید[2] یا آلومینیوم بازی سنتز می‌شوند (شمای ۱-۵۱) [۴۶۳].

---

[1] - Green process chemistry
[2] - Silica sulfuric acid



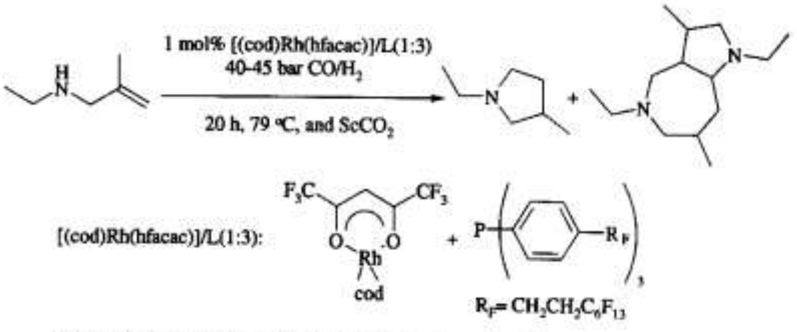
شمای ۱-۵۱

## ۱-۳۸- واکنش‌های شیمیایی انتخابی در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی[1]، آب و مایعات یونی

در واکنش‌های شیمیایی دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، آب و مایعات یونی بجای حلال‌های مرسوم استفاده می‌شوند (شمای ۱-۵۲) [۴۹۰].

---

[1] - Supercritical carbon dioxide

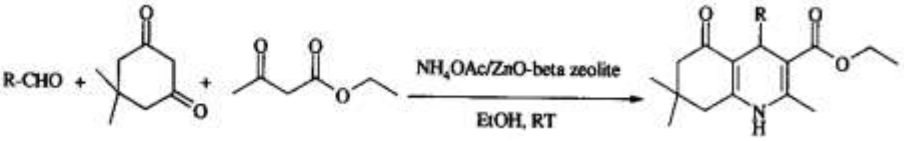


(cod: 1,5-cyclooctadiene; hfacac; hexafluoroacetyacetonate)

شمای ۱-۵۲

## ۱-۳۹- سنتز پلی هیدرو کینولین ها

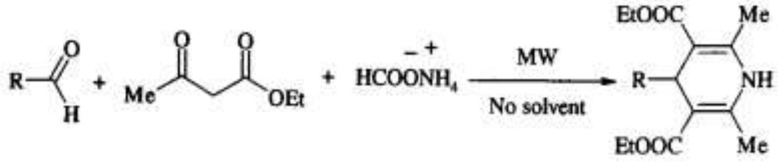
تراکم چهار-جزئی یک-مرحله‌ای آلدئیدها، دایمدون، اتیل استواستات و استات آمونیوم در اتانل، دمای اتاق و در مجاورت زئولیت بتا-ZnO[1]، پلی هیدروکینولین‌ها را تولید می‌کند (شمای ۱-۵۳) [۴۹۲].



شمای ۱-۵۳

## ۱-۴۰- سنتز دی هیدروپیریدین‌های هانش

دی هیدروپیریدین‌ها در یک روش سازگار با محیط زیست[2] با استفاده از حدواسط-آمونیوم فرمات، تحت‌تابش ریز موج و شرایط بدون-حلال سنتز شدند (شمای ۱-۵۴) [۴۹۸].



شمای ۱-۵۴

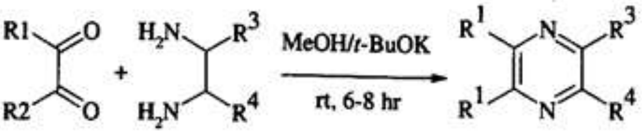
---

[1] ZnO-beta zeolite

[2] Eco-friendly

### ۱-۴۱- سنتز پیرازین

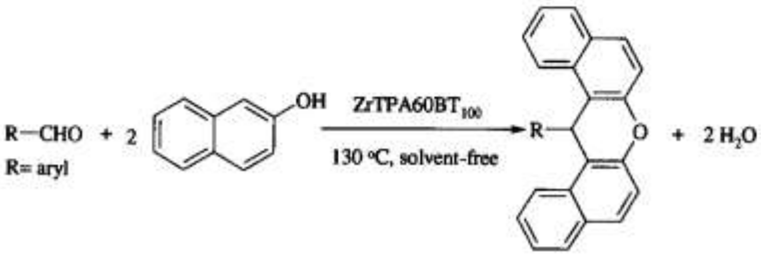
مشتقات پیرازینی تری ترپنوئیدهای پنج-حلقه‌ای از یک روش خیلی ساده و بی‌خطر برای محیط‌زیست به‌دست آمدند (شمای ۱-۵۵) [۴۹۷].



شمای ۱-۵۵

### ۱-۴۲- سنتز آریل-۱۴*H*-دی بنزو[j,a] زانتن‌ها

تراکم یک-مرحله‌ای ۲-نفتول و آریل آلدئیدها در مجاورت زیرکونیا مزوپور[1] اصلاح شده با تنگستو فسفوریک اسید (ZrTPA60BT100)، به‌عنوان یک کاتالیزور ناهمگن، در یک محیط بدون-حلال و گرمای متعارف آریل-۱۴*H*-دی بنزو[*j,a*]زانتن‌ها را به دست می‌دهد (شمای ۱-۵۶) [۵۰۷].



شمای ۱-۵۶

---

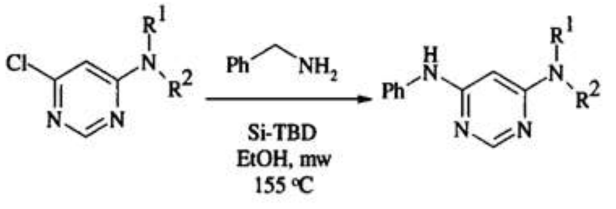
[1] - Mesoporous zirconia

# فصل دوم

# واکنش‌های حلقه‌های هتروسیکلی

### ۲-۱- جابجایی‌های آریل هالید استابورن[1]

واکنش با یک روش سبز، در حلال اتانل، در ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد و تحت‌تابش ریز موج انجام می‌شود (شمای ۲-۱) [۲۶].

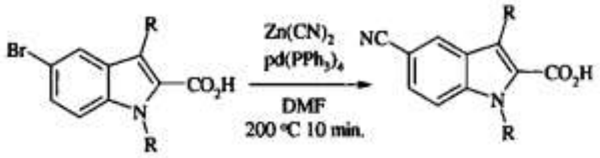


شمای ۲-۱

## ۲-۲- واکنش‌های ایندول

### ۲-۲-۱- افزایش سرعت مؤثر

واکنش متعارف در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۷۲ ساعت، بازده تقریباً ۷۵ درصد را نشان می‌دهد. وقتی واکنش در شرایط سبز و تابش ریز موج انجام می شود، تبدیل ۱۰۰ درصد بوده و در ۱۰ دقیقه انجام می‌گیرد (شمای ۲-۲) [۲۶].



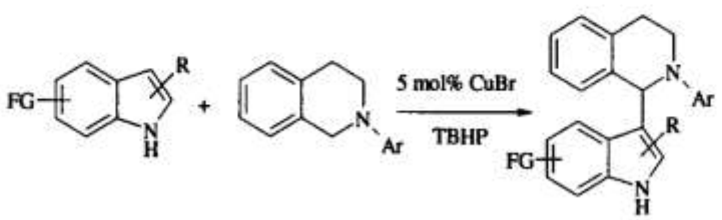
شمای ۲-۲

### ۲-۲-۲- واکنش‌های ایندول های مختلف با تتراهیدروایزوکینولین‌ها

آلکالوئیدها از واکنش (NH)-ایندول آزاد و تتراهیدروایزوکینولین‌ها سنتز می‌شوند. محصول زمانی به‌دست می‌آید که تتراهیدروایزوکینولین تحت سیستم CuBr/TBHP با ایندول واکنش بدهد. واکنش نسبت به رطوبت و هوا انتخابی عمل نمی‌کند (شمای ۲-۳) [۱۰۹].

---

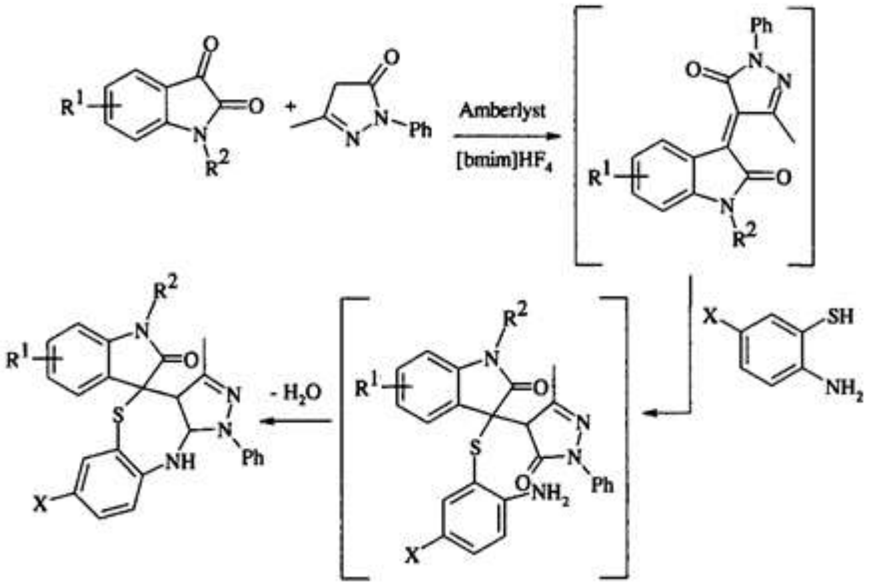
[1] Stubborn



شمای ۲-۳

### ۲-۲-۳- واکنش ایندول دیون با پیرازولون

آمبرلیست-۱۵[1] یک کاتالیزور قابل بازیافت است که در محلول مایع یونی و از یک روش آسان و سازگار با محیط‌زیست، برای سنتز مشتقات اسپایرو[ایندول پیرازولوبنزوتیازپین] به‌کار می‌رود (شمای ۲-۴) [۱۵۵-۱۶۰].



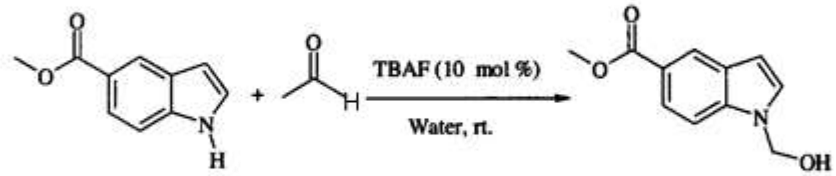
شمای ۲-۴

---

[1] 1 - Amberlyst-15

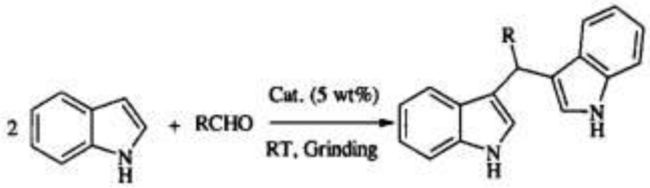
### ۲-۲-۴- واکنش ایندول با آلدئیدها

همی آمینال[1] ایندول از واکنش ایندول با فرمالدهید در مجاورت تترابوتیل آمونیوم فلوراید TBAF، در آب و در دمای محیط به‌دست می‌آید (شمای ۲-۵) [۳۲۸-۳۴۳].



شمای ۲-۵

بیس (ایندول-۳-ایل) متان‌ها از واکنش آلدهیدها و ایندول‌ها با استفاده از کاتالیزور فسفات-آغشته با تیتان[2] تحت شرایط بدون-حلال تهیه می‌شوند (شمای ۲-۶) [۳۸۳و۳۸۴].

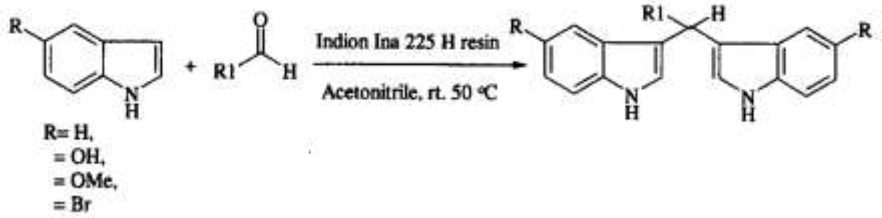


شمای ۲-۶

واکنش ایندول ها با آلدهیدهای آروماتیک مختلف در آب، بیس (۳-ایندولیل) متان‌ها را به دست می‌دهد. معلوم شده که واکنش ایندول‌ها با آلدهیدها در مجاورت کاتالیزور ایندیون اینا H۲۲۵[3] و در مدت‌زمان کوتاه، بیس (ایندولیل) متان‌های متناظر را تولید می‌کند. از طرف دیگر برهمکنش ایندول با آلدهیدها تحت شرایط بدون-حلال، با استفاده از کاتالیزور سلولز سولفوریک اسید (CSA) و در دمای اتاق، بیس (ایندولیل) متان‌ها را می‌دهد (شمای ۲-۷) [۴۳۹].

---

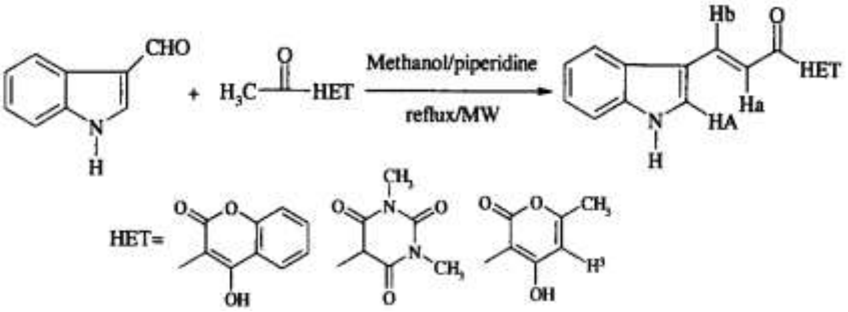
[1] - Hemiaminal
[2] - Phosphate-impregnated titania
[3] - Indion Ina 225H



شمای ۲-۷

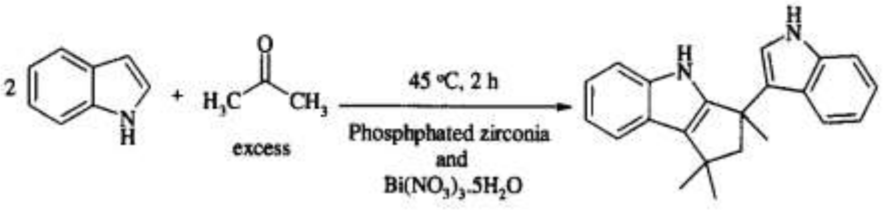
## ۲-۲-۵- واکنش ایندول با کتون‌ها

در یک روش سنتزی یک- مرحله‌ای، ایندول-۳-کربوکسالدهید با ترکیبات متیل دارای بخش فعال هترو آریل، تحت‌تابش ریز موج واکنش داده و ایندولیل چالکون‌ها را تولید می‌کند (شمای ۲-۸) [۴۳۰].



شمای ۲-۸

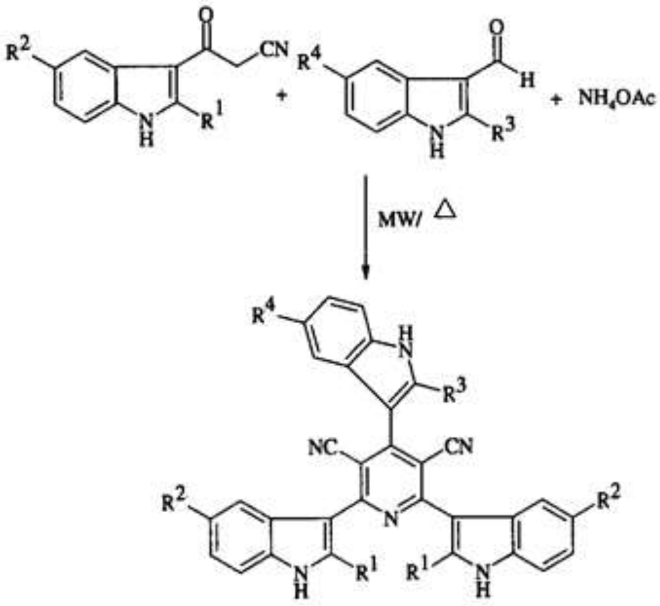
ترکیب ۳-($1H$-ایندول-۳-ایل)-۱،۱،۳-تری متیل-۱،۲،۳،۴-تتراهیدروسیکلوپنتا[$b$]ایندول را می‌توان از واکنش ایندول با استون در مجاورت زیرکونیا فسفاته (P-Zr) و کاتالیزور $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ سنتز کرد (شمای ۲-۹) [۴۴۰].



شمای ۲-۹

### ۲-۲-۶- واکنش ایندول‌های استخلافدار با استات آمونیوم

واکنش ایندول ۳-کربوکسالدهیدها و ۳-سیانو استیل ایندول‌های دارای دو استخلاف ۲ و ۵ با استات آمونیوم، در مجاورت MK-10 clay، در اسید استیک و اتیلن گلیکول، تحت‌تابش ریز موج و به مدت ۸ الی ۱۰ دقیقه، ترکیب ۴-(۲'،۵'-جایگزین شده دوتایی-۱'*H*-ایندول-۳'-ایل)۲،۶-بیس (۲"،۵"-جایگزین شده دوتایی-۱"*H*-ایندول-۳"-ایل) پیریدین-۳،۵-دی کربونیتریل را تولید می‌کند (شمای ۲-۱۰) [۴۴۱].



$R^1$= Ph, Me, or H; $R^2$= Cl, Me, or H; $R^3$= Ph, Me, or H; $R^4$= Cl, Me or H

شمای ۲-۱۰

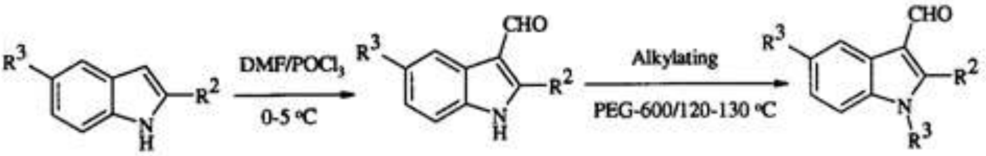
### ۲-۲-۷- آلکیل دار کردن ایندول-۳-کربوکسالدهید

ایندول ۳-آلدهید با استفاده از ایندول و از طریق فرمیل دار کردن ویلسمیر-هاک[1] سنتز می‌شود. ترکیب به‌دست‌آمده در اثر حرارت با معرف آلکیل دار کننده مناسب (DMS، DES، PhCH$_2$Cl و غیره) در محیط واکنش PEG-600، در ۱۲۰ الی ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، بدون هیچ‌گونه استفاده از

---

[1] Vilsmeir-Haack

باز اضافی و سپس یک جداسازی[1] ساده، مشتقات *N*-آلکیل دار ایندول-۳-آلدهید را تولید می‌کند (شمای ۲-۱۱) [۴۴۲-۴۴۳].

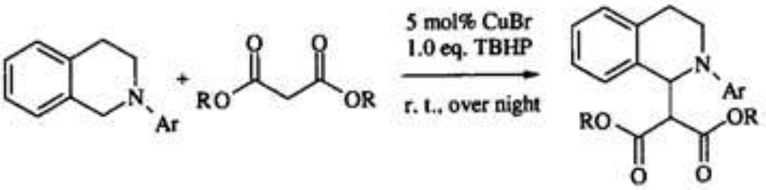


شمای ۲-۱۱

## ۲-۳- واکنش‌های ایزوکینولین و کینولین

### ۲-۳-۱- واکنش تتراهیدروایزوکینولین ها با مالونات‌ها

واکنش تتراهیدروایزوکینولین ها با دی آلکیل مالونات‌ها در مجاورت CuBr و TBHP تحت دمای اتاق مشتقات β-دی استر آمین را می‌دهد (شمای ۲-۱۲) [۱۰۹].



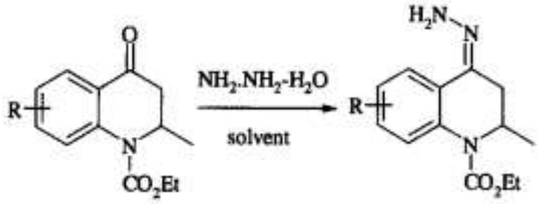
شمای ۲-۱۲

### ۲-۳-۲- توسعه روش سریع

روش سبز با استفاده از ریز موج در مدت زمان ۱۰ دقیقه، حلال تولوئن و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد حرارت انجام می گیرد. خالص‌سازی HPLC در مدت ۳۰ دقیقه، حلال اتانل، ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد و جداسازی با آب (عملیات شستشو) ۹۲ درصد محصول به‌دست می‌دهد. در مدت زمان ۳۰ دقیقه، حلال اتانل، ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و جداسازی با تبخیر، بازده کمتری دارد، اما در روش کلاسیک، در مدت ۴۸ ساعت، حلال تولوئن و دمای اتاق، ۵۰-۲۵ درصد تبدیل صورت می‌گیرد (شمای ۲-۱۳) [۲۶].

---

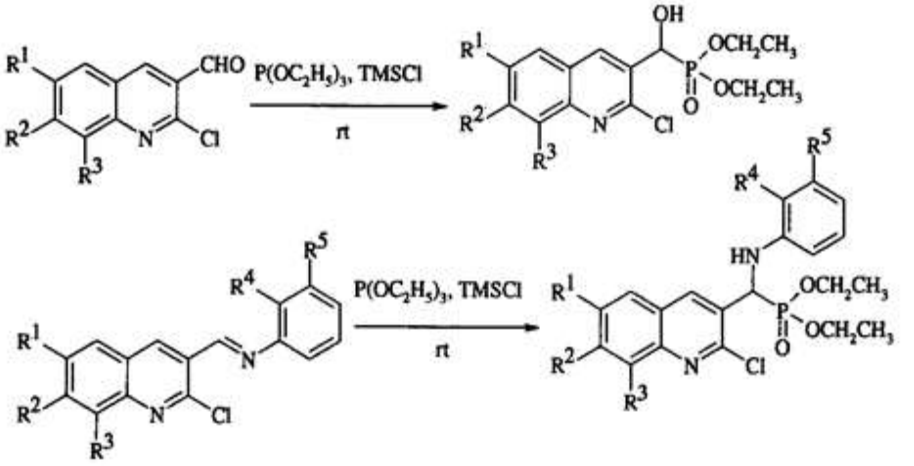
[1] 1 - Work up



شمای ۲-۱۳

## ۲-۳-۳- واکنش مشتقات کینولین با تری اتیل فسفیت

واکنش بدون حلال ۲-کلروکینولین-۳-کربالدهید با تری اتیل فسفیت در مجاورت کلرو تری متیل سیلان، در دمای اتاق و زمان کوتاه، α-هیدروکسی فسفونات‌ها را تولید می‌کند. از طرف دیگر واکنش ایمین‌ها با تری اتیل فسفیت در مجاورت کلرو تری متیل سیلان، در دمای اتاق و تحت شرایط بدون حلال، α-آمینوفسفونات‌ها را به‌دست می‌دهد (شمای ۲-۱۴) [۴۹۸].

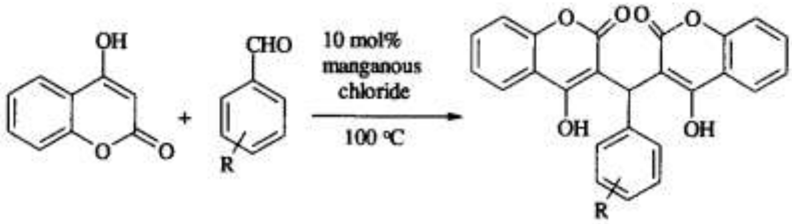


شمای ۲-۱۴

## ۲-۴- واکنش‌های کومارین

### ۲-۴-۱- واکنش ۴-هیدروکسی کومارین با آلدهیدهای آروماتیک

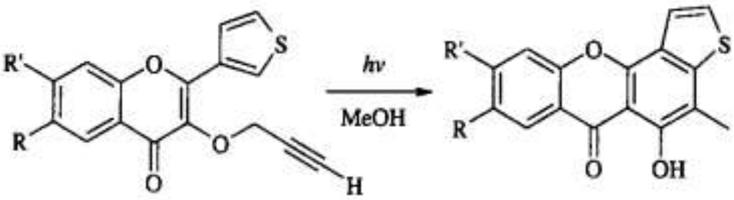
واکنش آلدهیدهای آروماتیک و هتروآروماتیک مختلف با ۴-هیدروکسی کومارین، با استفاده از مقادیر کاتالیزوری از کلرید منگنز ($MnCl_2$-$4H_2O$) به‌عنوان کاتالیزور، در یک سنتز یک-مرحله‌ای و در حلال آب بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) متان‌ها را تولید می‌کند (شمای ۲-۱۵) [۶۹].



شمای ۲-۱۵

## ۲-۴-۲- تابش‌دهی نوری[1] کومارین‌ها

تابش‌دهی نوری ۳-(پروپ-۲-اینیلوکسی)-۲-(تیوفن-۳-ایل)-۴*H*-کرومن-۴-اون ها ترکیبات ۵-هیدروکسی-۴-متیل-۶*H*-تینو[۲، ۳-c] زانتن-۶-اون را تولید می‌کند (شمای ۲-۱۶) [۳۱۵-۳۱۸].



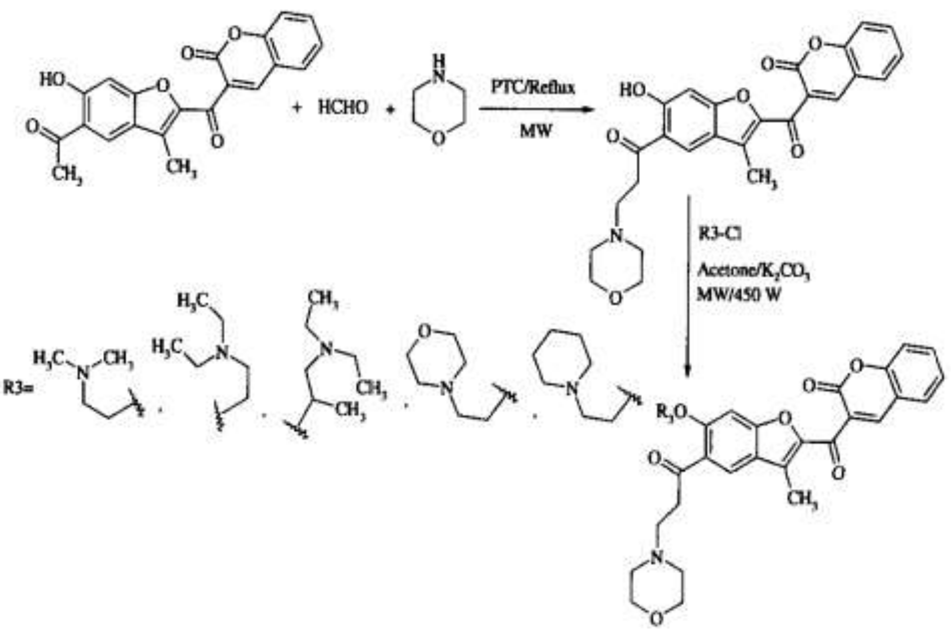
شمای ۲-۱۶

## ۲-۴-۳- واکنش کومارین با فرمالدهید و مورفولین

واکنش (۵-استیل-۶-هیدروکسی-۳-متیل بنزوفوران-۲-کربونیل)-کرومن-۲-اون با پارا فرمالدهید و مورفولین، باز مانیخ ۳-[۶-هیدروکسی-۳-متیل-۵-(۳-مورفولین-۴-ایل-پروپیونیل)-بنزوفوران-۲-کربونیل]کرومن-۲-اون را تشکیل می‌دهد. تابش‌دهی باز مانیخ از قبل تهیه شده با آمین‌های مختلف جایگزین شده با کلر، ترکیب ۳-[۶-(۲-آمینواتوکسی)-۳-متیل-۵-(۳-مورفولین-۴-ایل-پروپیونیل)-بنزوفوران-۲-کربونیل]کرومن-۲-اون را به دست می‌دهد (شمای ۲-۱۷) [۳۷۸].

---

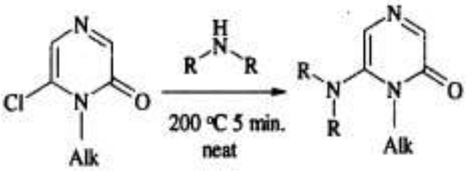
[1] Photoirradiation



شمای ۲-۱۷

## ۲-۵- واکنش‌های بدون-حلال

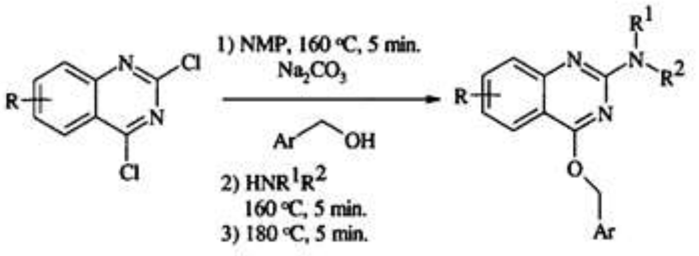
در روش کلاسیک؛ حرارت دهی در متوکسی اتانل، محصول را با بازده ۵۲ درصد تولید می کند. اما در روش ســبز؛ در مجاورت دی آلکیل آمین و دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، بازده محصول ۸۰-۵۱ درصد است (شمای ۲-۱۸) [۲۶].



شمای ۲-۱۸

## ۲-۶- توالی‌های چندمرحله‌ای[1]/یک مرحله‌ای

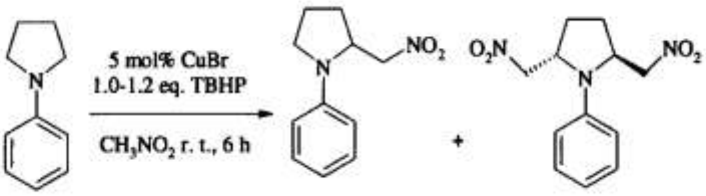
واکنش در سه مرحله محصول بدون اتم‌های کلر را تولید می‌کند که در یک مرحله خالص‌سازی می‌شود (شمای ۲-۱۹) [۲۶].



شمای ۲-۱۹

## ۲-۷- واکنش ۱-فنیل پیرولیدین با نیترومتان

آمین حلقوی ۱-فنیل پیرولیدین در واکنش با نیترومتان، محصولات بیس-CDC[2] و منو-CDC را تولید می‌کند (شمای ۲-۲۰) [۱۰۹].



شمای ۲-۲۰

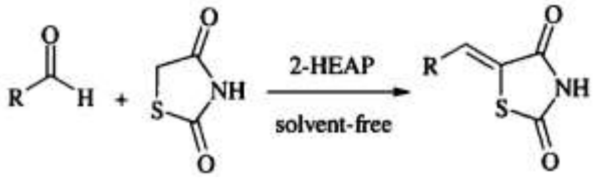
## ۲-۸- واکنش ۴،۲-تیازولیدین دیون‌ها با آلدهیدها

تراکم نووناگل آلدهیدها با ۴،۲-تیازولیدین دیون در حضور ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم پروپیونات، تحت شرایط بدون- حلال یا در محیط آبی، در ۹۰ درجه سانتی‌گراد، در مجاورت کاتالیزور ارزان، مؤثر و غیر-سمی آلوم ($KAl(SO_4)_2$-$12H_2O$) یا در پلی‌اتیلن گلیکول-۳۰۰ ترکیبات ۵-آریلیدین-۴،۲-تیازولیدین دیون را به دست می‌دهد (شمای ۲-۲۱) [۱۲۳-۱۳۸ و ۱۴۱-۱۴۴].

---

[1] - Multistep

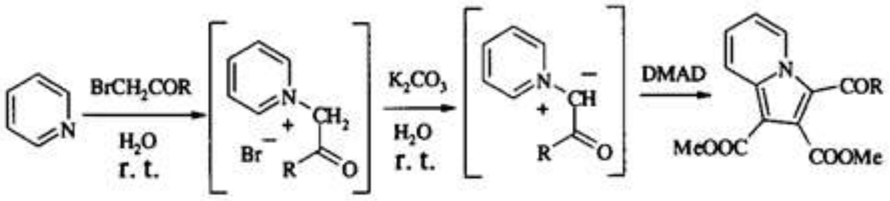
[2] - Cross-dehydrogenative coupling



شمای ۲-۲۱

## ۲-۹- حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی[1] دوتایی و یک-مرحله‌ای آزین‌ها

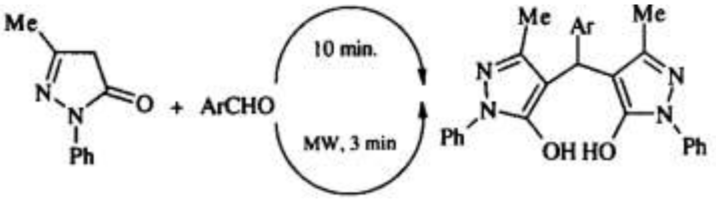
واکنش پیریدین با α-بروموکتون در آب و سپس افزایش DMAD و کربنات پتاسیم، پیرول‌های حلقوی را تولید می‌کند (شمای ۲-۲۲).[۲۱۱]



شمای ۲-۲۲

## ۲-۱۰- واکنش پیرازول با آلدهیدهای آروماتیک

سنتز ۴،۴'-(آریل متیلن) بیس (۱$H$-پیرازول-۵-اول‌ها) بدون استفاده از هیچ‌گونه کاتالیزور یا حلالی با حرارت دهی (در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) یا تابش ریز موج (۳۰۰ W) و استفاده از نسبت مولی ۲ به ۱ ترکیب ۳-متیل-۱-فنیل-۵-پیرازولون و آلدهید انجام می‌گیرد (شمای ۲-۲۳) [۲۳۷-۲۷۱].



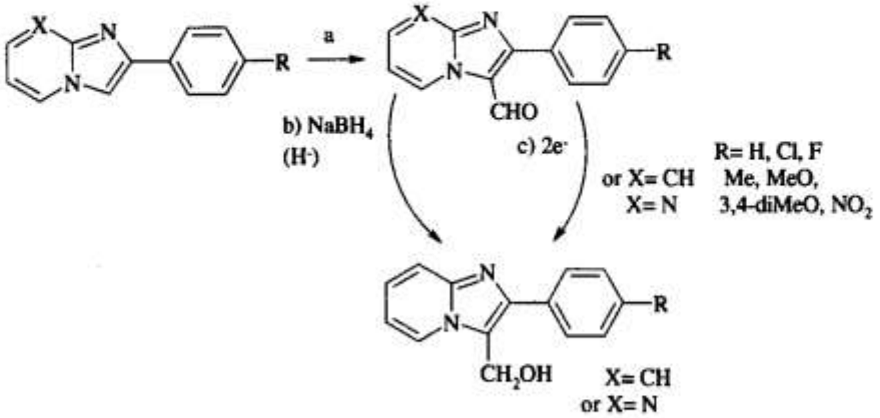
شمای ۲-۲۳

---

[1] 1 - 1,3-Dipolar

## ۲-۱۱- کاهش آلدهیدها

فرمیل دار کردن ۲-آریل ایمیدازو[۱،۲-*a*] پیریدین‌ها یا پیریمیدین‌ها با دی متیل فرمآمید بدون آب و فسفریل کلراید ($POCl_3$) آلدهیدهای متناظر را به دست می‌دهد.[۲۸۷] احیای آلدهیدها با استفاده از سدیم بورهیدرید ($NaBH_4$) در یک حلال پروتیک[۱] و در شرایط خنثی، بازی یا اسیدی الکل‌های اولیه را تولید می‌کند (شمای ۲-۲۴) [۲۸۸-۲۸۹].

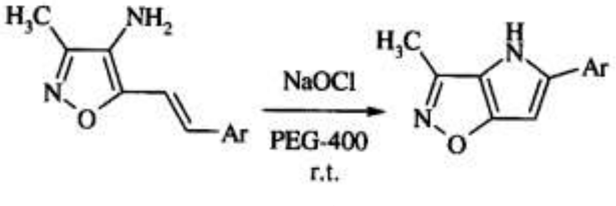


Reaction conditions: (a) $N_2$, anh. DMF/$POCl_3$/0-100 °C, 1h then aq. KOH, (b) ethyl alcohol, $NaBH_4$/0.1 N NaOH/rt, then 0.1 N HCl, and (c) electrochemical reduction, copper electrodes, $H_2O$/electric current, e⁻/rt

شمای ۲-۲۴

## ۲-۱۲- حلقوی شدن آمینواستیریل ایزوگزازول‌ها

سنتز پیرولو[۲،۳-*d*]ایزوگزازول‌ها از طریق حلقه‌زایی سریع، مؤثر و یک-مرحله‌ای آمینواستیریل ایزوگزازول‌ها با استفاده از معرف سازگار با محیط‌زیست NaOCl و محیط واکنش سبز پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) انجام می‌گیرد (شمای ۲-۲۵) [۳۴۵-۳۵۱].



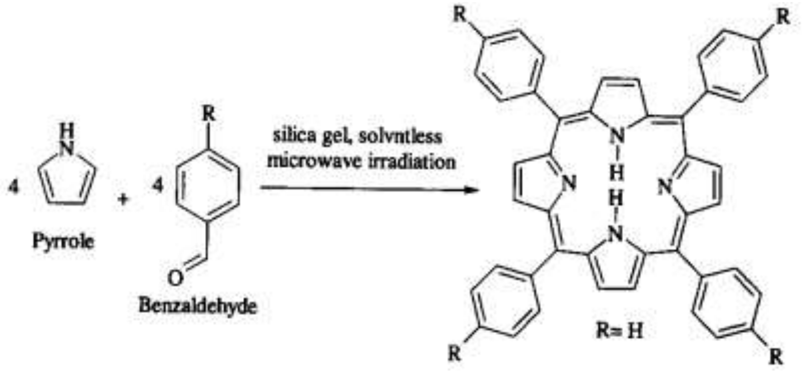
شمای ۲-۲۵

---

[1] - Protic solvent

## ۲-۱۳- واکنش پیرول با بنزآلدهید

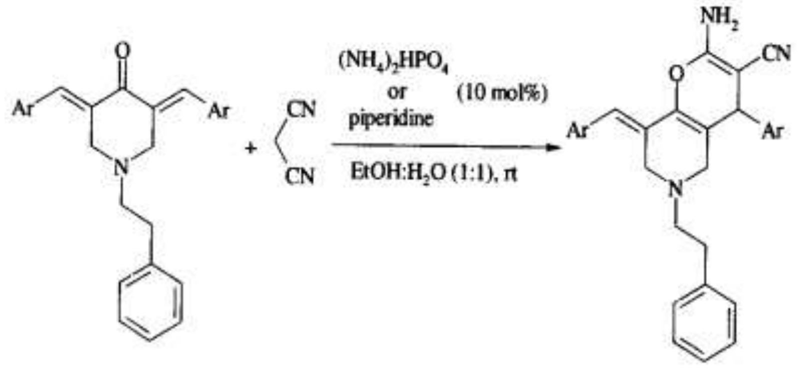
تراکم پیرول، بنزآلدهید، نیکل (II) و ۱،۸-دی آزا بی سیکلو[۵,۴,۰]آندک-۷-اون به عنوان یک باز، در یک مرحله و شرایط بدون-حلال، کمپلکس نیکل-پورفیرین می‌دهد (شمای ۲-۲۶) [۳۸۰].



شمای ۲-۲۶

## ۲-۱۴- واکنش ۳،۵-بیس[(E)-آریل متیلیدن]تتراهیدرو-۴(۱*H*)-پیریدینون‌ها با مالونو نیتریل

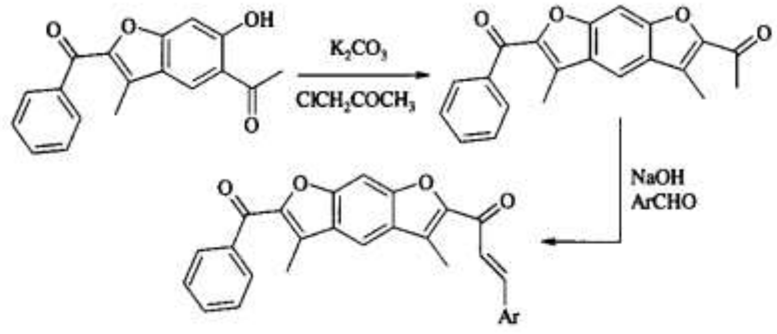
۲-آمینو-۶-متیل-۴-آریل-۸-[(E)-آریل متیلیدن]-۵،۶،۷،۸-*H*۴-پیرانو[۳،۲-c] پیریدین-۳-کربونیتریل‌ها از واکنش ۳،۵-بیس[(E)-آریل متیلیدن]تتراهیدرو-۴(۱*H*)-پیریدینون‌ها با مالونو نیتریل در محیط سبز (۱:۱، اتانول/آب) و در مجاورت دی آمونیوم هیدروژن فسفات (۱۰ درصد) یا پیپریدین (۱۰ درصد) سنتز می‌شوند (شمای ۲-۲۷) [۳۸۷].



شمای ۲-۲۷

## ۲-۱۵- واکنش ۲-آستیل-۵،۳-دی متیل-۶-بنزوئیل بنزودی فوران با آلدهیدهای آروماتیک/هتروآروماتیک

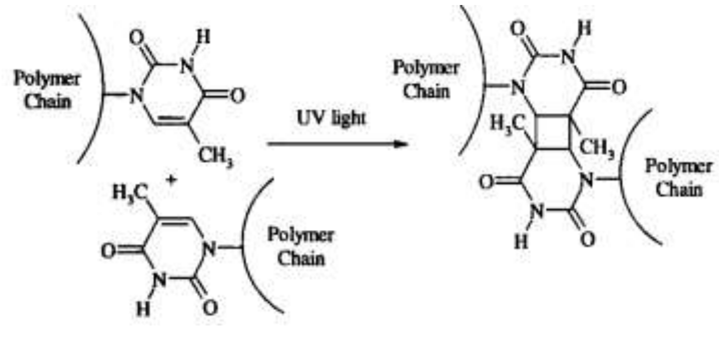
واکنش ۲-آستیل-۵،۳-دی متیل-۶-بنزوئیل بنزو دی فوران با آلدهیدهای آروماتیک/ هتروآروماتیک تحت‌تابش ریز موج و بدون-حلال یکسری از E-(۱)-(۶-بنزوئیل-۵،۳-دی متیل فورو [۳'،۲': ۵،۴] بنزو[*b*] فوران-۲-ایل) -۳-(آریل) -۲-پروپن-۱-اون ها را به‌دست می‌دهد (شمای ۲-۲۸) [۴۱۸].



شمای ۲-۲۸

## ۲-۱۶- پلیمر شدن (بسپارش)

کوپلیمرهای[1] الهام گرفته از طبیعت[2] با یک روش سبز و بررسی شده از نظر تئوری، به‌دست می‌آیند (شمای ۲-۲۹) [۴۲۱].



شمای ۲-۲۹

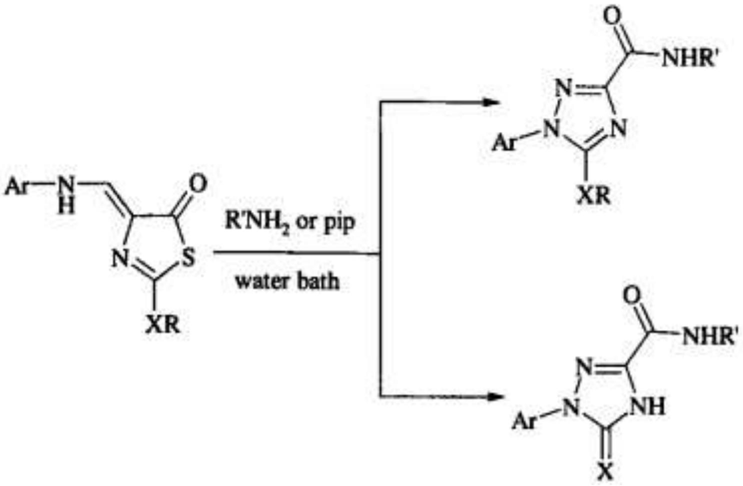
---

[1] - Copolymers

[2] - Bioinspired

## ۲-۱۷- واکنش تیازول با آمین‌ها

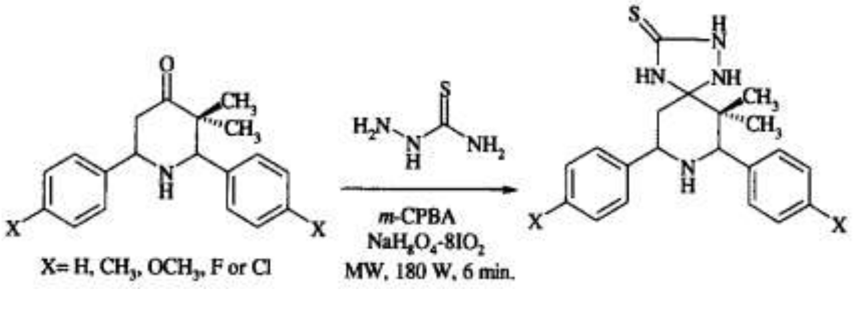
در اثر همزدن تیازول با آمین‌های مختلف و رفلاکس در حمام آب، تری آزول‌ها به دست می‌آیند (شمای ۲-۳۰) [۴۴۵].



شمای ۲-۳۰

## ۲-۱۸- واکنش پیپریدین با تیو سمی کاربازید

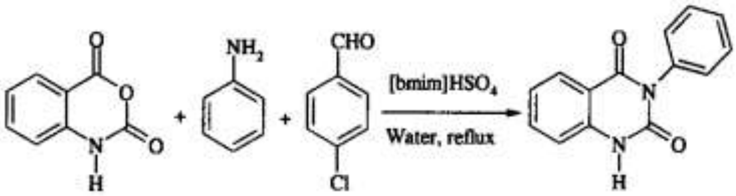
واکنش تراکم حلقوی کتون، آلدئید و استات آمونیوم به ترتیب در نسبت‌های ۱:۲:۱ ترکیبات ۶، ۲-دی آریل-۳،۳-دی متیل پیپریدین-۴-اون را می‌دهد که در واکنش با تیوسمی کاربازید و متا-کلروبنزوئیک اسید، در مجاورت $NaHSO_4.SiO_2$ ترکیبات متناظر ۹،۷-دی آریل-۱۰،۱۰-دی متیل-۸،۴،۲،۱-تترآزاسپیرو [۵،۴]دکان-۳-تیون را به‌دست می‌دهد (شمای ۲-۳۱) [۴۴۶].



شمای ۲-۳۱

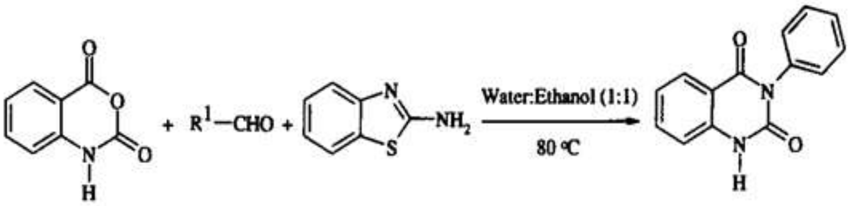
## ۲-۱۹- واکنش چند جزئی/یک-ظرفی

در یک روش سنتزی یک-ظرفی، واکنش تراکمی ایزاتوئیک انیدرید[1]، آلدهید و آمین یا کربنات آمونیوم با استفاده از کاتالیزور $[bmim]HSO_4$ در محیط آبی، کینازولینون‌های تک- استخلافه و دو-استخلافه متعدد را تولید می‌کند (شمای ۲-۳۲) [۴۵۷].



شمای ۲-۳۲

همچنین، تراکم سه‌جزئی ایزاتوئیک/۵-کلروایزاتوئیک انیدرید، آلدهید و ۲-آمینوبنزوتیازول در آب/اتانل، بدون هیچ‌گونه کاتالیزور و با روش دوستدار طبیعت، ۳-(´۲-بنزوتیازوئیل)-۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴($1H$)-اون ها را به‌دست می‌دهد (شمای ۲-۳۳) [۴۵۸-۴۵۹].



شمای ۲-۳۳

## ۲-۲۰- واکنش‌های آنزیمی مشتقات تیوفن

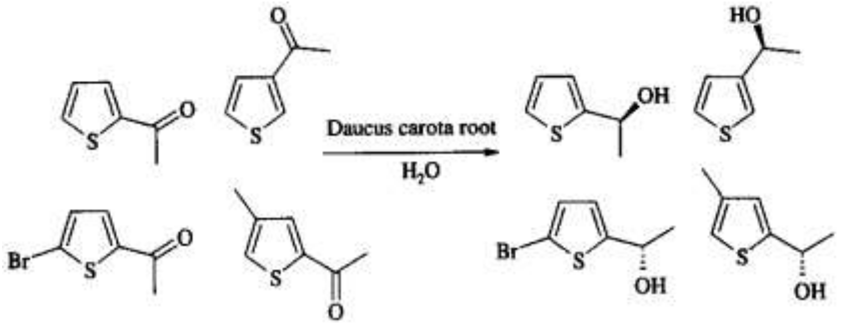
مطابق با قانون پرلوگ[2]، S-الکل‌ها از طریق احیای آنزیمی کتون‌های هتروسیکلی پروکایرال با ریشه هویج وحشی[3] در آب تهیه می‌شوند (شمای ۲-۳۴) [۴۶۴].

---

[1] - Isatoic anhydride

[2] - Prelog’s rule

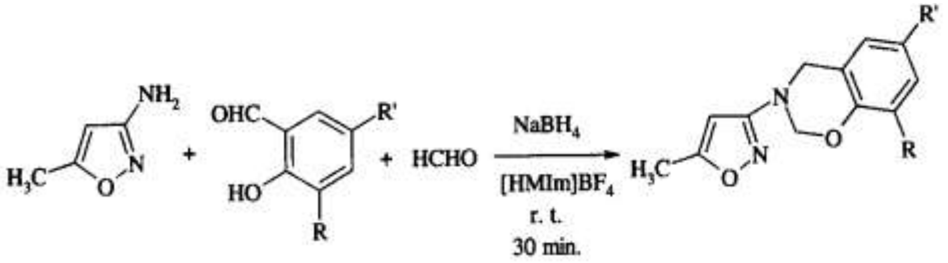
[3] - Daucus carota root



شمای ۲-۳۴

## ۲-۲۱- واکنش ۳-آمینو-۵-متیل ایزوگزازول با سالیسیل آلدهید

واکنش سالیسیل آلدهید با ۳-آمینو-۵-متیل ایزوگزازول در مجاورت $[HMIm]BF_4$ به‌عنوان حلال سبز و کاتالیزور، سپس افزایش $NaBH_4$ و در نهایت افزایش فرمالدهید و همزدن در دمای محیط، ۳-(۵-متیل-۳-ایزوگزازویل)-۴،۳-دی هیدرو-۲*H*-۳،۱-بنزاگزازین را تولید می‌کند (شمای ۲-۳۵) [۴۶۵].



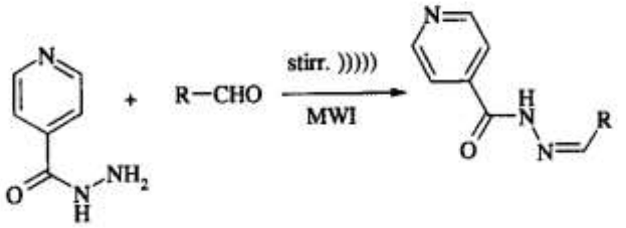
شمای ۲-۳۵

## ۲-۲۲- واکنش ایزونیکوتینیک اسید هیدرازید با آلدهیدها

بازهای شیف[1] را می‌توان از واکنش آمین‌ها با آلدهیدها یا کتون‌ها با یک روش سبز[2] شامل فراصوت، همزدن و تابش‌دهی ریز موج تهیه کرد (شمای ۲-۳۶) [۴۶۹-۴۷۰].

---

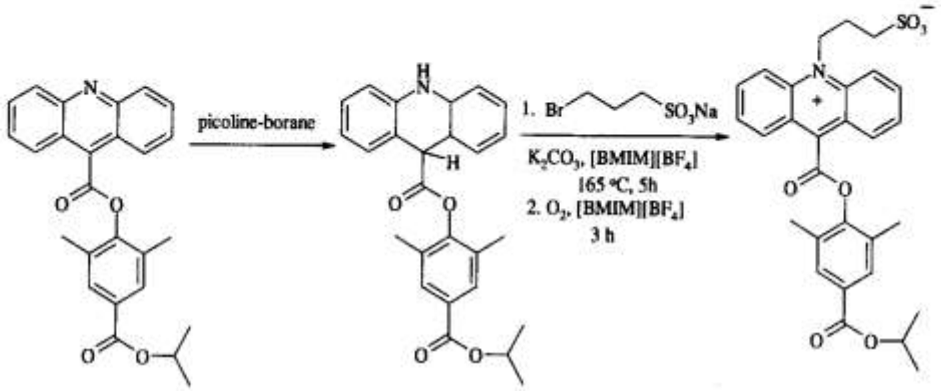
[1] - Schiff base
[2] - Green protocol



شمای ۲-۳۶

## ۲-۲۳- واکنش مشتقات آکریدین با سدیم ۳-برومو پروپان سولفونات

آکریدینیوم دی متیل فنیل استرهای دارای گروه‌های $N$-سولفوپروپیل آبدوست[1] را می‌توان به وسیله یک روش سبز با استفاده از سدیم-۳-برومو پروپان سولفونات در مایع‌های یونی تهیه کرد (شمای ۲-۳۷) [۴۷۱].



شمای ۲-۳۷

---

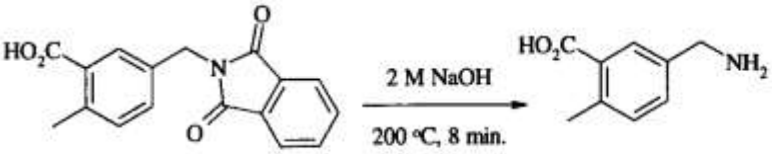
[1] - Hydrophilic

# فصل سوم

# سنتز حلقه‌های آروماتیک

## ۳-۱- سنتز بنزیل آمین (محافظت زدایی ملایم‌تر فتالیمید)

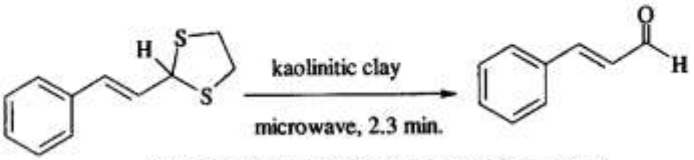
شرایط متعارف محافظت‌زدایی سخت بوده و شامل رفلاکس با هیدرازین اضافی، به مدت ۴۸ ساعت در هیدروکسید سدیم ۶ مولار است ولی روش سبز را می‌توان با کمک ریز موج، در شرایط سریع‌تر و ملایم‌تر و در هیدروکسید سدیم ۲ اکی والان در آب پیش برد (شمای ۳-۱) [۲۶].



شمای ۳-۱

## ۳-۲- سنتز آلدهیدهای آروماتیک

در شرایط غیر-سبز[1] شکستن و حذف تیواستال‌ها و تیوکتال‌ها با استفاده از فلزات سنگین مثل کلرید جیوه (II) و دیوکسید سلنیوم انجام می‌گیرد. در این شیوه نمک‌های جیوه سمی هستند و مشکلات زیست‌محیطی مرتبط با جیوه را ایجاد می‌کنند؛ بنابراین یک روش بی‌خطر و سبز دیگر با استفاده از تابش‌دهی ریز موج تیواستال یا تیوکتال، در مجاورت مقادیر کاتالیزوری از خاک رس کائولینیتی، ترکیبات کربنیلی را تولید می‌کند (شمای ۳-۲) [۲].



Catalytic removal of carbonyl protecting groups

شمای ۳-۲

## ۳-۳- سنتز اسید بنزوئیک

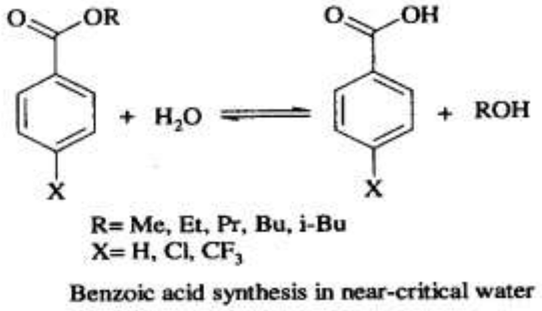
در روش مرسوم تبدیل‌شدن استر بنزوئیک اسید به بنزوئیک اسید، واکنش به وسیله اسید/باز کاتالیز می‌شود. از طرف دیگر، در روش سبز از آب نزدیک-بحرانی[2] (۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) برای

---

[1] - Non-green

[2] -Near-critical water

تهیه اسید بنزوئیک استفاده می‌شود که ثابت یونیزاسیون فراتر از آب محیط نشان می‌دهد (شمای ۳-۳) [۱۰۴ و ۲].

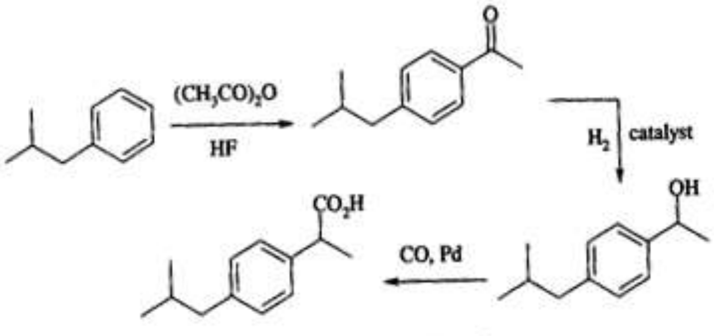


Benzoic acid synthesis in near-critical water

شمای ۳-۳

## ۳-۴- سنتز ایبوپروفن

مسکن ایبوپروفن یکی از شایع‌ترین ترکیباتی است که بیش‌ازاندازه مورداستفاده قرار می‌گیرد. ایبوپروفن می‌تواند در یک روش سنتی شش مرحله‌ای با استفاده از مقادیر زیاد حلال، معرف‌های خورنده و مقادیر زیادی از مواد اولیه تهیه شود. همچنین روش غیر-سبز اقتصاد اتمی ضعیف[1] را نشان می‌دهد و تنها ۴۰ درصد از اتم‌های مواد اولیه داخل ساختار محصولات می‌شوند. در یک روش مفید و سبز، سنتز BHC ایبوپروفن فقط در سه مرحله انجام می‌گیرد (شمای ۳-۴) [۱۰۱ و ۲].



BHC synthesis of ibuprofen

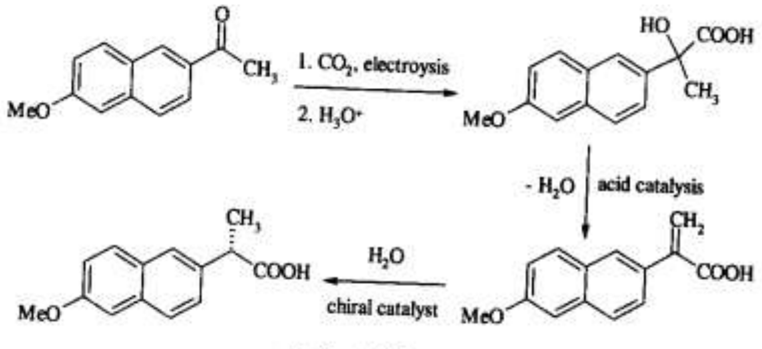
شمای ۳-۴

---

[1] - Poor atom economy

## ۳-۵- سنتز ناپروکسن

داروی ضد-التهابی، ناپروکسن را می‌توان با استفاده از کاتالیزور BINAP [۲،۲´-بیس (دی آریل فسفنو)۱،۱´-بی نفتیل] سنتز کرد.[۱۰۲] در مرحله آخر ترکیب کایرال به‌دست می‌آید (شمای ۳-۵) [۲].

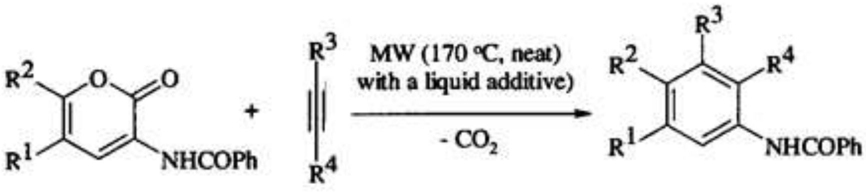


Synthesis of Naproxen

شمای ۳-۵

## ۳-۶- سنتز آنیلیدها

آلکین دینوفیل‌ها در واکنش با ترکیبات ۳-بنزوئیل آمینو-۲*H*-پیران-۲-اون تحت‌تابش ریز موج محصولات موردنظر را تولید می‌کنند (شمای ۳-۶) [۱۷۳-۱۷۴].

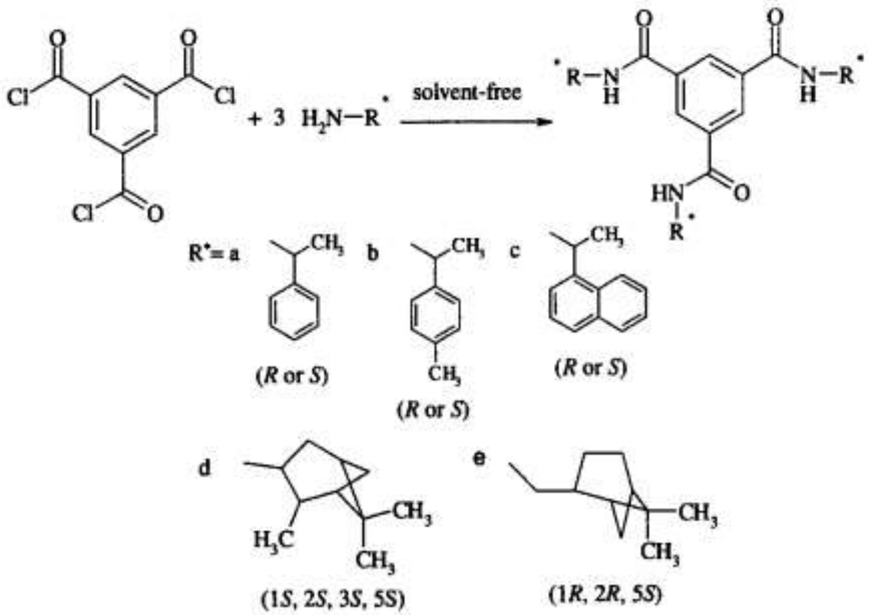


$R^1$= H, COMe, COPh, $CO_2Me$, $CO_2Et$, 4-MeO-$C_6H_4$, 3,4-(MeO)-$C_6H_3$
$R^2$= Me, $CH_2CO_2Me$
$R^3$, $R^4$=H, $CO_2Me$, $CO_2Et$, Ph, 4-Me-$C_6H_4$, $NEt_2$

شمای ۳-۶

## ۳-۷- سنتز BTAs کایرال

بنزن-۱،۳،۵-تری کربوکسامیدهای کایرال (BTAs) را می‌توان از واکنش بنزن-۱،۳،۵-تری کربونیل کلراید با آمین‌های نوع اول نوری تحت شرایط سازگار با محیط‌زیست و محیط بدون-حلال تهیه کرد (شمای ۳-۷) [۲۱۳].



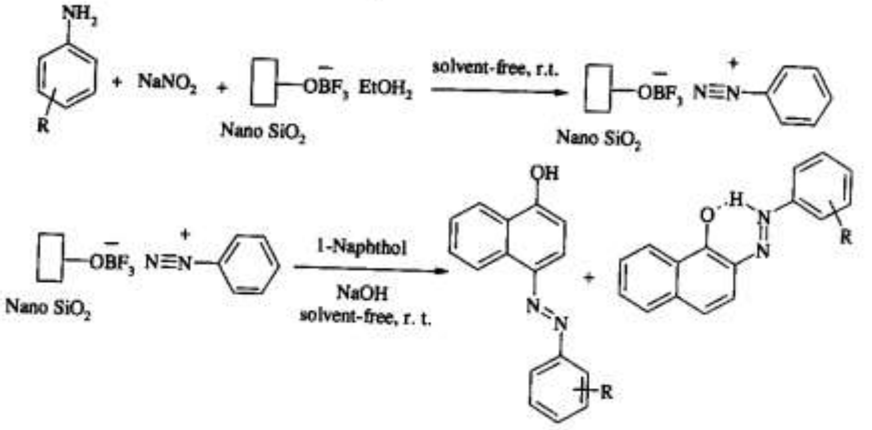
شمای ۳-۷

## ۳-۸- سنتز رنگ‌های آزو[1]

رنگ‌های آزو با مخلوط کردن آمین‌های آروماتیک و سدیم نیتریت در مجاورت تری‌فلورید بور، بستر نانوسیلس[2] ($Nano\ BF_3.SiO_2$) و سپس جفت کردن دی آزو[3] با ۱-نفتول تحت شرایط بدون-حلال در دمای اتاق سنتز می‌شوند (شمای ۳-۸) [۲۱۶-۲۳۶].

---

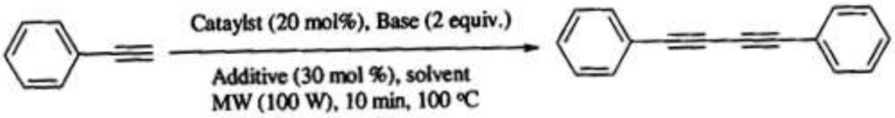
[1] - Azo dyes
[2] -Nano silica supported
[3] - Diazo coupling



شمای ۳-۸

## ۳-۹- سنتز سبز ۳،۱-دین‌ها

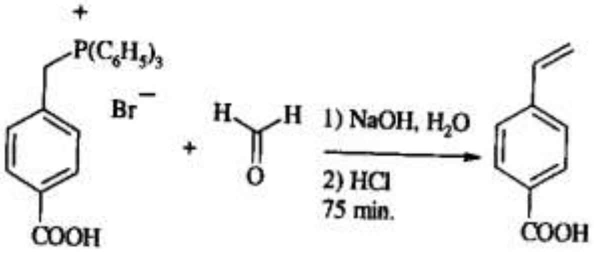
تبدیل استیلن های انتهایی به ۳،۱-دین‌ها به کمک ریز موج انجام می‌شود. این تبدیل در مجاورت هوا به‌عنوان اکسنده، در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد فقط به مدت ۱۰ دقیقه، تحت شرایط بدون-حلال انجام می‌گیرد و با یدید مس (CuI) و تترا متیل اتیلن دی آمین کاتالیز می‌شود (شمای ۳-۹) [۲۹۰-۲۹۹].



شمای ۳-۹

## ۳-۱۰- سنتز آلکن‌ها

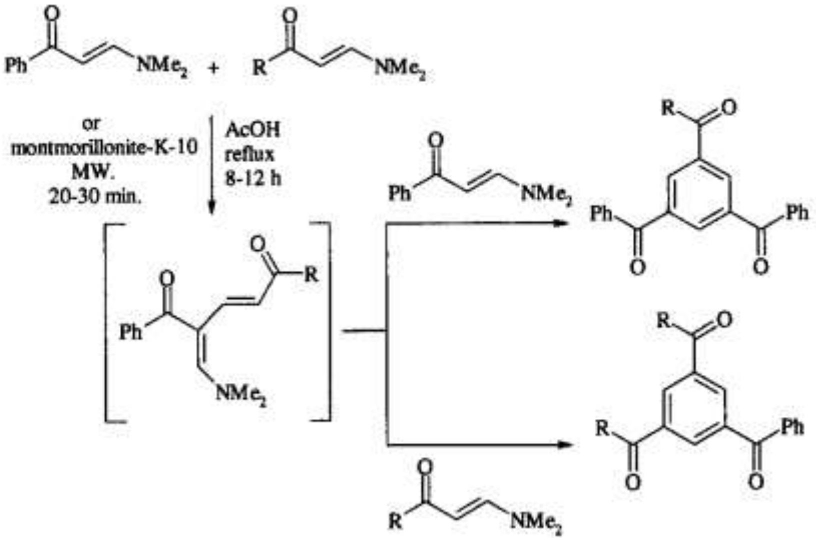
در واکنش ۴-کربوکسی بنزیل تری فنیل فسفونیوم بروماید با هیدروکسید سدیم و همزدن با فرمالدهید آبی در دمای اتاق، ۴- وینیل بنزوئیک اسید سنتز می‌شود (شمای ۳-۱۰) [۴۲۳].



شمای ۳-۱۰

## ۳-۱۱- سنتز بدون حلال ترکیبات آروماتیک چند استخلافی

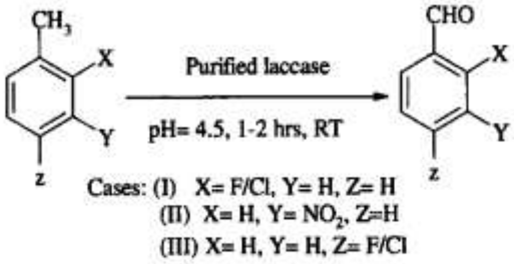
حرارت مخلوط اکی مولار انامینون‌ها به مدت ۱۲ ساعت در حلال اسید استیک یا تابش‌دهی آن‌ها با امواج ریز موج به مدت ۳۰ دقیقه، روی کاتالیزور اسیدی ناهمگن مونت موریلونیت K10 و در غیاب حلال، مخلوطی از مشتقات بنزن را تولید می‌کند (شمای ۳-۱۱) [۴۲۴].



شمای ۳-۱۱

## ۳-۱۲- سنتز آلدهیدهای آروماتیک

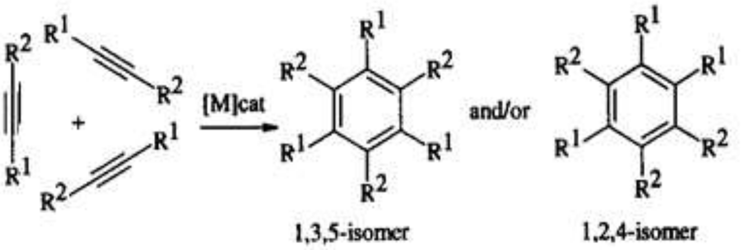
۳-نیترو بنزآلدئید، ۲-فلوئورو بنزآلدهید، ۴-فلوئورو بنزآلدهید، ۲-کلرو بنزآلدهید و ۴-کلرو بنزآلدهید را می‌توان به ترتیب؛ از ۳-نیترو تولوئن، ۲-فلوئورو تولوئن، ۴-فلوئورو تولوئن، ۲-کلرو تولوئن و ۴-کلرو تولوئن در مجاورت کاتالیزور لاکاز[1] و بدون واسطه تهیه کرد (شمای ۳-۱۲) [۴۵۰].



شمای ۳-۱۲

## ۳-۱۳- حلقه‌زایی سه‌تایی[2] [۲+۲+۲] بین‌مولکولی آلکین‌ها

واکنش‌های حلقه‌زایی سه‌تایی [۲+۲+۲] بین‌مولکولی آلکین‌ها در محیط آبی تحت تابش ریز موج با کمپلکس بیس (آلیل)-روتنیوم (IV) انجام می‌گیرد و مشتقات بنزن تولید می‌شود (شمای ۳-۱۳) [۴۷۳].



شمای ۳-۱۳

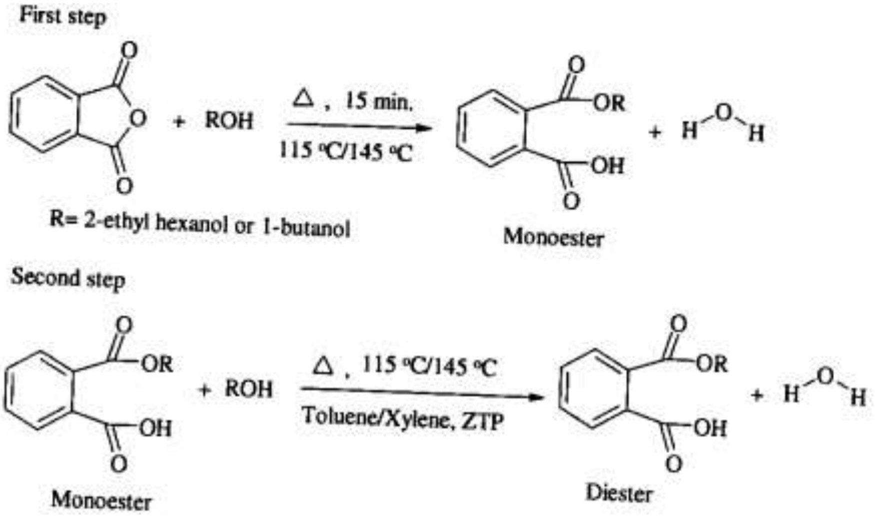
---

[1] Laccase-catalyzed

[2] Cyclotrimerization

## ۳-۱۴-سنتز منو و دی استرها

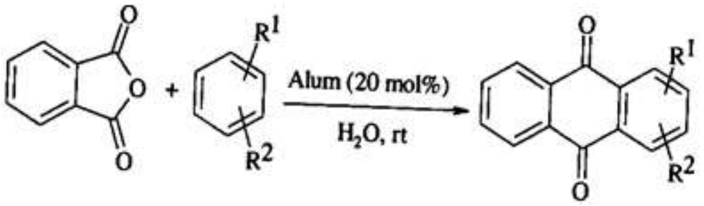
واکنش‌های استری شدن در مجاورت کاتالیزور فسفات زیرکونیوم تیتانیوم ZTPC جهت تهیه منو و دی استرها مورداستفاده قرار گرفته‌اند (شمای ۳-۱۴) [۵۱۳].



شمای ۳-۱۴

## ۳-۱۵- سنتز مشتقات آنتراکینون

واکنش فتالیک انیدرید و بنزن‌های استخلافدار با استفاده از حلال آب، در دمای محیط و در مجاورت آلوم ($KAl(SO_4)_2$-$12H_2O$) مشتقات آنتراکینون را به‌دست می‌دهد (شمای ۳-۱۵) [۴۲۹-۴۲۸].



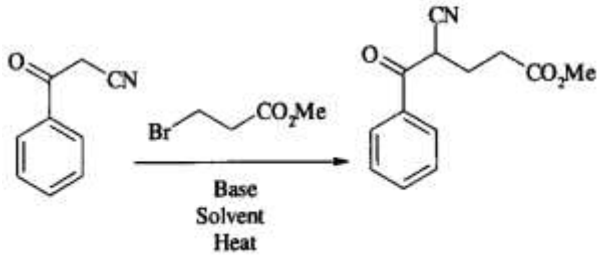
شمای ۳-۱۵

# فصل چهارم

# واکنش‌های حلقه‌های آروماتیک

## ۴-۱- آلکیل دار شدن

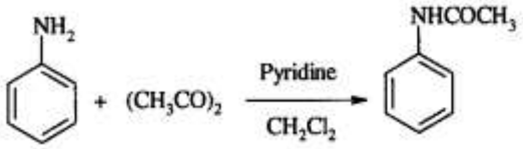
در شرایط مرسوم وقتی‌که $iPr_2NEt$ و $MgCl_2$ استفاده می‌شوند هیچ واکنشی رخ نمی‌دهد اما زمانی که DBU/DCE در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌کار می‌رود، تبدیل ۵۰٪ می شود. معلوم شده است که انجام این واکنش در یک مسیر سبز به‌طور مثال؛ استفاده از ریز موج، در مجاورت DBU/DMSO و در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه، یک تبدیل تمیز را به‌دست می‌دهد (شمای ۴-۱) [۲۶].



شمای ۴-۱

## ۴-۲- آستیل دار کردن آمین‌های نوع اول

این واکنش وقتی با روش مرسوم انجام می‌گیرد، شرایط واکنش غیر-سبز است. به‌طور مثال؛ از حلال کلردار نظیر دی کلرومتان $CH_2Cl_2$ استفاده می‌شود، پیریدن دوستدار طبیعت نیست و استیک انیدرید نیز یک مولکول اسید استیک آزاد می‌کند که غیر اتم-اقتصادی[1] است (شمای ۴-۲) [۱].

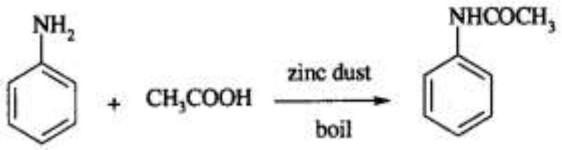


شمای ۴-۲

روش سبز جایگزین می‌تواند بجای شرایط قبلی مورد استفاده قرار بگیرد که همان محصول استیل دار را می‌دهد. در این روش از استیک انیدرید استفاده نمی‌شود، محصولات جانبی دور ریختی به حداقل می‌رسند و از به‌کار بردن حلال‌های خطرناک اجتناب می‌شود (شمای ۴-۳) [۱].

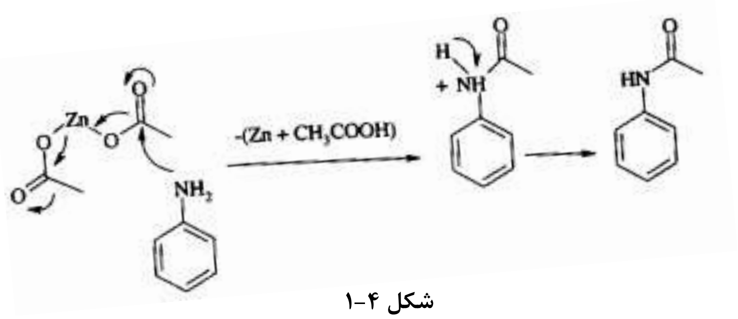
---

[1] - Not atom-economic



**شمای ۴-۳**

مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش به شکل زیر است (شکل ۴-۱).



**شکل ۴-۱**

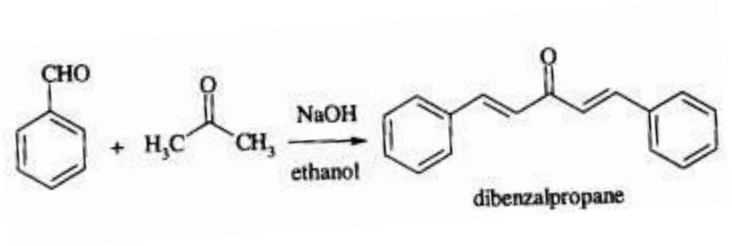
همچنین آنیلیدها را می‌توان از طریق آسیل دار کردن آریل آمین‌های استخلافدار با آسیل کلریدهای مختلف، تحت شرایط فرا صوت ($^0$C ۲۵، ۳۵ KHz)، در مجاورت مقادیر کاتالیزوری از پودر فلز آلومینیوم و حلال استونیتریل به مدت ۴ دقیقه به دست آورد [۵۰-۵۱].

## ۴-۳- تراکم آلدولی کاتالیز شده با باز[1]

این واکنش می‌تواند از دو مسیر پیش برود که محصول پایانی در هر دو مورد یکسان است. مسیر اول انجام واکنش در اتانل در مجاورت هیدروکسید سدیم است که از حلال‌های آلی خطرناک پرهیز می‌شود و معرف‌ها غیرسمی هستند (شمای ۴-۴) [۱ و ۵۲].

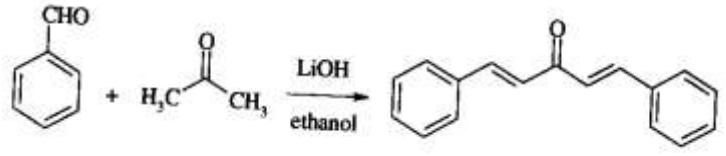
---

[1] - Base catalyzed



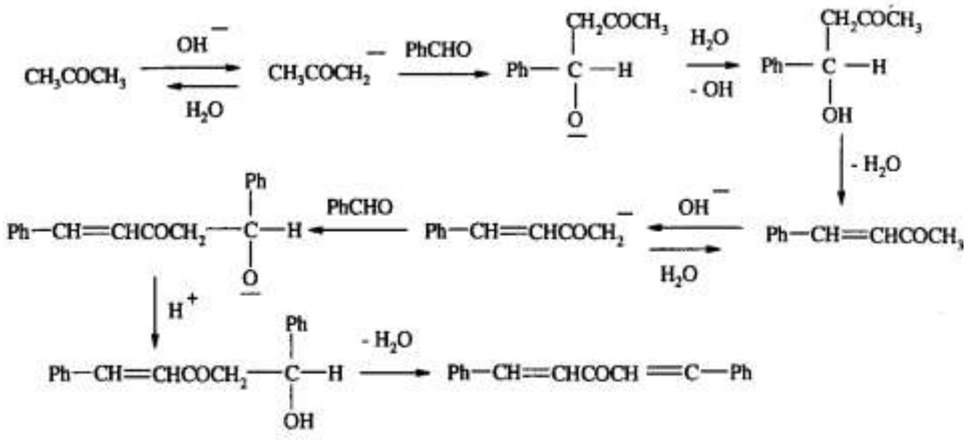
**شمای ۴-۴**

مسیر دیگر استفاده از LiOH بجای NaOH است. در این روش نیز حلال‌های آلی خطرناک اجتناب می‌شوند. علاوه بر این، استفاده از هیدروکسید لیتیم راحت‌تر است و در مقایسه با دیگر هیدروکسیدهای فلزی قلیایی کمتر نمگیر[1] است. همچنین در این روش مقادیر کاتالیزوری باز (قلیا) مورداستفاده قرار می‌گیرد (شمای ۴-۵) [۱ و ۵۲].



**شمای ۴-۵**

یک مکانیسم ممکن برای مسیر این واکنش پیشنهاد می‌شود (شکل ۴-۲).



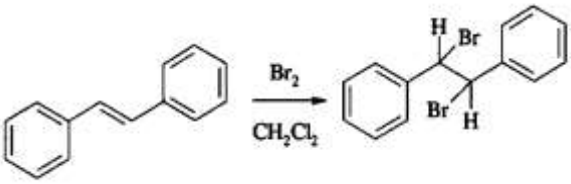
**شکل ۴-۲**

---

[1] - Hygroscopic

## ۴-۴- افزایش هالوژن به پیوند دوگانه کربن-کربن (بروم دار کردن ترانس-استیلبن[1])

بروم دار کردن ممکن است از یک مسیر غیرسبز و با استفاده از بروم مایع و حلال‌های کلردار انجام بگیرد (شمای ۴-۶) [۱].

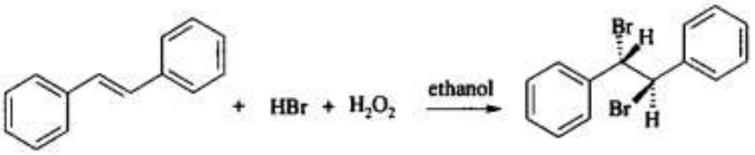


شمای ۴-۶

از طرف دیگر بروم دار کردن می‌تواند با دو روش سازگار با محیط زیست پیش برود:

۱- با استفاده از ترانس-استیلبن، برومید هیدروژن در آب، پروکسید هیدروژن ۳۰ درصد و اتانول (شمای ۴-۷) [۱ و ۵۳].

۲- با استفاده از ترانس-استیلبن، اسید استیک گلاسیال، برومید سدیم و برومات سدیم[۱ و ۵۴].

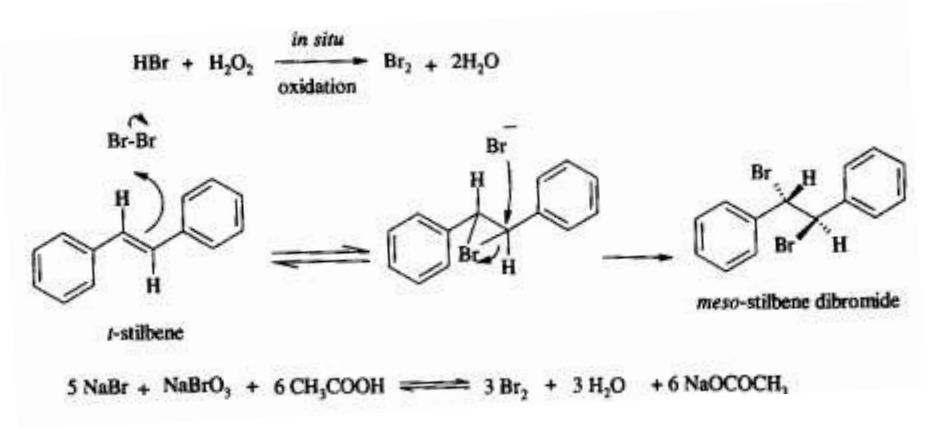


شمای ۴-۷

در روش سبز ۱ یا ۲، مایع خورنده برومید اجتناب می‌شود، اتم‌ها مؤثر هستند و آب تنها محصول جانبی در روش برومید هیدروژن-پروکسید هیدروژن است. در روش برومید سدیم-برومات، سدیم استات سدیم همراه با آب تشکیل می‌شود. مخلوط برومید هیدروژن-پروکسید هیدروژن و زوج برومید برومات، اکسایش در جای یون برومید به برم مولکولی را موجب می‌شود. مکانیسم این واکنش در زیر توضیح داده می‌شود (شمای ۴-۸).

---

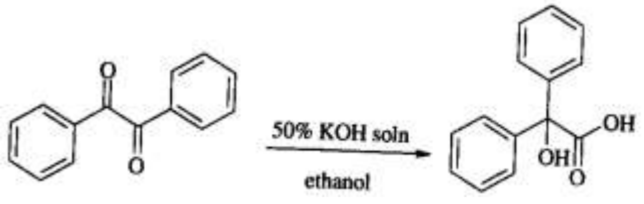
[1] - Trans-stilbene



شمای ۴-۸

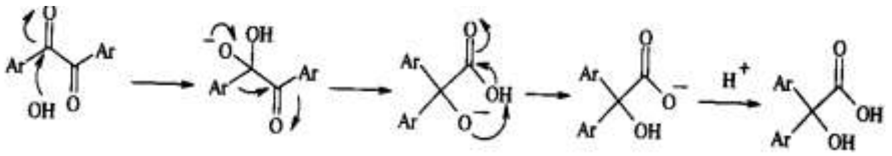
## ۴-۵- واکنش نوآرایی[1] (نوآرایی بنزیل بنزیلیک اسید)

روش مرسوم شامل استفاده از هیدروکسید پتاسیم است که در شمای زیر نشان داده شده است (شمای ۴-۹) [۱ و ۵۷].



شمای ۴-۹

روش سبز جایگزین، شامل تهیه بنزیلیک اسید در فاز جامد و تحت شرایط بدون-حلال است (شکل ۴-۳) [۱ و ۵۷].



شکل ۴-۳

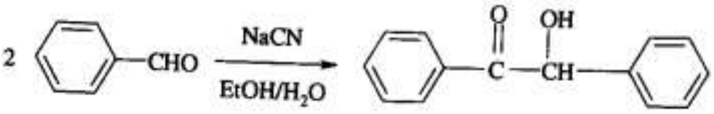
---

[1] 1 - Rearrangement

## ۴-۶- واکنش‌های آلدهیدهای آروماتیک

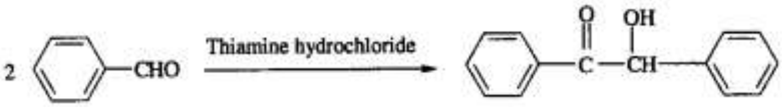
### ۴-۶-۱- تراکم بنزوئین کاتالیز شده با کوآنزیم[1]

جزء غیرسبز در این واکنش، ترکیب خیلی سمی سیانید سدیم است (شمای ۴-۱۰) [۱ و ۵۸].



شمای ۴-۱۰

روش سبز جایگزین، استفاده از یون سمی و خطرناک سیانید را منع می‌کند. در این روش ترکیب تیامین هیدروکلرید جانشین سیانید سدیم می شود (شمای ۴-۱۱) [۱ و ۱۲].

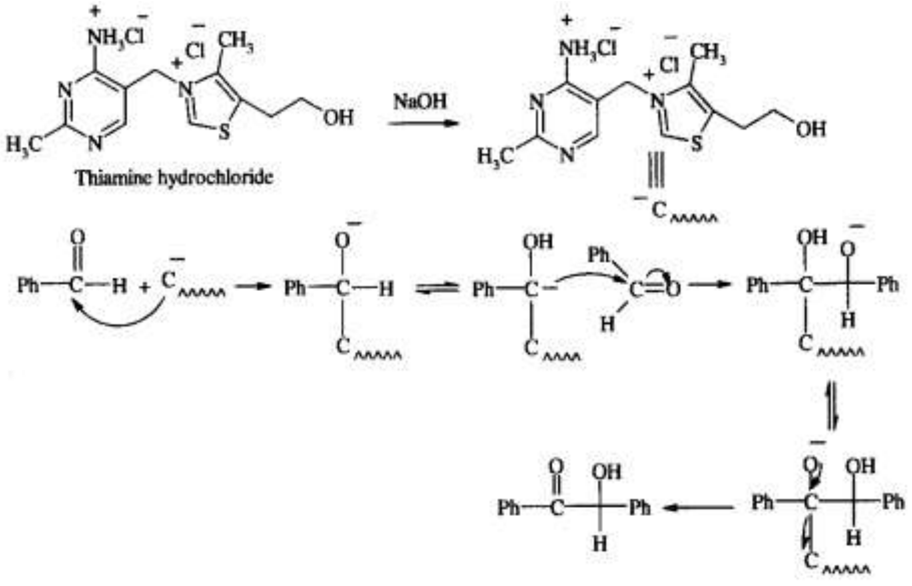


شمای ۴-۱۱

واکنش با مکانیسم زیر پیش می رود (شکل ۴-۴).

---

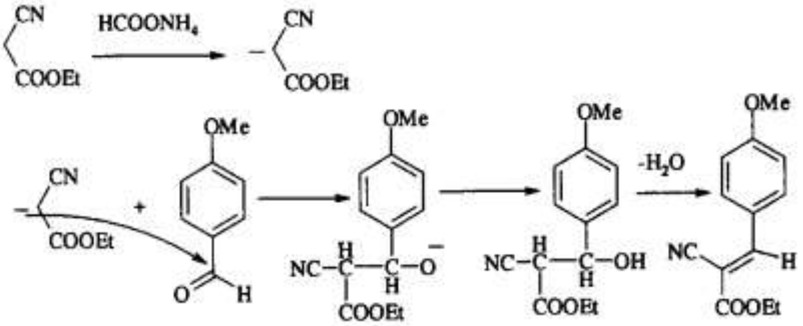
[1] - Coenzyme



شکل ۴-۴

### ۴-۶-۲- واکنش آلدهیدهای آروماتیک با متیلن های فعال

روش سبز برای این واکنش عبارت از یک فرایند بدون–حلال، تبدیل ساده و سریع (در ۹۰ ثانیه) با استفاده از امواج ریز موج برای فعال‌سازی است (شمای ۴-۱۲) [۱ و ۹۵].

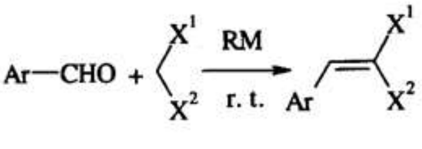


شمای ۴-۱۲

معلوم شده است که رد مود[1] (RM) به‌عنوان یک کاتالیزور، از طریق تراکم نووناگل برای تشکیل پیوند دوگانه کربن–کربن به‌کار می‌رود (شمای ۴-۱۳) [۹۶].

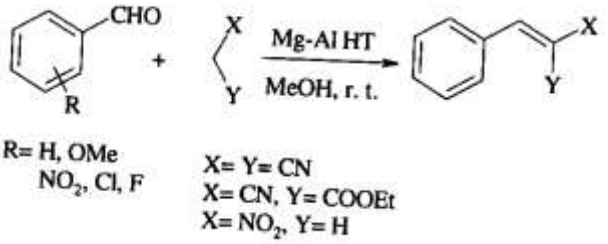
---

[1] Red mud



شمای ۴-۱۳

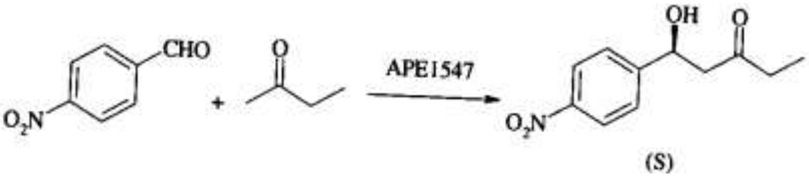
از طرف دیگر هیدروتالکیت آلومینیوم-منیزیم[1] یا هیدروکسید لیتیم برای تهیه آریلیدن مالونو نیتریل‌ها از آلدهیدهای آروماتیک و مالونو نیتریل به‌کار می‌روند (شمای ۴-۱۴) [۹۷-۹۸].



شمای ۴-۱۴

### ۴-۶-۳- افزایش آلدولی نامتقارن

معلوم شده است که ترموفیلیک استراز[2] (APE1547) افزایش آلدولی نامتقارن ۲-بوتانون و ۴-نیتروبنزآلدهید را در حلال‌های آلی سرعت می‌بخشد (شمای ۴-۱۵) [۲۰۷ و ۲۱۰].



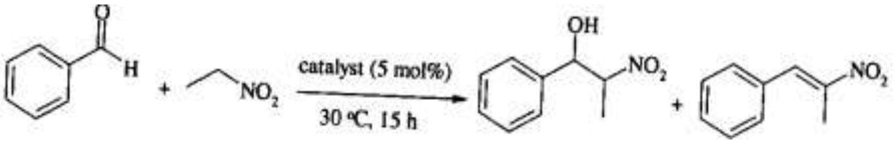
شمای ۴-۱۵

### ۴-۶-۴- واکنش آلدهیدهای آروماتیک با نیترو آلکان‌ها

تحت شرایط بدون-حلال و با واکنش هنری[3]، افزایش نیترو آلکان‌ها به بنزآلدهیدها در مجاورت کاتالیزور PS-BEMP، محصولات نیتروآلدول را تولید می‌کند (شمای ۴-۱۶) [۴۱۹].

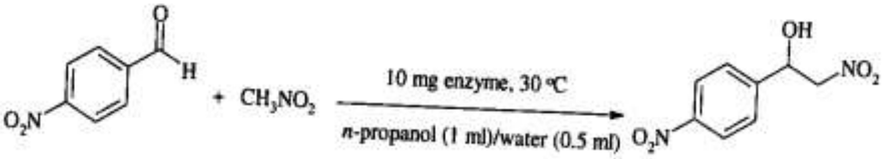
---

[1] - Mg-Al hydrotalcite
[2] - Thermophilic esterase
[3] - Henry reaction



شمای ۴-۱۶

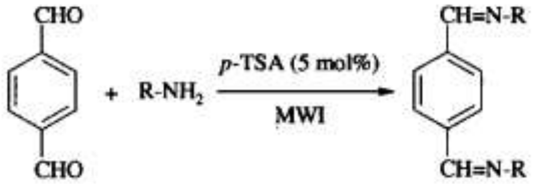
واکنش نیترو آلکان و ترکیب کربونیلی در مجاورت کاتالیزور لیپاز آ[1]، حاصل از آسپرژیلوس نایجر، در محیط آلی/آب، بتا-نیترو الکل‌ها را تولید می‌کند (شمای ۴-۱۷) [۴۳۵].



شمای ۴-۱۷

### ۴-۶-۵- واکنش آلدهیدهای آروماتیک با آمین‌ها

واکنش دی آلدهیدها و آمین‌های نوع اول یا دی آمین‌ها و منوآلدهیدها تحت تابش ریز موج، در مجاورت کاتالیزور پارا-تولوئن سولفونیک اسید و در یک مدت‌زمان واکنش کوتاه ترکیبات بیس-ایمین متقارن را به دست می‌دهد (شمای ۴-۱۸) [۴۳۱].



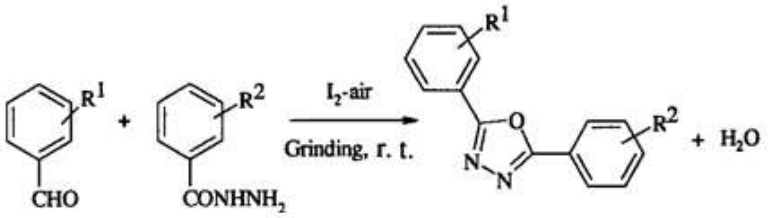
شمای ۴-۱۸

### ۴-۶-۶- واکنش آلدئیدها با هیدرازیدهای آروماتیک

واکنش هیدرازیدهای آروماتیک با آریل آلدئیدها با سایش آن‌ها در حضور مقادیر کاتالیزوری از ید مولکولی و در یک مرحله، ۲،۵-دواستخلافه-۱،۳،۴-اگزادیازول‌ها را می‌دهد (شمای ۴-۱۹) [۴۷۴].

---

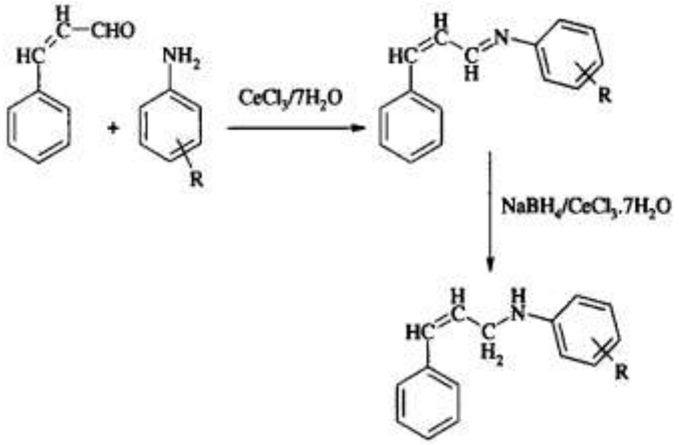
[1] 1 - A Lipase



شمای ۴-۱۹

### ۴-۶-۷- آمین دار کردن سریع آلدهیدهای آروماتیک

واکنش سـینامالدهید با آمین‌های آروماتیک، *N*-سـینامیل آنیلین‌ها را تولید می‌کند. ترکیب کلرید سـریم هفت آبه[1] به‌عنوان کاتالیزور برای آمین دار کردن سـریع و یک-ظرفی آلدئیدهای آروماتیک تحت شرایط بدون-حلال بکار می‌رود (شمای ۴-۲۰) [۴۷۷].



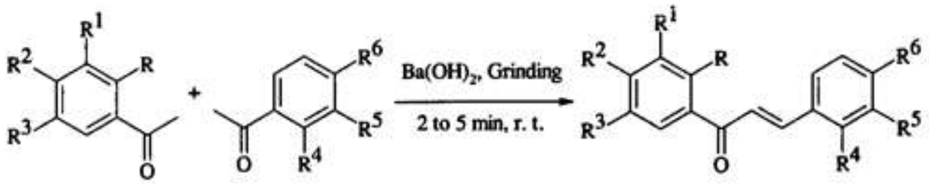
شمای ۴-۲۰

### ۴-۶-۸- واکنش‌های آلدئیدهای آروماتیک با کتون‌های آروماتیک

سایش آریل آلدهیدها و استوفنون با هیدروکسید باریم بدون آب، در غیاب هر حلالی چالکون‌ها را تولید می‌کند (شمای ۴-۲۱) [۴۷۸-۴۸۹].

---

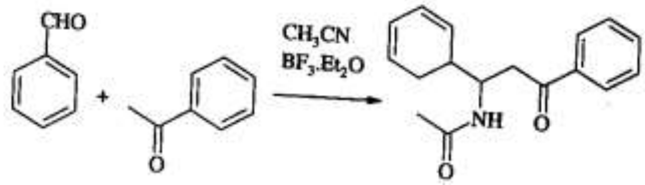
[1] 1 - $CeCl_3$-$7H_2O$



شمای ۴-۲۱

### ۴-۶-۹- سنتز یک-ظرفی/ چند جزئی

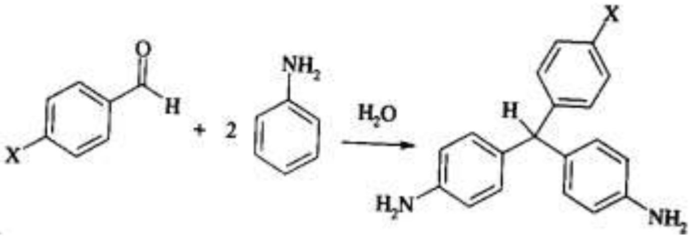
واکنش انول‌ها، کتون‌های با قابلیت انولی شدن و آلکیل/آریل نیتریل‌ها در مجاورت کاتالیزور $BF_3/Et_2O$، تحت تابش ریز موج و در یک مسیر یک-ظرفی، ترکیبات بتا-استامیدوکتون را به دست می‌دهد (شمای ۴-۲۲) [۴۹۹].



شمای ۴-۲۲

### ۴-۶-۱۰- تراکم غیر-کاتالیزوری آلدهیدهای آروماتیک با آنیلین

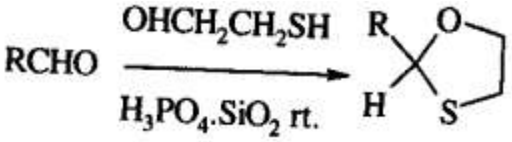
واکنش آنیلین با آلدهیدهای آروماتیک در آب نزدیک بحرانی و آب فوق بحرانی دی آمینو تری فنیل متان‌ها را تولید می‌کند (شمای ۴-۲۳) [۵۰۲].



شمای ۴-۲۳

### ۴-۶-۱۱- اگزاتیو استالیزه کردن[1] آلدهیدها

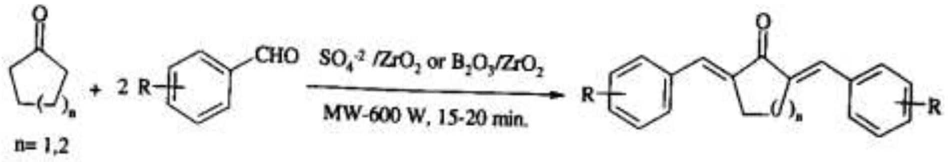
واکنش بنزآلدهید با ۲-مرکاپتو اتانول در مجاورت کاتالیزور ارتوفسفریک اسید در بستر سیلیکا ($H_3PO_4.SiO_2$) و در حلال کلروفرم، اگزاتیو استالیز کردن انجام می‌دهد (شمای ۴-۲۴) [۵۱۱].



شمای ۴-۲۴

### ۴-۶-۱۲- واکنش آلدهیدهای آروماتیک با سیکلوآلکانون‌ها

واکنش متقابل-آلدولی[2] سیکلوآلکانون‌ها با آلدهیدهای آروماتیک یک و چند-عاملی در مجاورت زیرکونیوم سولفات دار ($SO_4^{-2}/ZrO_2$) و زیرکونیوم بورات ($B_2O_3/ZrO_2$) با استفاده از تابش ریز موج و در شرایط بدون حلال ترکیبات α،α´-بیس (بنزیلیدین عامل دار شده) سیکلوآلکانون را تولید می‌کند (شمای ۴-۲۵) [۵۱۲].



شمای ۴-۲۵

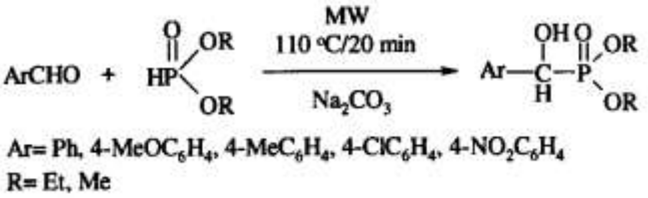
### ۴-۶-۱۳- واکنش آلدهیدهای آروماتیک با دی آلکیل فسفیت ها تحت شرایط ریز موج

آلفا-هیدروکسی فسفونات‌ها را می‌توان تحت تابش ریز موج و از واکنش آریل آلدهیدهای عامل دار شده با دی آلکیل فسفیت ها، در شرایط بدون حلال تهیه کرد (شمای ۴-۲۶) [۵۱۸-۵۱۹].

---

[1] - Oxathioacetalization

[2] - Cross-aldol reaction

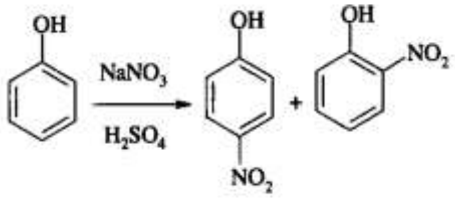


شمای ۴-۲۶

## ۴-۷- واکنش‌های فنول ها

### ۴-۷-۱- واکنش جانشینی الکترون‌دوستی[1] آروماتیک (نیترو دار کردن فنول)

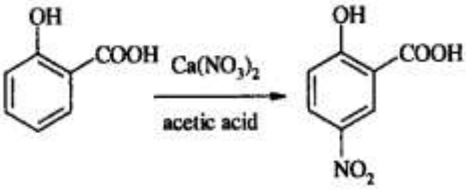
نیترو دار کردن را می‌توان از یک مسیر غیرسبز و با استفاده از اسیدسولفوریک خورنده انجام داد (شمای ۴-۲۷) [۱ و ۵۸].



شمای ۴-۲۷

مسیر جایگزین سبزی برای نیترو دار کردن فنول ها می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد که فاقد اسیدسولفوریک غلیظ است. در این واکنش از نیترات کلسیم در اسید استیک استفاده می‌شود.

این روش چندین فایده دارد و شامل، نیترو دار کردن سریع، سازگار با محیط زیست، دارا بودن مشتقات بدون اسید نیتریک، معرف‌ها و محصولات فرعی (استات کلسیم) مفید و نیترو دار کردن ناحیه گزین است (شمای ۴-۲۸) [۱ و ۵۸].

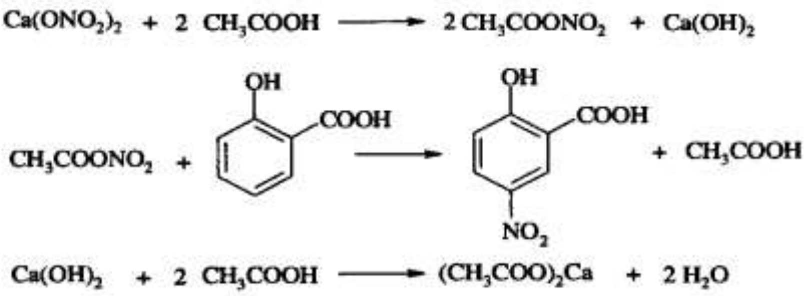


شمای ۴-۲۸

مکانیسم واکنش به شرح زیر است (شکل ۴-۵).

---

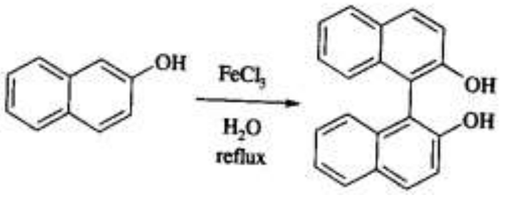
[1] Electrophilic



شکل ۴-۵

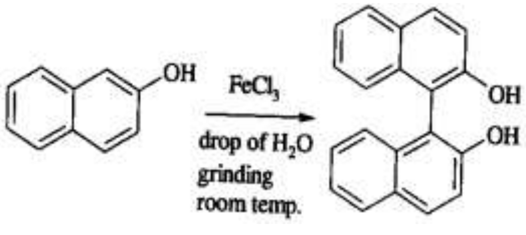
### ۴-۷-۲- واکنش جفت شدن رادیکالی

جوشاندن ۲-نفتول در مجاورت $FeCl_3$ و با استفاده از انرژی زیاد یک روش غیر سبز را نشان می‌دهد. از طرف دیگر جفت شدن می‌تواند از یک مسیر سازگار با محیط زیست، با سایش ترکیبات در دمای اتاق و در مجاورت چند قطره آب انجام بگیرد (شمای ۴-۲۹) [۱ و ۹۰].



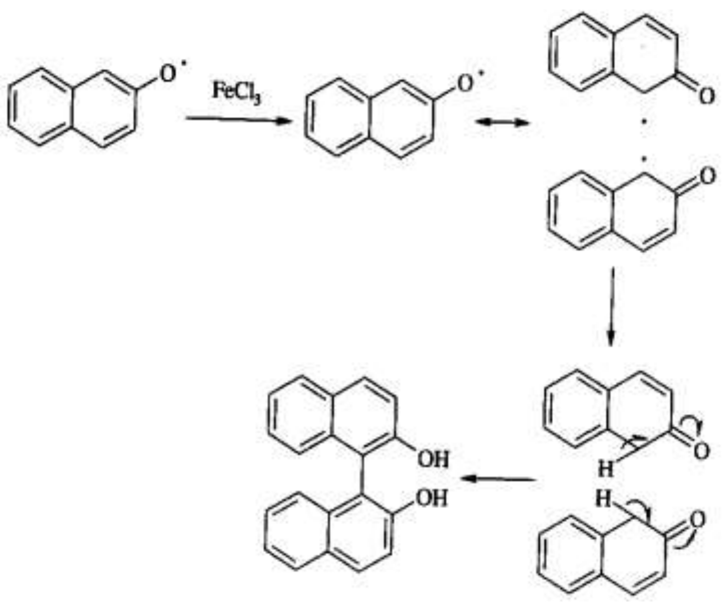
شمای ۴-۲۹

روش سبز یک روش مؤثر بوده و کاتالیزور آن به راحتی در دسترس است. واکنش با سایش ساده مواد، در دمای اتاق و بدون هیچ حلالی انجام می‌گیرد و خالص‌سازی محصولات واکنش در محیط آبی انجام می‌گیرد (شمای ۴-۳۰) [۱ و ۹۰].



شمای ۴-۳۰

مکانیسم واکنش به‌صورت زیر قابل توضیح است (شکل ۴-۶).



شکل ۴-۶

### ۴-۷-۳- پگیلاسیون[1] منادیول و پودوفیلوتوکسین

واکنش منادیول (۲-متیل نفتالن-۴،۱-دیول) با $POCl_3$ در حلال پیریدین مشتقات منادیول را تولید می‌کند (شمای ۴-۳۱) [۳۴۴].

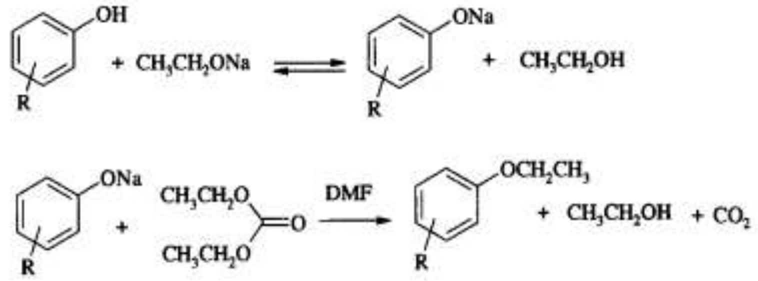
شمای ۴-۳۱

### ۴-۷-۴- واکنش فنول ها با دی اتیل کربنات

آریل اتیل استرها را می‌توان از فنل‌های آروماتیک و دی اتیل کربنات متناظر، از یک مسیر واکنشی راحت و سازگار با محیط زیست تهیه کرد (شمای ۴-۳۲) [۳۸۵-۳۸۶].

---

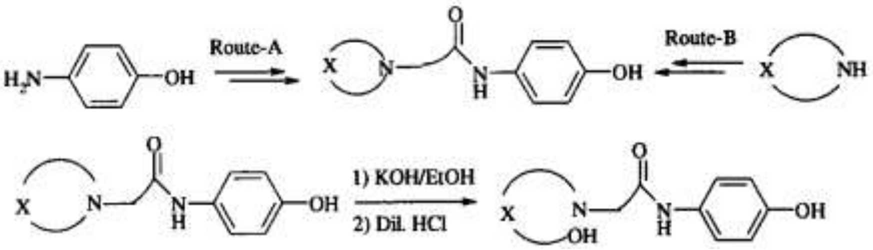
[1] - Pegylation



شمای ۴-۳۲

### ۴-۷-۵- رویکرد سبز در طراحی دارو

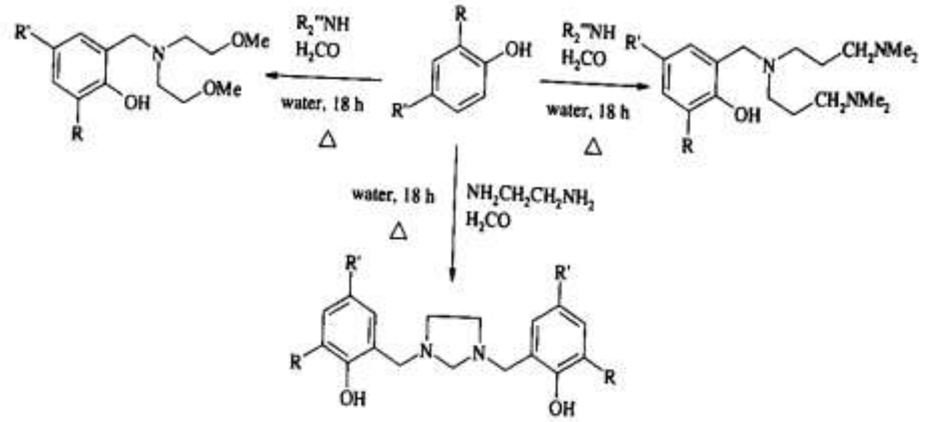
سنتز ترکیبات با قالبیت ضد احتقان و ضد تب خال، شامل مشتقات ۲-(۳،۱-دی اگزو-۳،۱-دی هیدرو ایزوایندول-۲-ایل)-*N*-(۴-هیدروکسی فنیل) استامید و مشتقات *N*-[(۴-هیدروکسی فنیل کابامویل)-متیل]فتالامیک اسید در یک شرایط سازگار با محیط‌زیست توسعه یافته‌اند (شمای ۴-۳۳) [۳۰-۳۹۱].



شمای ۴-۳۳

### ۴-۷-۶- واکنش فنول ها با فرمالدهید و آمین‌ها

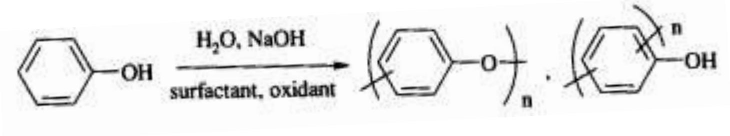
لیگندهای چهار دندانه آمین-فنول از واکنش فرمالدهید، فنول‌های ۴،۲-دو استخلافی و آمین‌ها در حلال سبز آب قابل تهیه هستند (شمای ۴-۳۴) [۴۱۳].



شمای ۴-۳۴

### ۴-۷-۷- واکنش فنول ها با اکسیدکننده‌ها

همزدن فنول با اکسیدکننده در آب، پلی فنول‌های انحلال‌پذیر را تولید می‌کند (شمای ۴-۳۵) [۴۲۶].



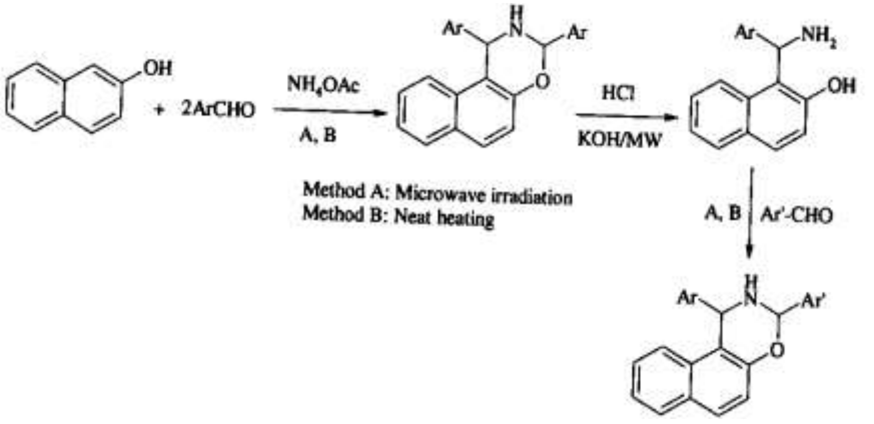
شمای ۴-۳۵

### ۴-۷-۸- واکنش یک-ظرفی/ چند جزئی

تراکم ۲-نفتول و آلدهیدهای آروماتیک با باز بتی۱، در مجاورت استات آمونیوم، در شرایط واکنش بدون-حلال، تحت حرارت ملایم در ۶۰ درجه سانتی‌گراد و تابش ریز موج ۱،۳-اگزازین را تولید می‌کند (شمای ۴-۳۶) [۴۶۶-۴۶۷].

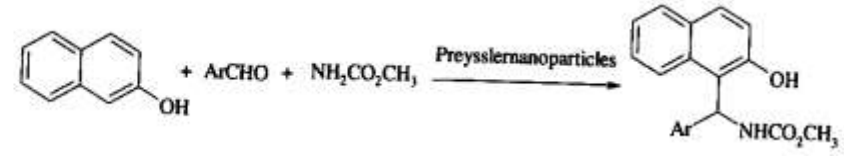
---

1 - Betti base



شمای ۴-۳۶

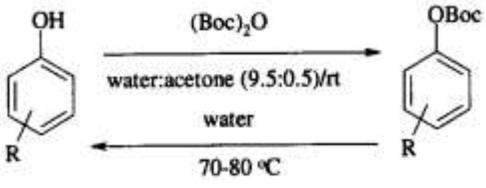
نفتول‌هـای کـاربـامـاتوآلکیل را می‌توان از تراکم یک-ظرفی بتا-نفتول، آریل آلدهیدها و متیل کاربامات در مجاورت نانو ذره پریسلر[1] در بستر سیلیکا، به‌عنوان یک کاتالیزور ناهمگن، تحت شرایط بدون-حلال تهیه کرد (شمای ۴-۳۷) [۵۱۶].



شمای ۴-۳۷

### ۴-۷-۹- حفاظت/حفاظت زدایی O-Boc از ساختارهای فنولی مختلف

حفاظت/حفاظت زدایی O-Boc از گســتره وسیعی از مشتقات فنول تحت شرایط بدون-کاتالیزور و از یک مسیر سبز، کارآمد و شیمی گزین قابل انجام است (شمای ۴-۳۸) [۴۶۸].



شمای ۴-۳۸

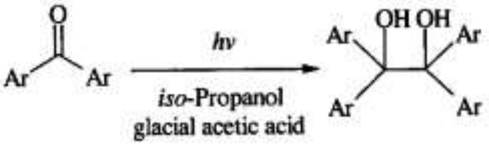
---

1 - Preyssler

## ۴-۸- واکنش‌های کتون‌های آروماتیک

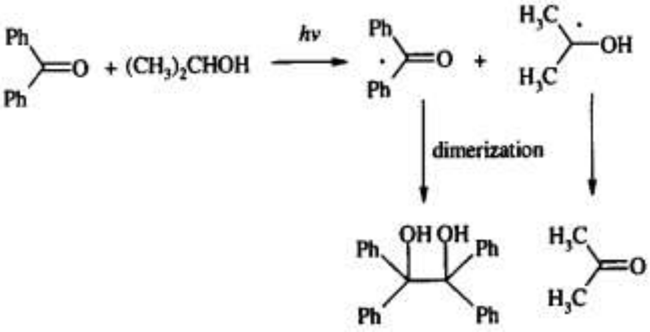
### ۴-۸-۱- واکنش فتوشیمیایی سبز

بنزوپیناکول را می‌توان از بنزوفنون در مجاورت نور خورشید (فتوشیمیایی) با استفاده از معرف احیاکننده ایزوپروپانول و اسید استیک تهیه کرد. این روش بی‌خطر بوده و شامل یک منبع طبیعی و تجدیدپذیر برای به‌دست آوردن انرژی پاک و اقتصادی است (شمای ۴-۳۹) [۱ و ۸۷].



شمای ۴-۳۹

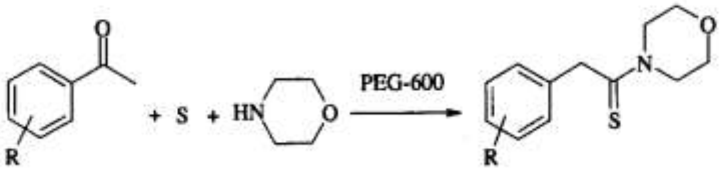
مکانیسم واکنش در زیر آمده است (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷

### ۴-۸-۲- واکنش یک-ظرفی/چند جزئی

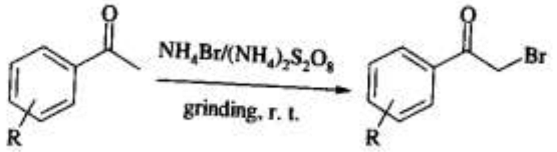
واکنش‌های تراکم یک-ظرفی و چند جزئی آریل آلکیل کتون‌ها، سولفور و مورفولین در حلال پلی‌اتیلن گلیکول-۶۰۰ تیوموفولیدهای متناظر را تولید می‌کند (شمای ۴-۴۰) [۳۸۱].



شمای ۴-۴۰

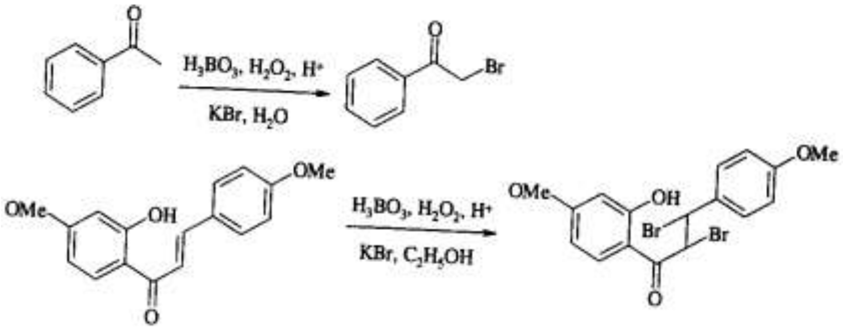
### ۴-۸-۳- بروم دار کردن کتون‌ها

سـایش کتون‌ها با برومید آمونیوم و پرسولفات آمونیوم در آب، α-برومو کتون‌ها را می‌دهد (شمای ۴-۴۱) [۴۵۲].



شمای ۴-۴۱

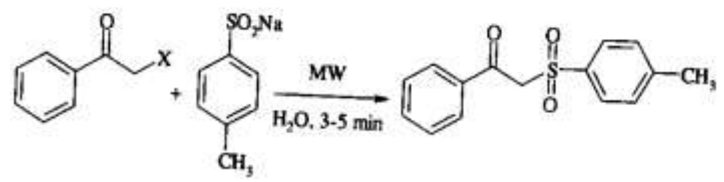
بروم دار کردن ناحیه گزین ترکیبات آروماتیک را می‌توان از یک روش سازگار با محیط‌زیست و عالی با استفاده از اسید بوریک به‌عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت، KBr به‌عنوان منبع برومید و در مجاورت اکسیدکننده پروکسید هیدروژن انجام داد (شمای ۴-۴۲) [۵۰۱].



شمای ۴-۴۲

### ۴-۸-۴- واکنش آلفا-هالوکتون‌ها با سدیم الکیل/آریل سولفینات‌ها

واکنش آلفا-هالوکتون‌ها با سدیم الکیل/آریل سولفینات‌ها در محیط آبی و تحت تابش ریز موج، بتا-کتوسولفون‌های متناظر را تولید می‌کند (شمای ۴-۴۳) [۵۰۶].

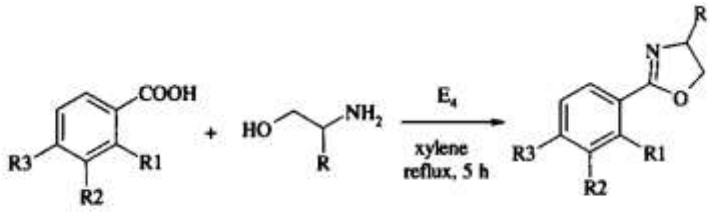


شمای ۴-۴۳

## ۴-۹- واکنش‌های کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک

### ۴-۹-۱- واکنش کربوکسیلیک اسیدها با ترکیبات دو عاملی

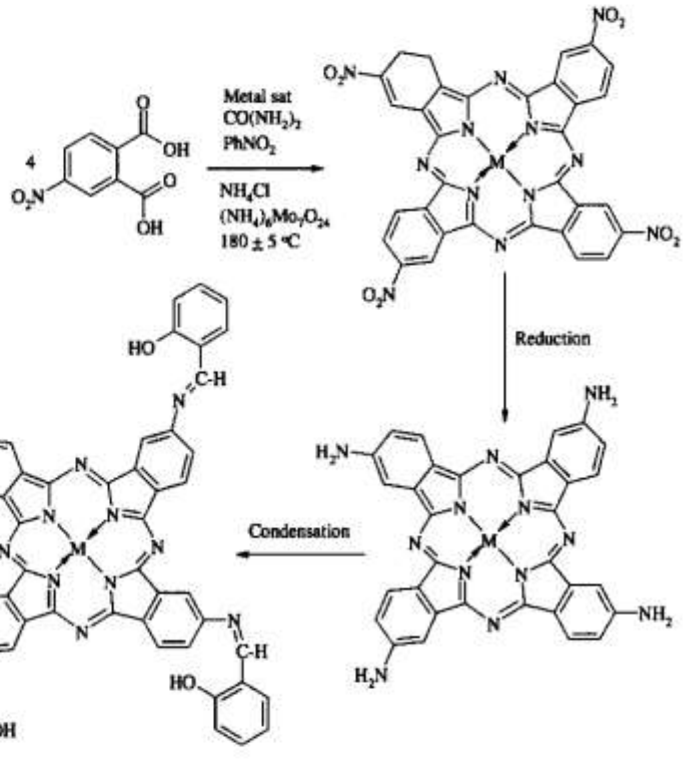
واکنش مشتقات اتانول آمین و کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک در مجاورت E4 (Ersorb-4) یک زئولیت نوع کلینوپتیلولیت با محتوای سیلیکونی بالا (سیلیکون/آلومینیوم نسبت ۱:۵) در زایلن جوشان، مشتقات اگزازولین را در یک مرحله و با بازده بالا تولید می‌کند (شمای ۴-۴۴) [۱۶۵-۱۶۷].



شمای ۴-۴۴

### ۴-۹-۲- تشکیل کمپلکس‌ها

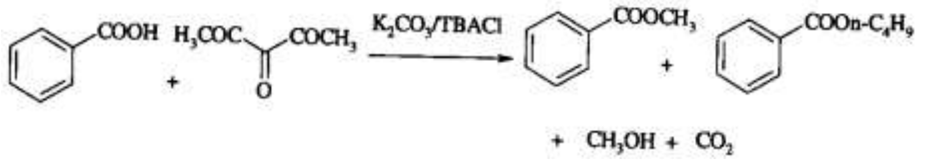
فتالوسیانین‌های ۲،۹،۱۶،۲۳- تتراهیدروکسی فنیل ایمینو (M-OHPhImPc) فلزی (II) شامل کبالت، مس، نیکل و روی را می‌توان از یک روش سبز و ملایم تهیه کرد. فعالیت بیولوژیکی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته است (شمای ۴-۴۵) [۴۹۴].



شمای ۴-۴۵

### ۴-۹-۳- متیل استر دار کردن[1] کربوکسیلیک اسیدها

استردار کردن کربوکسیلیک اسیدها با دی متیل کربنات به وسیله کربنات پتاسیم ترکیب‌شده با کاتالیزور انتقال فاز تترابوتیل آمونیوم کلرید انجام می‌گیرد و متیل استرها را تولید می‌کند (شمای ۴-۴۶) [۴۹۵].



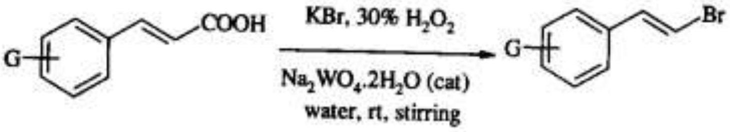
شمای ۴-۴۶

---

[1] - Esterification

### ۴-۹-۴- برم دار کردن[1] اسید سینامیک

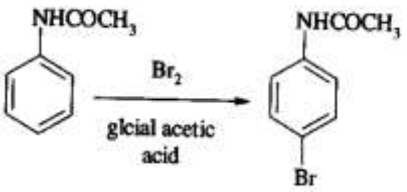
واکنش برومو کربوکسیل زدایی[2] اسید سینامیک‌های دارای استخلاف با بروميد پتاسیم، در مجاورت اکسیدکننده پراکسید هیدروژن، کاتالیزور تنگستات سدیم و حلال آب بتا-آریل وینیل برومیدها را تولید می‌کند (شمای ۴-۴۷) [۵۰۸].



شمای ۴-۴۷

### ۴-۱۰- واکنش جانشینی الکترون‌دوستی آروماتیک

در روش غیرسبز برم دار کردن را می‌توان با استفاده از برم مایع انجام داد (شمای ۴-۴۸) [۱و ۸۶].



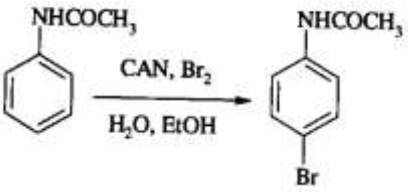
شمای ۴-۴۸

اما در روش سبز، استانیلید با برومید پتاسیم در مجاورت سریک آمونیوم نیترات در اتانل و آب (۱:۱) واکنش می‌دهد. در روش سبز از کاربرد برم مولکولی خورنده اجتناب می‌شود و با یک معرف بروم دار کننده جدید جایگزین می‌شود، بروم دار کردن در یک محیط آبی انجام می‌گیرد، حلال‌های کلردار شده اجتناب می‌شوند، حلال اسید استیک بکار نمی‌رود و واکنش به‌طور قابل‌توجهی سریع انجام می‌گیرد (شمای ۴-۴۹) [۱و ۸۶].

---

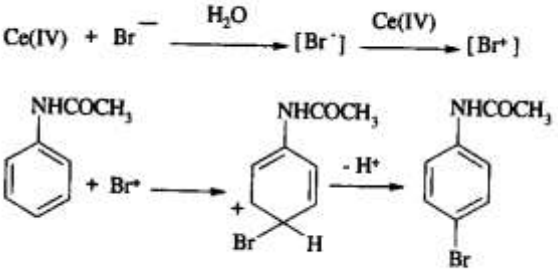
[1] - Bromination

[2] - Bromodecarboxylation



شمای ۴-۴۹

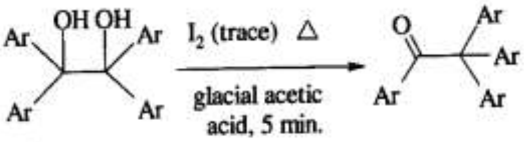
مکانیسم واکنش در زیر نشان داده می‌شود (شکل ۴-۸).



شکل ۴-۸

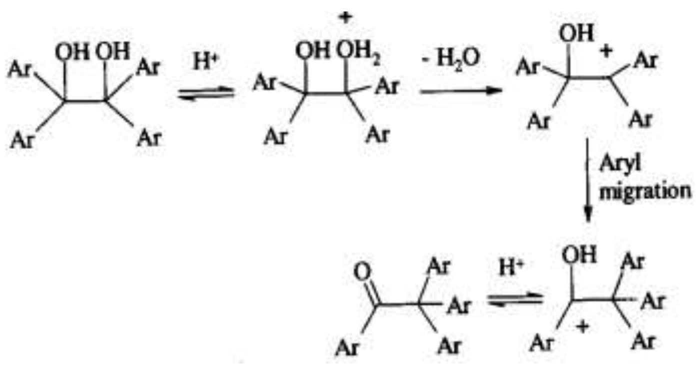
## ۴-۱۱- واکنش نوآرایی پیناکول پیناکولون

بنزوپیناکول با حرارت و تحت رفلاکس با اسید استیک گلاسیال دارای مقدار جزئی از ید محلول، به بنزوپیناکولون تبدیل می‌شود. این واکنش به‌عنوان نوآرایی پیناکول پیناکولون شناخته می‌شود (شمای ۴-۵۰) [۱و ۸۸].



شمای ۴-۵۰

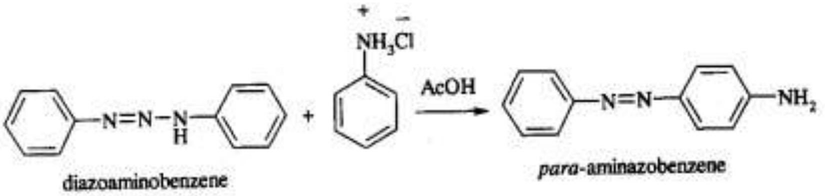
مکانیسم در زیر آمده است (شکل ۴-۹).



شکل ۴-۹

### ۴-۱۲- واکنش نوآرایی (نوآرایی دی آزوآمینوبنزن به پارا-آمینوآزوبنزن)

در روش غیر سبز از اسید استیک استفاده می‌شود (شمای ۴-۵۱) [۱و ۸۹].

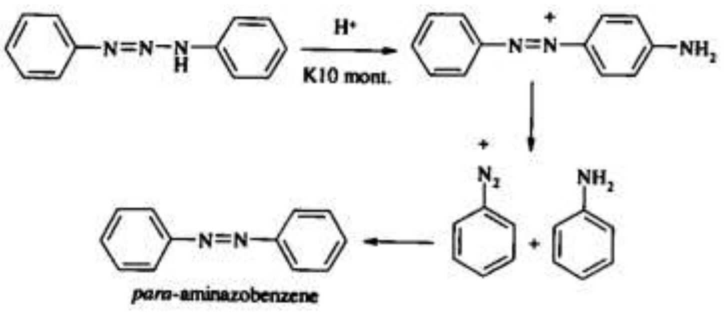


شمای ۴-۵۱

همچنین این واکنش را می‌توان در یک روش سبز، با استفاده از خاک رس مونت موریلونیت K10 انجام داد (شمای ۴-۵۲) [۱و ۸۹].

شمای ۴-۵۲

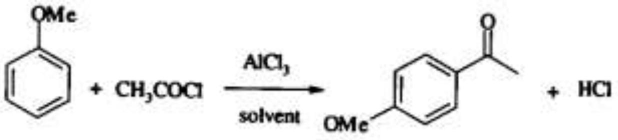
در روش سبز شرایط سازگار با محیط زیست است، مسیر واکنش ساده است و به مقادیر اضافی آنیلین و اسید استیک نیازی نیست (شکل ۴-۱۰) [۱و ۸۹].



شکل ۴-۱۰

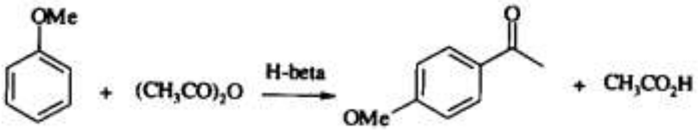
### ۴-۱۳- آسیل دار شدن فریدل-کرافتس کاتالیز شده با زئولیت

روش مرسوم شامل؛ استفاده از حلال، هیدرولیز شدن محصول، بازده ۸۵-۹۵ درصد، ۴/۵ کیلوگرم پساب و عملیات دوازده مرحله ای است (شمای ۴-۵۳) [۱۰۷].



شمای ۴-۵۳

روش سبز شامل؛ استفاده از کاتالیزور اچ-بتا[1]، بدون حلال، بدون آب، بازده بالای ۹۵ درصد، ۰/۰۳۵ کیلوگرم پساب و عملیات سه مرحله ای است (شمای ۴-۵۴).[۱۰۷]



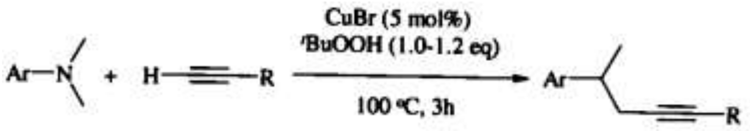
شمای ۴-۵۴

---

[1] - H-beta

## ۴-۱۴- آلکینیل‌دار کردن آمین‌ها با کاتالیزور مس

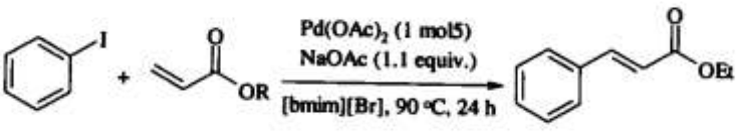
واکنش *N،N*-دی متیل آنیلین با فنیل استیلن در مجاورت کاتالیزور برومید مس و TBHP (ترشیو-بوتیل هیدروپروکسید) در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت، *N*-متیل-*N*-(۳-فنیل پروپ-۲-اینیل) بنزن آمین تولید می‌کند (شمای ۴-۵۵) [۱۰۹].



شمای ۴-۵۵

## ۴-۱۵- آریل دار کردن الفین‌ها با آریل هالیدها در مجاورت کاتالیزور پالادیم

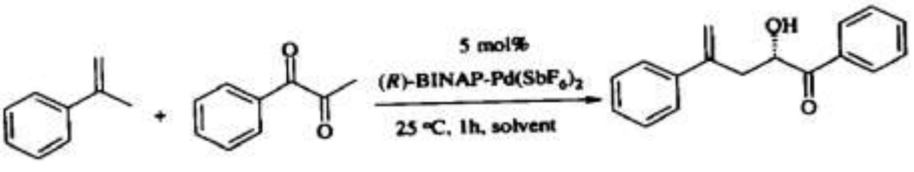
برهمکنش ترکیب [Bmim][Br][1] با استات پالادیم، مسئول واکنش هک[2] بین آریل هالیدها و الفین‌ها با کارایی بالا است (شمای ۴-۵۶) [۱۱۱-۱۱۴].



شمای ۴-۵۶

## ۴-۱۶- واکنش‌های انانتیوگزین کربونیلن کاتالیز شده با {[(R)-BINAP]Pd}(SbF6)2

کاتالیزور کایرال پالادیم BINAP-(II) می‌تواند در واکنش فنیل گلی اگزال‌ها با متیل استایرن استفاده شده و محصولات کربونیلن نامتقارن تولید کند (شمای ۴-۵۷) [۱۶۱-۱۶۴].



شمای ۴-۵۷

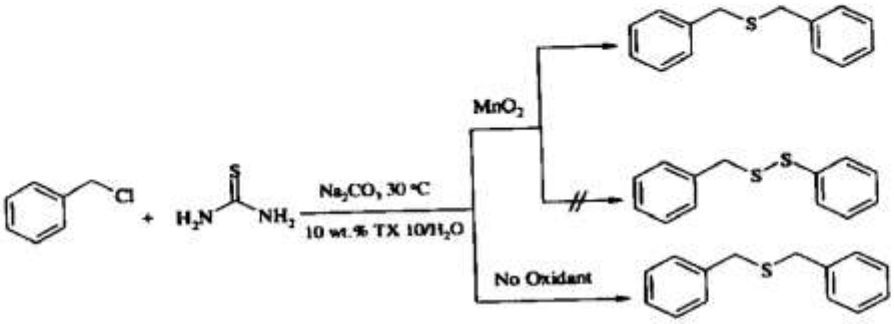
---

[1] - 1-Butyl-3-methylimidazolium bromide

[2] - Heck reaction

## ۴-۱۷- واکنش بنزیل کلرید با تیو اوره

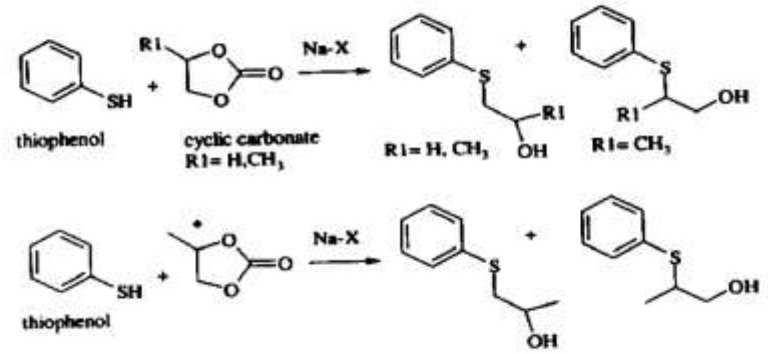
تیو اترهای متقارن را می‌توان از آکیل یا آریل هالیدها و تیو اوره در میسل آبی تریتون X10[1] تحت شرایط قلیایی تهیه کرد (شمای ۴-۵۸) [۳۲۴].



شمای ۴-۵۸

## ۴-۱۸- واکنش‌های تیو فنول

بتا-هیدروکسی سولفیدها را می‌توان در یک مسیر یک-ظرفی از تیو فنول و کربنات‌های حلقوی در مجاورت زئولیت های با منافذ بزرگ تهیه کرد (شمای ۴-۵۹) [۳۵۲-۳۵۷].



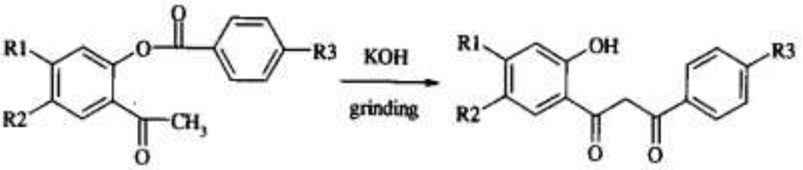
شمای ۴-۵۹

---

[1] 1 - Triton X 10

## ۴-۱۹- نوآرایی بیکر-ونکاتارامان[1] در فاز جامد

فلاون‌های موجود در طبیعت، ۲-استیریل کرومون‌ها و مشتقات بنزوفورانون را می توان از نوآرایی بیکر-ونکاتارامان ۲-آریل اکسی استوفنون ها و ۲- سینامویل اکسی استوفنون‌ها به ۲- هیدروکسی دی بنزوئیل متان‌ها و ۲-هیدروکسی بنزوئیل سینامویل متان‌ها که مرحله کلیدی در سنتز این ترکیبات است، به‌دست آورد (شمای ۴-۶۰) [۳۸۸-۳۸۹].

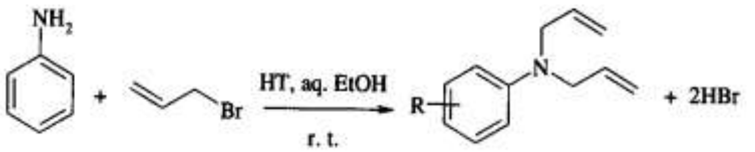


شمای ۴-۶۰

## ۴-۲۰- واکنش‌های آمین‌های آروماتیک

### ۴-۲۰-۱- واکنش‌های آمین‌های آروماتیک با آلیل بروميد

واکنش ها با دو اکی والان آلیل بروميد در اتانل آبی و در مجاورت منیزیوم-آلومینیوم در دمای اتاق $N$،$N$-دی آلیل آنیلین‌ها را تولید می‌کند (شمای ۴-۶۱) [۴۲۰].



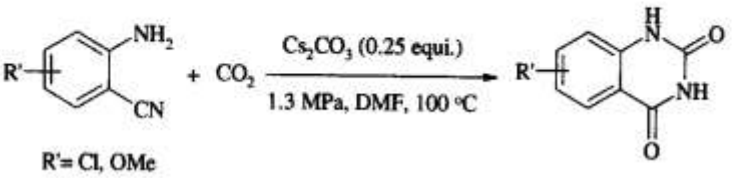
شمای ۴-۶۱

### ۴-۲۰-۲- واکنش ۲- آمینوبنزونیتریل‌ها با دی‌اکسید کربن

مشتقات کینازولین-۲،۴($H$۱،$H$۳)-دیون را می‌توان از واکنش ۲-آمینوبنزونیتریل‌ها با دی‌اکسید کربن و با استفاده از مقادیر کاتالیزوری از کربنات سزیم تهیه کرد (شمای ۴-۶۲) [۴۶۰].

---

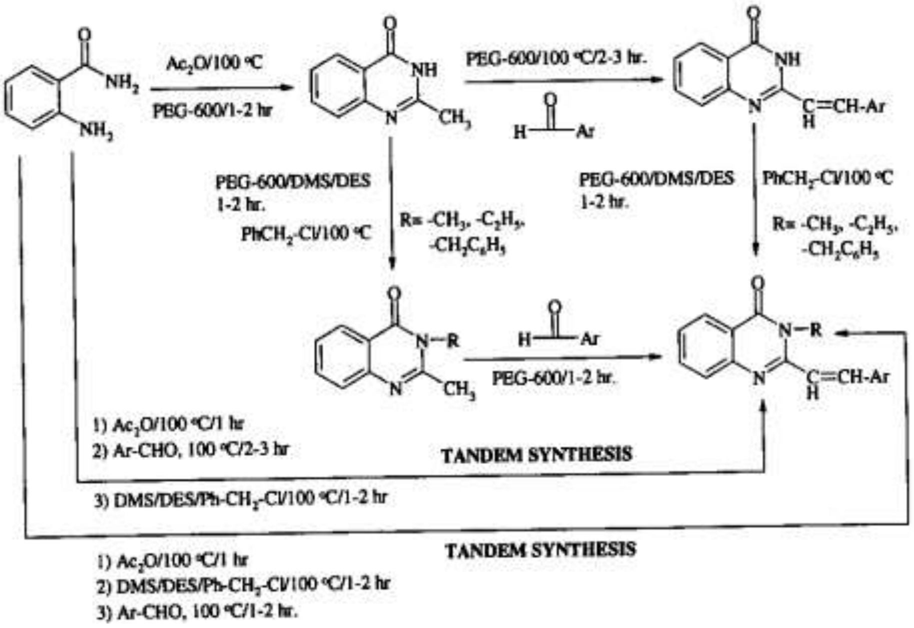
[1] - Baker-Venkataraman



شمای ۴-۶۲

## ۴-۲۱- واکنش چند-مرحله‌ای آنترانیل آمید

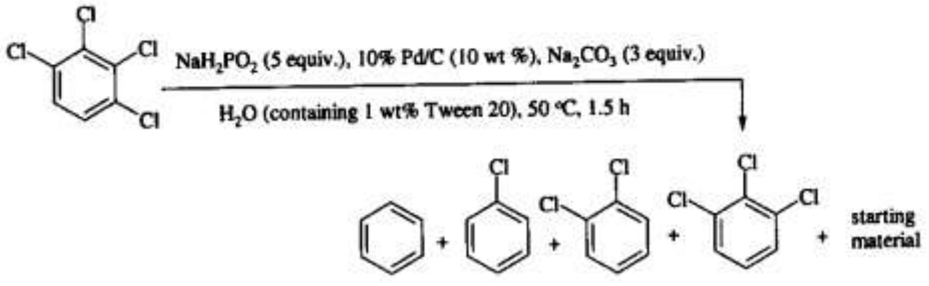
ترکیبات *N*-جایگزین شده-استیریل کینازولین-۴-اون را می‌توان از آنترانیل آمید از طریق واکنش چند مرحله‌ای تحت شرایط سازگار با محیط‌زیست تهیه کرد (شمای ۴-۶۳) [۴۶۱].



شمای ۴-۶۳

## ۴-۲۲- هیدروژن دار شدن انتقالی مواد آلی با کاتالیزور پالادیوم

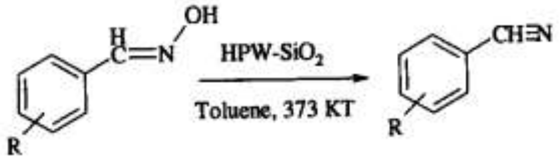
هیدروژن دار شدن هالیدهای آلی مانند پلی کلرو آرن‌ها، آلکن‌ها، آلکین‌ها، ترکیبات نیترو، آلدهیدهای آروماتیک و مشتقات *O*-بنزیل و *N*-بنزیل با کمک هیدروژن‌دار کردن انتقالی کاتالیز شده با پالادیوم، در آب دارای سورفکتانت غیریونی و در مجاورت هیپوفسفیت سدیم به عنوان منبع هیدروژن، محصولات کاهشی متناظر را تولید می‌کند (شمای ۴-۶۴) [۴۷۶].



شمای ۴-۶۴

## ۴-۲۳- آبگیری آلدوکسیم‌ها به نیتریل‌ها و الکل‌ها به آلکن‌ها

آب‌زدایی بنزآلدهید اکسیم به بنزونیتریل در مجاورت کاتالیزور هتروپلی‌اسید حفاظت‌شده با سیلیس انجام می‌گیرد (شمای ۴-۶۵) [۵۰۳].

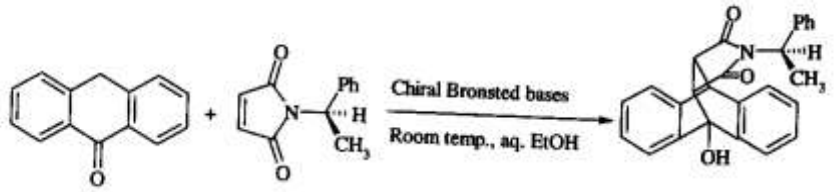


$R = CH_3, OCH_3, Cl, Br, OH$

شمای ۴-۶۵

## ۴-۲۴- واکنش دیلز-آلدر[1] در اتانل آبی

در یک مسیر سبز، بین آنترون و (R)-(+)-*N*-α-متیل بنزن مالیمید، در اتانل آبی و در مجاورت یک قلیای با مرکز نامتقارن[2] واکنش انجام می‌گیرد (شمای ۴-۶۶) [۵۰۵].



شمای ۴-۶۶

---

[1] - Diels-Alder reaction

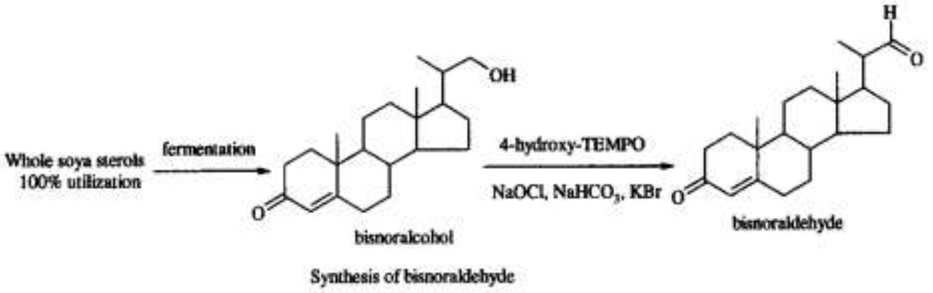
[2] - Chiral

# فصل پنجم

# متفرقه

## ۵-۱- سنتز بیس نورآلدهید

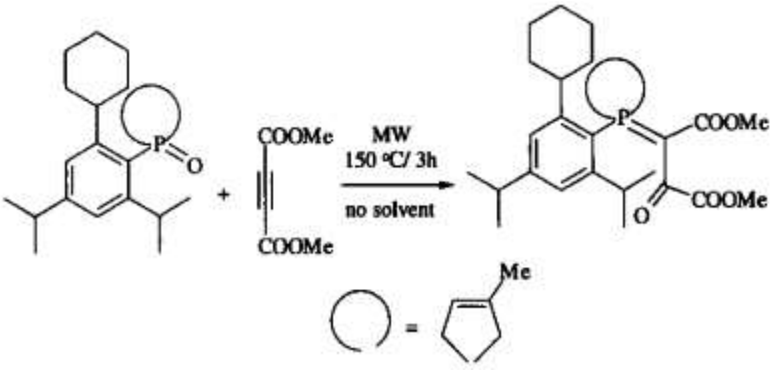
بیس نورآلدهید در یک مسیر سبز و به کمک کاتالیزور تهیه شده است (شمای ۵-۱) [۲].



شمای ۵-۱

## ۵-۲- واکنش‌های ویتیگ[1] معکوس

واکنش اکسیدهای ۶،۴،۲-تری ایزوپروپیل فنیل-۳-فسفولن با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) تحت شرایط ریز موج بتا-اگزوفسفوران ها را تولید می‌کند و واکنش ویتیگ معکوس نامیده می‌شود (شمای ۵-۲) [۱۱۶ و ۱۱۸].



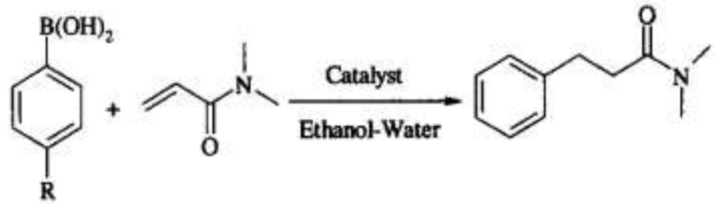
شمای ۵-۲

---

[1] 1 - Wittig

## ۵-۳- واکنش افزایش مزدوج ۴،۱ در محیط آبی

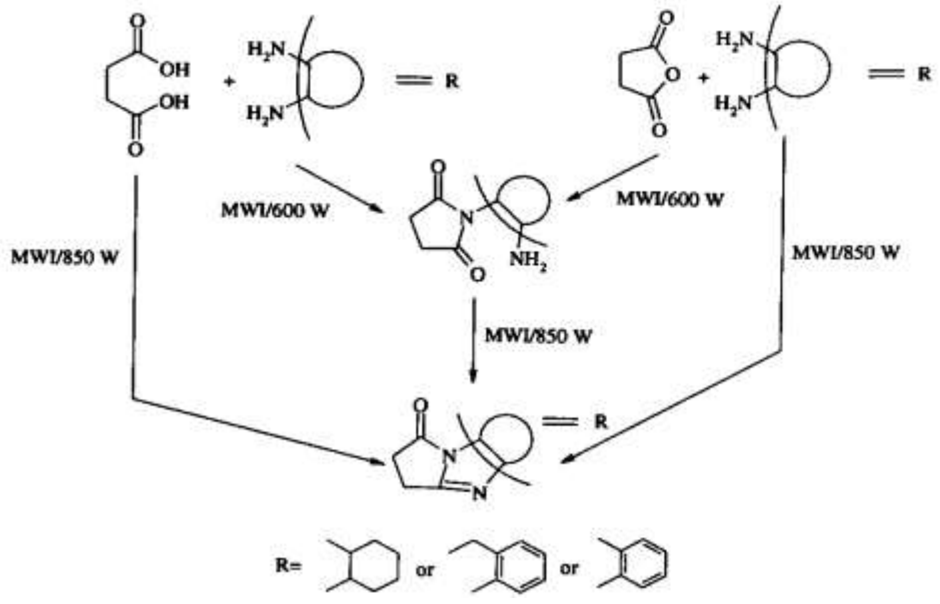
واکنش افزایشی فنیل‌بورونیک اسید و *N،N*-آکریلیک آمید در مجاورت کاتالیزور (Rh(I)-PMO-3D) و در حلال اتانل-آب آمیدهای آروماتیک متناظر را تولید می‌کند (شمای ۵-۳) [۲۸۴-۲۸۶].



شمای ۵-۳

## ۵-۴- واکنش دی کربوکسیلیک اسیدها با دی آمین‌ها

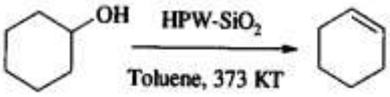
تراکم دی کربوکسیلیک اسیدها (اسید آلیفاتیک، هوموفتالیک اسید و اسید آروماتیک) با دی آمین‌ها (آلیفاتیک، آمینوبنزیل آمین و آمین‌های آروماتیک) تحت شرایط بدون-حلال ترکیبات سه حلقه‌ای و چهار حلقه‌ای را می‌دهد (شمای ۵-۴) [۴۷۵].



شمای ۵-۴

### ۵-۵- آبگیری الکل ها به آلکن‌ها

آبگیری الکل‌های نوع دوم به کمک کاتالیزور هتروپلی اسید (HPA) بر روی سیلیکاژل، الکن‌ها را تولید می‌کند (شمای ۵-۵) [۵۰۳].



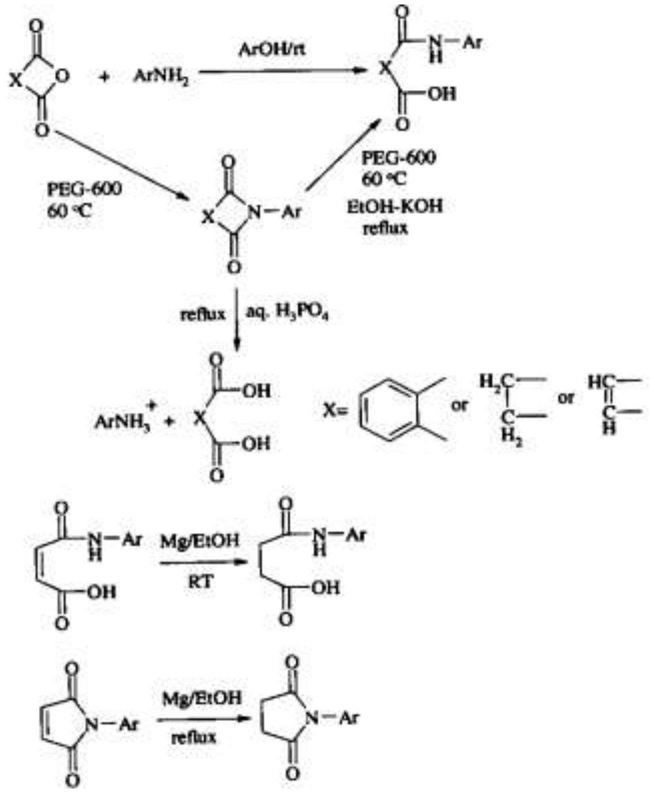
شمای ۵-۵

### ۵-۶- سنتز ایمیدهای N-جایگزین شده و احیای شیمی گزین[1] پیوند دوگانه کربن-کربن

فتالیک انیدرید برای یک سری از واکنش‌ها تحت شرایط سازگار با محیط‌زیست و ملایم مورد تحقیق قرار گرفته است (شمای ۵-۶) [۵۰۴].

---

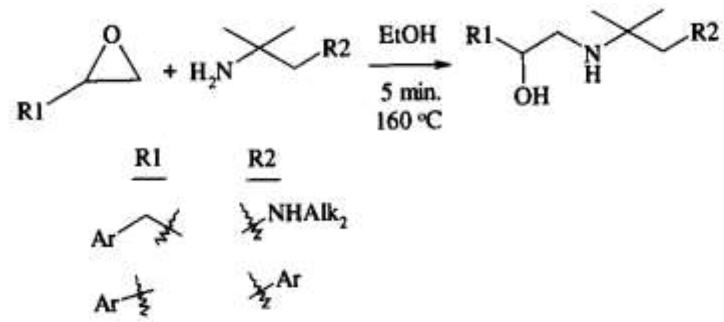
[1] - Chemo selective



شمای ۵-۶

## ۵-۷- موفقیت در باز کردن اپوکسید بدون-اسید لوییس

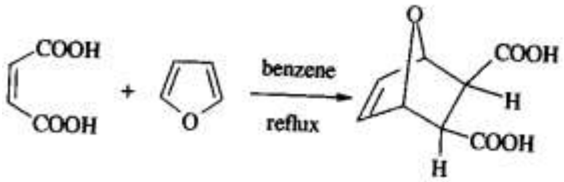
این واکنش در اتانل، در یک روش سبز، در ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت فقط ۵ دقیقه انجام می‌گیرد (شمای ۵-۷) [۲۶].



شمای ۵-۷

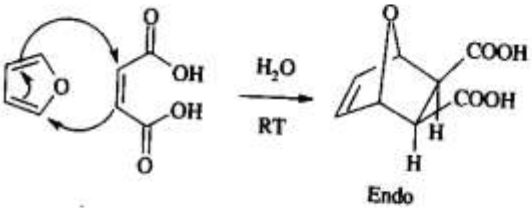
## ۵-۸- واکنش حلقه زایی[1] [۲+۴] (واکنش دیلز-آلدر بین فوران و اسید مالئیک)

روش مرسوم شامل استفاده از بنزن بود که یکی از حلال‌های خیلی سمی است (شمای ۵-۸) [۱و ۵۵-۵۶].



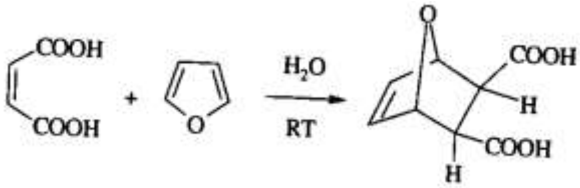
شمای ۵-۸

در روش ســـبز، واکنش در محیط آبی، بـدون بنزن، دمـای اتاق و ۱۰۰ درصـــد تبدیل انجام می‌گیرد (شمای ۵-۹) [۱و ۵۵-۵۶].



شمای ۵-۹

مکانیسم در زیر آمده است (شمای ۵-۱۰).



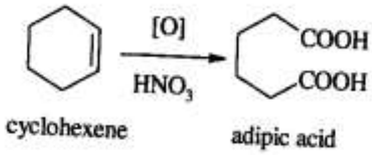
شمای ۵-۱۰

---

[1] -Cycloaddition

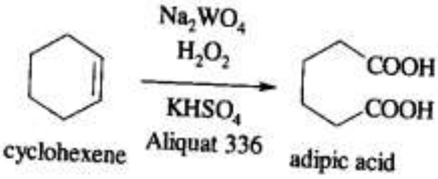
## ۵-۹- واکنش اکسایش سبز (سنتز آدیپیک اسید)

واکنش می‌تواند در مجاورت اسید نیتریک غلیظ و خورنده انجام بگیرد. این روش تنوع اکسیدهای نیتروژن را موجب می‌شود (شمای ۵-۱۱)[۱و ۹۱].



**شمای ۵-۱۱**

روش سبز جایگزین شامل سیکلوهگزن، سدیم تنگستات، بی سولفات پتاسیم، آلیکات ۳۳۶[۱] و پراکسید هیدروژن است (شمای ۵-۱۲) [۱و ۹۱].



**شمای ۵-۱۲**

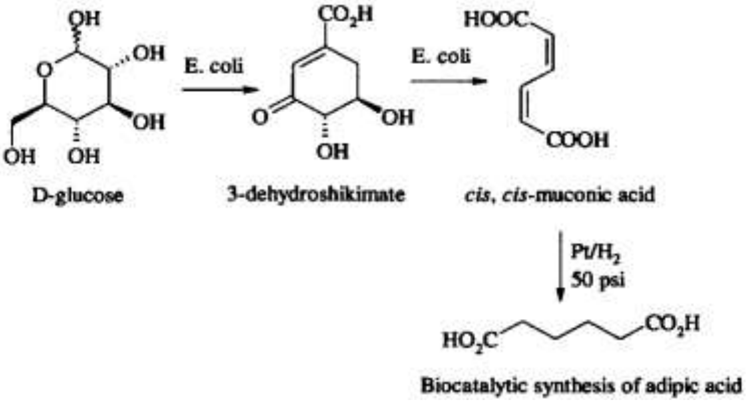
در روش سبز از اسید نیتریک استفاده نمی‌شود، از نظر اتمی مقرون به صرفه است، محصولات جانبی پسماند به حداقل می‌رسد، بازده بهتر است، معرف اکسیدکننده پراکسید هیدروژن بجای پرمنگنات پتاسیم یا اسید نیتریک به‌کار رفته و کاتالیزور انتقال فاز مورد استفاده قرار می‌گیرد[۱و ۹۱].

دراتس[۲] و فراست[۳] بیوکاتالیزور[۴] را در سنتزهای آلی مورد استفاده قرار دادند. معلوم شده است که در اثر استفاده از کلبسیلا پنومونیه[۵] مهندسی ژنتیک شده در یک کرنش غیر-سرطانی

---

[1] - Aliquat 336
[2] - Draths
[3] - Frost
[4] - Biocatalysis
[5] - Klebsiella pneumoniae

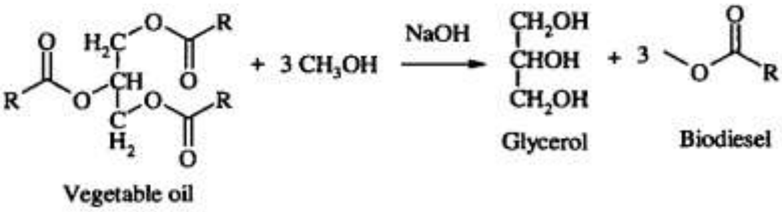
باکتری ای کولای[1]، ممکن اســت دی-گلوکز به ســیس، سیس-موکونیک اسید[2] تبدیل‌شده و سپس به آدیپیک اســید احیا شود. آدیپیک اسید به عنوان یک منومر در ساخت نایلون-۶،۶ مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش ســبز بجای روش غیر سبز استفاده می‌شود که در آن بنزن، درجه حرارت بالا و فشــار بالا وجود دارد و همچنین اکسید نیتروژن به‌عنوان محصول جانبی حذف می شود (شمای ۵-۱۳) [۲].



شمای ۵-۱۳

## ۵-۱۰- واکنش تبادل استری۳ (سنتز بیودیزل۴)

ســوخت‌های دیزلی را می‌توان از روغن‌های گیاهی با یک روش ســبز انجام داد. مکانیسم شامل یک واکنش تبادل اســتری است، فرایندی که در آن یک نوع استر به نوع دیگری از استر تبدیل می‌شود (شمای ۵-۱۴) [۱و ۹۴].

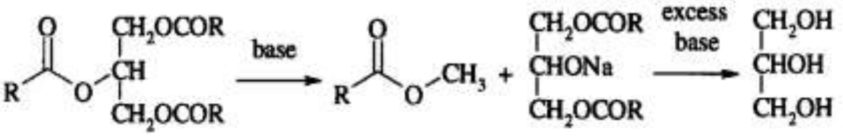


شمای ۵-۱۴

---

[1] - E.coli
[2] - Muconic acid
[3] - Transesterification
[4] - Biodiesel

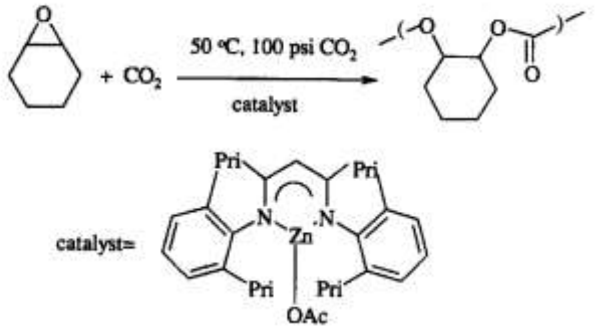
اعتقاد بر این است که مکانیسم واکنش طبق معادله زیر است (شمای ۵-۱۵).



شمای ۵-۱۵

## ۵-۱۱- همبسپار سازی[1] سیکلوهگزن اکسید و دی‌اکسید کربن

سنتز گروه خاصی از کربنات‌ها که به‌عنوان اتصال‌دهنده در مواد سرامیکی استفاده می‌شوند، به کمک کاتالیزورهای اصلاح شده توسعه‌یافته است. کاتالیزورهای روی در تهیه و همبسپار سازی سیکلوهگزن اکسید و دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرارگرفته‌اند (شمای ۵-۱۶) [۲].



شمای ۵-۱۶

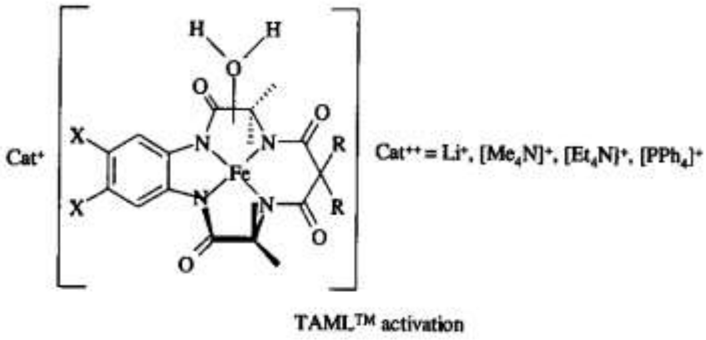
یکسری از کاتالیزورها توسط تری کولینز[2] و همکارانش طراحی شده‌اند که در فعال‌سازی اکسیدکننده طبیعی پراکسید هیدروژن بسیار استفاده شده‌اند[۹۹].

لیگند تترا آمیدو-ماکروسیکلیک یا TAML به‌عنوان فعال‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد و شامل عناصری است که معمولاً در فرایندهای زندگی یافت شده و فاقد گروه‌های عاملی سمی است (شکل ۵-۱) [۲].

---

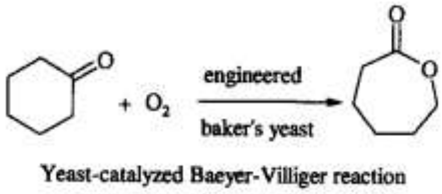
[1] - Copolymerization

[2] - Terry Collins



**شکل ۵-۱**

لاکتون‌ها را می‌توان از کتون‌ها طی واکنش بایر-ویلیگر[1] در یک روش غیر سبز و با استفاده از متا-کلروپروکسی بنزوئیک اسید (*m*CPBA) تهیه کرد. استوارت[2] مخمر نانوایی سالم را برای تبدیل سیکلوهگزانون به ε-کاپرولاکتون استفاده کرد. این واکنش سبز در مجاورت اکسیژن اتمسفری به‌عنوان اکسیدکننده انجام گرفت (شمای ۵-۱۷) [۲].

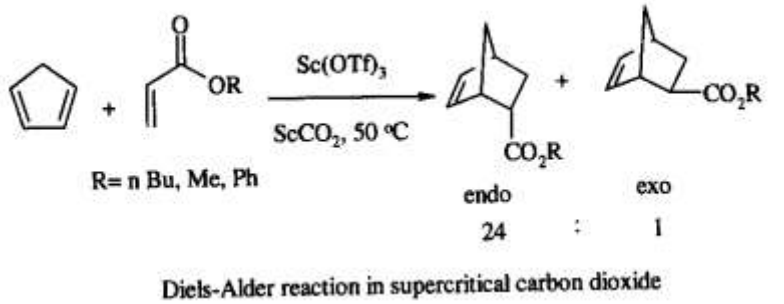


**شمای ۵-۱۷**

واکنش دیلز-آلدر بین n-بوتیل آکریلات و سیکلوپنتادین در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ($SC-CO_2$) توسط رینر[3] و همکارانش بررسی شد[۱۰۵]. در این واکنش اسکاندینیوم تریس (تری فلورومتان سولفونات) به‌عنوان کاتالیزور اسید لوییس استفاده شد که در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی قابل حل بوده و با تغییر فشار حلال، انتخابگری اندو: اگزو[4] تا ۱:۲۴ افزایش می‌یابد (شمای ۵-۱۸) [۲].

---

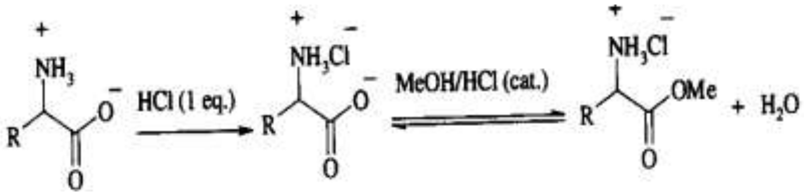
[1] Baeyer-Villiger
[2] Stewart
[3] Rayner
[4] Endo-exo



شمای ۵-۱۸

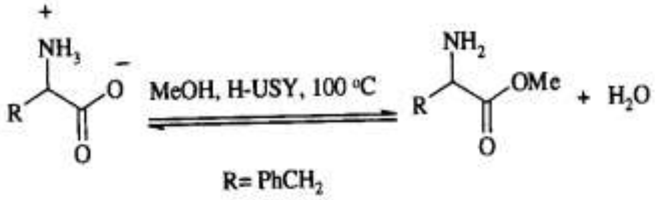
## ۵-۱۲- استردار شدن بدون نمک[1] آمینو اسیدها

در روش مرسوم، استری شدن آمینو اسیدها با اسیدکلریدریک و متانول انجام می‌گیرد (شمای ۵-۱۹) [۱۰۸].



شمای ۵-۱۹

در شیوه سبز، استردار شدن آمینواسیدها از طریق واکنش آمینواسید با متانول در مجاورت کاتالیزور نفتا کراکینگ[2] (H-USY) انجام می شود (شمای ۵-۲۰) [۱۰۸].



شمای ۵-۲۰

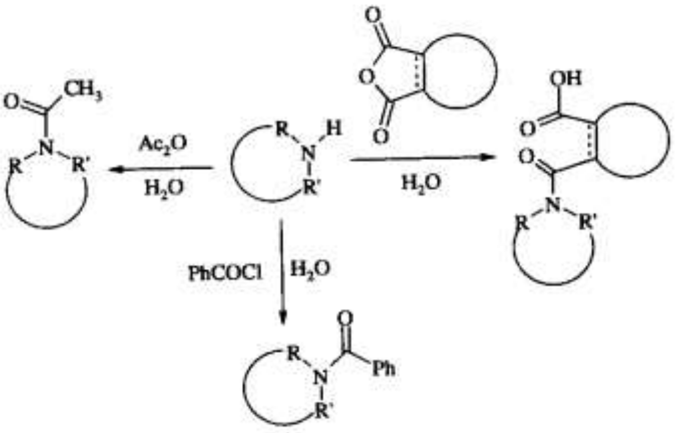
---

[1] Salt-free

[2] Naphtha cracking

## ۵-۱۳- آسیل دار کردن آمین‌ها در آب بدون کاتالیزور/ سورفکتانت

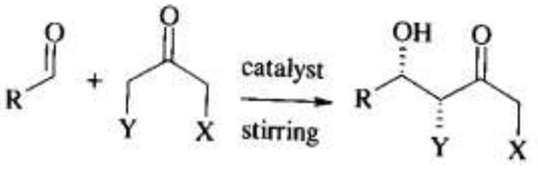
واکنش *N*-آسیل دار کردن آمین‌ها را می‌توان در شرایط سبز با استفاده از حلال آب، در روشی ارزان، ایمن، سازگار با محیط زیست و در غیاب هرگونه کاتالیزور اسید/باز در دمای اتاق انجام داد (شمای ۵-۲۱) [۱۴۶-۱۵۴].



شمای ۵-۲۱

## ۵-۱۴- واکنش‌های آلدول نامتقارن

واکنش‌های بین آلدهیدها و کتون‌ها تحت شرایط آبی به وسیله کاتالیزورهای آلی گسترش یافته است. کاتالیزورهای آلی بیشتر بر پایه (S)-آمینواسیدهای با منشأ طبیعی به‌ویژه (S)-پرولین‌ها هستند (شمای ۵-۲۲) [۱۷۵-۲۰۶].

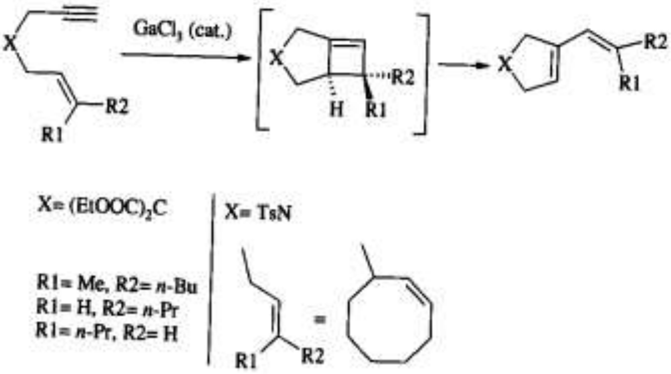


R= 4-NO$_2$C$_6$H$_4$ (1), Z-C$_6$H$_4$ (2), X=H
Y= H, TBSO, XY= (CH$_2$)$_3$, (CH$_2$)$_2$
Asymmetric aldol reaction between aldehydes and ketones catalyzed by amino acids and esterfied hydoxyamino acids as catalyzed

شمای ۵-۲۲

## ۵-۱۵- ایزومری شدن حلقوی[1] ۶،۱-این‌ها در مجاورت کاتالیزور $GaCl_3$

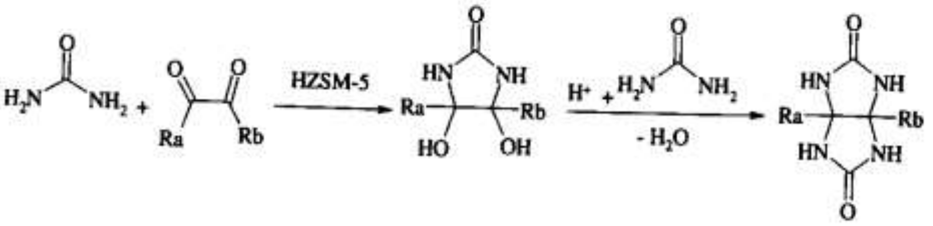
در واکنش بین ۶،۱-این‌ها و $GaCl_3$، حدواسط‌های سیکلوبوتن تولید می‌شوند که به وینیل سیکلوپنتن تبدیل می‌شوند (شمای ۵-۲۳) [۲۷۹-۲۸۳].



شمای ۵-۲۳

## ۵-۱۶- سنتز مشتقات گلیکول اوریل[2]

واکنش اوره با ترکیبات دی کربنیل در مجاورت زئولیت پروتونه شده در مقیاس نانو، زئولیت mobil-5 (HZSM-5)، ترکیبات تتراهیدرو ایمیدازو[۴،۵-*d*] ایمیدازول-۲،۵ (۱*H*،۳*H*) دیون یا (گلیکول اوریل) و مشتقات آن را تولید می‌کند (شمای ۵-۲۴) [۳۰۰-۳۱۱].



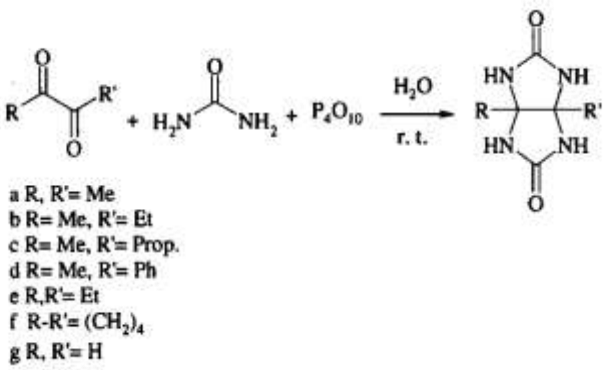
شمای ۵-۲۴

---

[1] - Cycloisomerization

[2] - Glycoluril

همچنین واکنش اوره با ترکیبات ۲،۱-دی کربونیل در مجاورت $P_4O_{10}$ و حلال آب در دمای اتاق یکسری از مشتقات گلیکول اوریل را به‌دست می‌دهد (شمای ۵-۲۵) [۳۱۴].



شمای ۵-۲۵

## ۵-۱۷- سنتز ایزوآمیل استات به روش سبز

تبادل استری ایزوآمیل الکل روی یک رزین تبادل-یونی[1] اسیدی با استفاده از گلیسرول تری استات به عنوان حلال سبز و دهنده آسیل، ایزوآمیل استات تولید می‌کند (شمای ۵-۲۶) [۳۲۵].

شمای ۵-۲۶

## ۵-۱۸- سنتز آمونیوم تری برومیدهای چهارتایی[2]

در یک روش سازگار با محیط زیست، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) آمونیوم برومیدهای چهارتایی را در شرایط بدون-حلال به تری برومیدهای متناظر اکسید می‌کند (شمای ۵-۲۷) [۳۷۹].

---

[1] - Ion-exchange

[2] - Quaternary

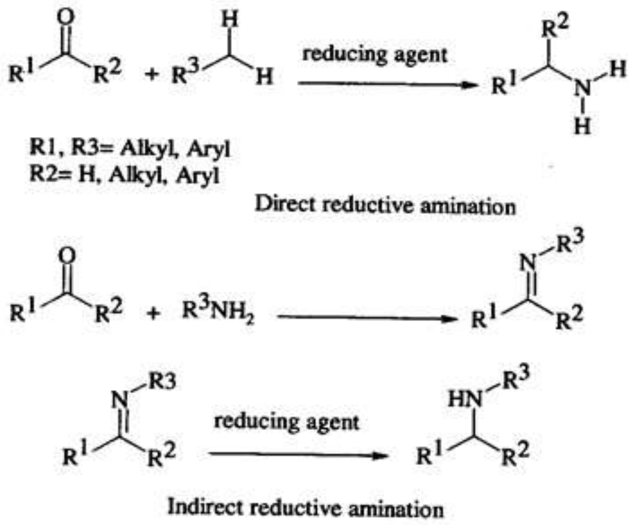
$$R_4NBr + 2\,KBr \xrightarrow[\text{Silica, Grinding}]{KMnO_4,\ H^+} R_4NBr_3$$

1. $R_4N^+ = Me_4N^+$
2. $= Et_4N^+$
3. $= n\text{-}Bu_4N^+$
4. $= \text{Benzyl-}Me_3N^+$
5. $= \text{Cetyl-}Me_3N^+$

شمای ۵-۲۷

## ۵-۱۹- آمین‌دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون‌ها

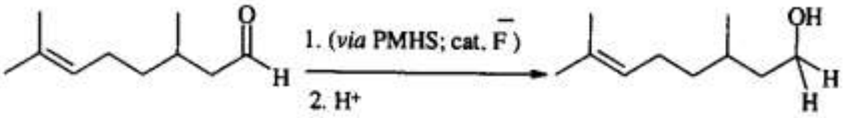
آمین دار کردن کاهشی مستقیم و غیرمستقیم آلدهیدها و کتون‌ها با سدیم بورهیدرات در حالت جامد و در مجاورت مقدار کاتالیزوری از اسید جامد بر پایه کربن مرطوب انجام می‌شود (شمای ۵-۲۸) [۳۸۲].



شمای ۵-۲۸

## ۵-۲۰- احیـای سـیترونـال[1] بـه سـیترونلول[2] در مجـاورت پلی (متیل هیدرو) سیلوکسان

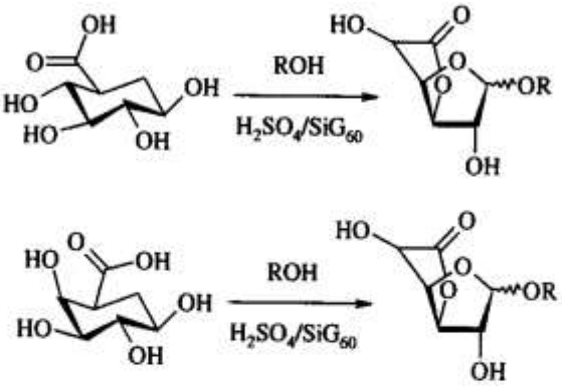
گروه عـاملی آلـدهیـدی سـیترونلـا به الکل نوع اول کاهش می‌یابد. معرف احیاکننده، پلی (متیل هیدرو) سـیلوکسـان (PMHS) با مقدار کاتالیزوری از فلورید فعال می شـود. این معرف احیاکننده پلیمری را می‌توان به عنوان معرف ایمن، سـبز، پایدار به هوا و جایگزین آب برای سدیم بورهیدرید معرفی کرد (شمای ۵-۲۹) [۳۹۴].



شمای ۵-۲۹

## ۵-۲۱- سنتز مشتقات اسید گلوکورونیک و گالاکترونیک

مشـتقات اسـید D-گلوکورونیک و D-گالاکترونیک به کمک ریز موج، در مجاورت کاتالیزور اسـید جامد، شـامل اسـیدسـولفوریک تثبیت شـده بر روی سـیلیس در کمتر از ۱۰ دقیقه در ۸۵ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آیند (شمای ۵-۳۰) [۳۹۵].



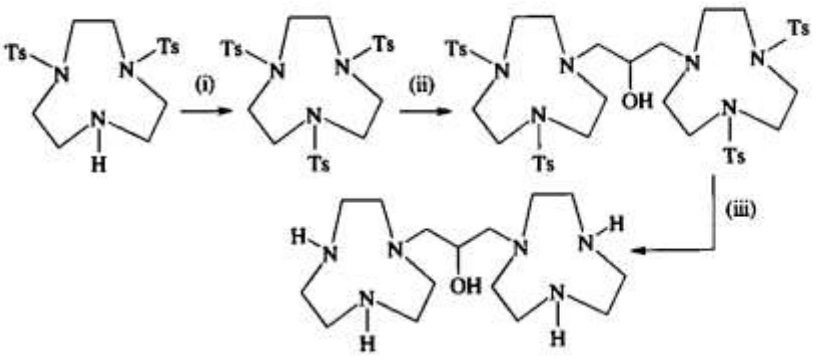
شمای ۵-۳۰

---

[1] Citronellal
[2] Citronellol

## ۵-۲۲- سنتز ۳،۱-بیس (۷،۴،۱-تری آزا سیکلونون-۱-ایل) هیدروکسی پروپان

۳،۱-بیس (۷،۴،۱-تری آزا سیکلونون-۱-ایل) هیدروکسی پروپان را می‌توان با یک روش سبز و کارآمد تهیه کرد (شمای ۵-۳۱) [۴۱۷].

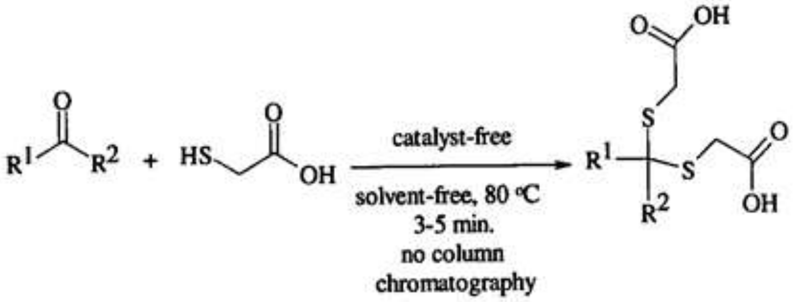


(1) HBr/HOAc followed by $TsCl_2$; (2)$BrCH_2CH(OH)CH_2Br$, $Et_3N$, $CH_3CN$, 72 hours, reflux; and (3) concentrated $H_2SO_4$, reflux 2 days 2% Na/Hg, MeOH, reflux 20 hours

شمای ۵-۳۱

## ۵-۲۳- سنتز مشتقات بیس تیوگلیکولیک اسید متقارن جدید

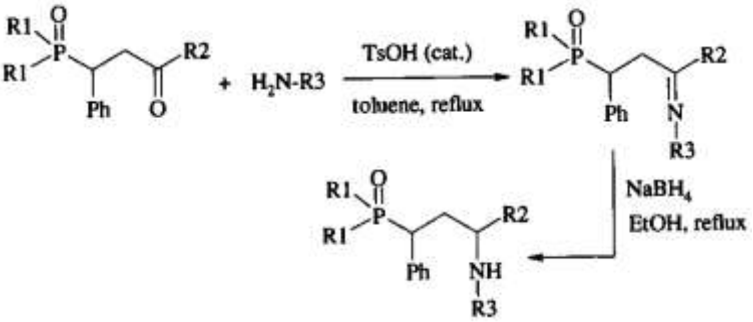
مشتقات بیس تیوگلیکولیک اسید متقارن را می‌توان از واکنش یک-ظرفی آلدهیدها یا کتون‌ها با تیوگلیکولیک اسید تحت شرایط بدون حلال و کاتالیزور تهیه کرد (شمای ۵-۳۲) [۴۲۲].



شمای ۵-۳۲

## ۵-۲۴- سنتز مشتقات گاما-آمینوفسفونات و فسفین اکسید جدید

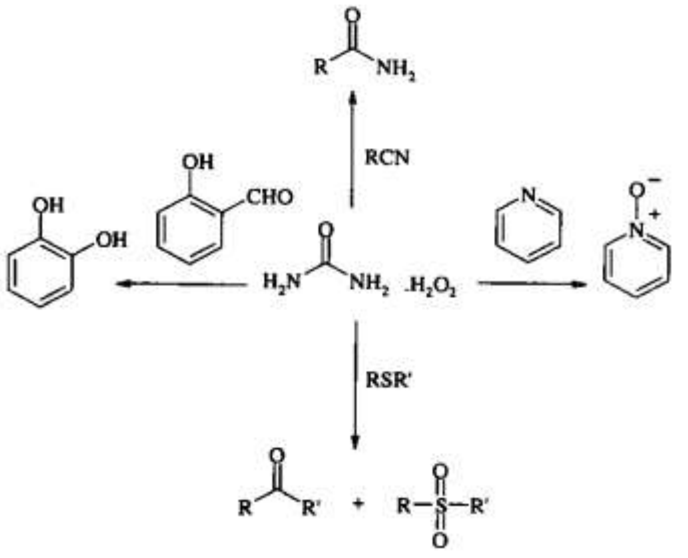
واکنش آمین‌های نوع اول با گاما-کتوفسفونات ها و فسفین اکسیدها در مجاورت کاتالیزور پارا-تولوئن سولفونیک اسید، حد واسط‌های ایمین را تولید می‌کند که در واکنش با $NaBH_4$ و رفلاکس در اتانل، فسفین اکسید می‌دهد (شمای ۵-۳۳) [۴۲۵].



شمای ۵-۳۳

## ۵-۲۵- اکسایش بدون حلال با استفاده از کمپلکس پراکسید هیدروژن اوره

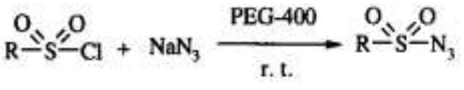
اکسایش آلدهیدها و کتون‌های هیدروکسیل دار (به فنول‌ها)، سولفیدها (به سولفوکسیدها و سولفون‌ها)، نیتریل‌ها (به آمیدها) و $N$-هتروسیکل‌ها (به $N$-اکسیدها) با کمپلکس پراکسید هیدروژن اوره انجام می گیرد (شمای ۵-۳۴) [۴۳۶].



شمای ۵-۳۴

## ۵-۲۶- سنتز سولفونیل آزیدها

واکنش جانشینی هسته دوستی سولفونیل کلریدها با سدیم آزید، در پلی اتیلن گلیکول-۴۰۰ و تحت شرایط ملایم سولفونیل آزیدها را تولید می‌کند (شمای ۵-۳۵) [۴۴۴].

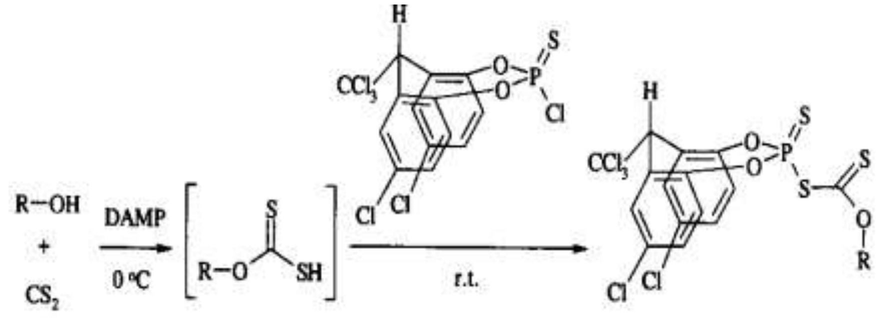


$$RSO_2Cl + NaN_3 \xrightarrow[\text{r. t.}]{\text{PEG-400}} RSO_2N_3$$

شمای ۵-۳۵

## ۵-۲۷- سنتز ۲،۱۰-دی کلرو-۱۲-تری کلرو متیل-۶-جایگزین شده زانتات-۱۲*H*-دی بنزو[d,g][ ۱،۳،۲]دی اگزا فسفوسین-۶-سولفیدهای جدید

واکنش الکل‌ها، دی سولفید کربن و ۲،۶،۱۰-تری کلرو متیل-۱۲*H*-دی بنزو[*d,g*][ ۱،۳،۲]دی اگزا فسفوسین-۶-سولفید در مجاورت دی متیل آمینو پیریدین (DMAP)، حلقه اکسیژن هتروسیکلی هشت-عضوی ۲،۱۰-دی کلرو -۱۲-تری کلرو متیل-۶-جایگزین شده زانتات-۱۲*H*-دی بنزو[*d,g*][۱،۳،۲]دی اگزا فسفوسین-۶-سولفیدها را تولید می‌کند (شمای ۵-۳۶) [۴۴۸].



شمای ۵-۳۶

## ۵-۲۸- آستیل دار کردن آمین‌ها و تیول‌ها

آستیل‌دار کردن آمین‌ها و تیول ها را می‌توان با استفاده از نانو ذرات نیکل به‌عنوان کاتالیزور، تحت شرایط محیط و در دمای اتاق انجام داد (شمای ۵-۳۷) [۴۴۹].

$$R{-}XH \xrightarrow[\text{Ni-np (10 mol\%; 20 nm; 25 oC; solvent)}]{\text{Acetic andhydride}} R{-}XCOCH_3$$

X= -S-; NH

شمای ۵-۳۷

## ۵-۲۹- واکنش هالیدها به آزیدهای آلی

واکنش جانشینی هسته دوستی هالیدها با $NaN_3$ تحت شرایط ملایم و در پلی اتیلن گلیکول-۴۰۰ آزیدهای آلی را تولید می‌کند (شمای ۵-۳۸) [۴۵۱].

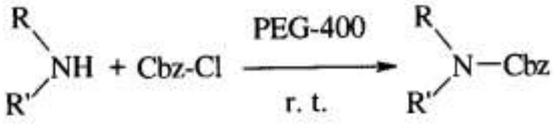
$$R{-}X \xrightarrow[\text{r. t. 30 min.-3 h}]{NaN_3\text{/PEG 400}} R{-}N_3$$

R= alkyl, cinnamyl, benzyl, benzoyl,
phenacyl, phthalimidyl, glycosyl, *et. al.*
X= I, Br, Cl

شمای ۵-۳۸

## ۵-۳۰- مسیر آسان برای محافظت N-کربوکسی بنزیل[1] آمین‌ها

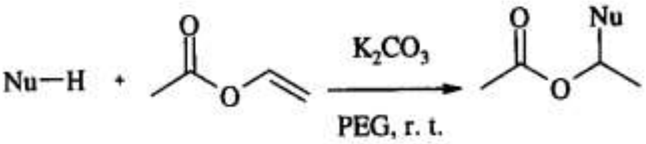
آمین‌های آروماتیک و آلیفاتیک متنوع را می‌توان با استفاده از Cbz-Cl در مجاورت پلی‌اتیلن گلیکول-۴۰۰ و در دمای اتاق محافظت کرد (شمای ۵-۳۹) [۴۵۴].



شمای ۵-۳۹

## ۵-۳۱- سنتز محصولات مارکونیکوف[2] با استفاده از کربنات پتاسیم در پلی‌اتیلن گلیکول

افزایش مارکونیکوف آزول ها به استات وینیل، با استفاده از کاتالیزور قلیایی ملایم و حلال قابل بازیافت پلی‌اتیلن گلیکول انجام‌پذیر است (شمای ۵-۴۰) [۴۷۲].



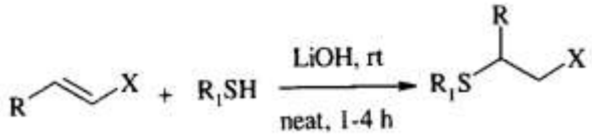
شمای ۵-۴۰

## ۵-۳۲- افزایش تیا مایکل[3]

افزایش تیول‌ها به ترکیبات کربنیلی غیراشباع-الفا، بتا[4] تحت شرایط بدون-حلال، در مجاورت مقدار کاتالیزوری از هیدروکسید لیتیم و در دمای اتاق انجام می‌گیرد (شمای ۵-۴۱) [۴۹۱].

---

[1] N-Cbz
[2] Markovnikov
[3] Thia-Michael addition
[4] α,β-unsaturated

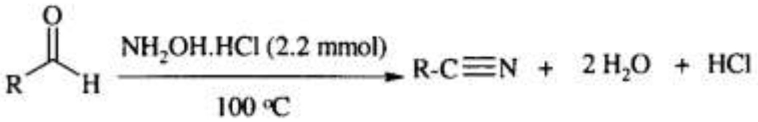


X= CN, COOMe, COR, $NO_2$

شمای ۵-۴۱

## ۵-۳۳- تبدیل آلدهیدها به نیتریل‌ها

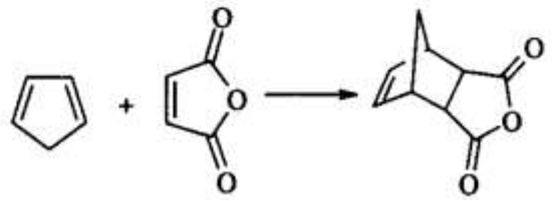
در یک مسیر یک-ظرفی آلدئیدهای آلیفاتیک و آروماتیک در اثر حرارت با هیدروکسیل-آمین هیدروکلرید در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط واکنش بدون-حلال نیتریل‌ها را تولید می‌کنند (شمای ۵-۴۲) [۴۹۳].



شمای ۵-۴۲

## ۵-۳۴- واکنش‌های دیلز-آلدر در مجاورت مقدار جزئی آب

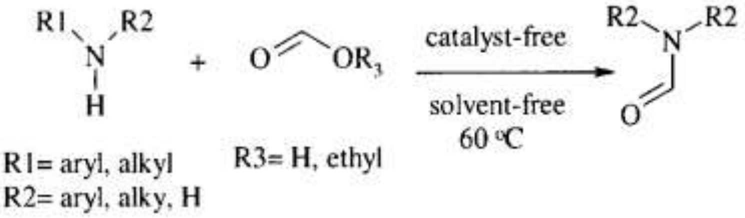
معلوم شده است که افزایش مقدار جزئی آب به واکنش‌دهنده تمیز در واکنش‌های دیلز-آلدر، سرعت واکنش را افزایش داده و محصول با درجه خلوص بالاتر به‌دست می‌آید (شمای ۵-۴۳) [۵۰۰].



شمای ۵-۴۳

## ۵-۳۵- *N*-فرمیل دار کردن[1] آمین‌های آروماتیک و آلیفاتیک

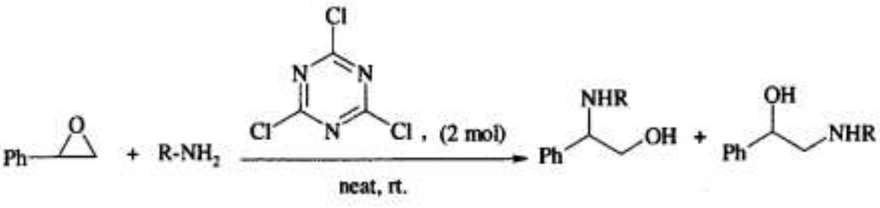
فرمامین‌ها را می‌توان از آمین‌ها تحت شرایط بدون-حلال و کاتالیزور، در ۶۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از اسید فرمیک/اتیل فرمات به‌عنوان معرف فرمیل دار کننده تهیه کرد (شمای ۵-۴۴) [۵۰۹].



شمای ۵-۴۴

## ۵-۳۶- سنتز بتا-آمینو الکل‌ها در اثر باز شدن حلقه با آمین‌ها

آمین کافت یا آمینولیز[2] اپوکسید تحت شرایط بدون-حلال، در مجاورت کاتالیزور ۲،۴،۶-تری کلرو-۱،۳،۵-تری آزین، بتا-آمینو الکل می‌دهد (شمای ۵-۴۵) [۵۱۰].



شمای ۵-۴۵

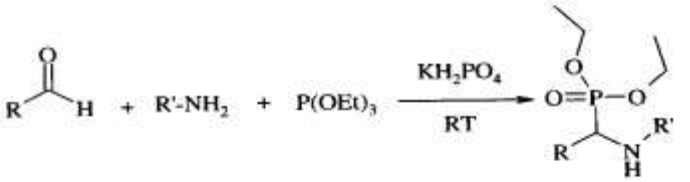
## ۵-۳۷- سنتز یک-ظرفی آلفا-آمینوفسفونات‌ها

تری اتیل فسفیت با ایمین ها (تولید شده از آلدهید و آمین) در مجاورت مقدار کاتالیزوری از پتاسیم دی هیدروژن فسفات، تحت شرایط بدون-حلال و در دمای اتاق واکنش داده و آلفا-آمینوفسفونات‌های متناظر را تولید می‌کند (شمای ۵-۴۶) [۵۱۴].

---

[1] N-formylation

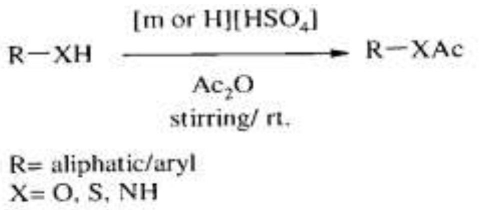
[2] Aminolysis



شمای ۵-۴۶

## ۵-۳۸- آسیل‌دار کردن اکسیژن، گوگرد و نیتروژن (O، S و N )

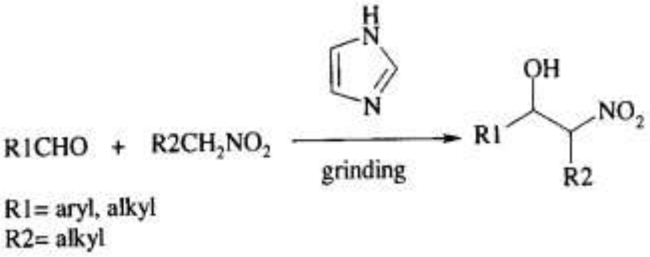
آســـیل‌دار کردن فنول‌ها، تیول‌ها، الکل‌ها و آمین‌ها را می‌توان در مجاورت اســـتیک انیدرید تحت شـــرایط بـدون-حلال با همزدن در دمای اتاق و در مجاورت کاتالیزور مورفولینیوم بی ســـولفات[1] [morH][HSO4] انجام داد (شمای ۵-۴۷) [۵۱۵].



شمای ۵-۴۷

## ۵-۳۹- واکنش هنری در روش ســـازگـــاربامحیط‌زیســـت با اســـتفاده از کاتالیزور ایمیدازول

۲-نیتروآلکانول‌ها از واکنش نیترو آلدول در محیط آبی یا با اســتفاده از روش ســایش بدون-حلال، در مجاورت ایمیدازول به‌عنوان کاتالیزور باز لوییس تهیه می‌شوند (شمای ۵-۴۸) [۵۱۷].



شمای ۵-۴

---

[1] - Morpholinium bisulfate

# منابع

[1] Anastas, P.; Warner, J. C. *Green Chem*.: Theory and Practice; Oxford Science Publications, Oxford, 1998, 30.

[2] Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C. *App. Catal. A*: General 2001, *221*, 3-13.

[3] Centi, G.; Perathoner, S. *Cataly. Tod.* 2003, *77*, 287-297.

[4] Dondoni, A.; Massi, A. *Tetrahedron Lett.* 2001, *42*, 7975-7978.

[5] Ranu, B. C.; Hajra, A.; Dey, S. S. *Org. Proc. Res. Dev.* 2002, *6*, 817.

[6] Hazarika, P.; Gogoi, P.; Hatibaruah, S.; Konwar, D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (4)*, 327-339.

[7] Studer, A.; Jeger, P.; Curran, D. P. *J. Org. Chem.* 1997, *62*, 2917; (b) Kappe, C. O. *Acc. Chem. Res.* 2000, *33*, 879-888.

[8] Khaleghi, Sh.; Heravi, M. M.; Khosroshahi, M.; Behbahani, F. K.; Daroogheha, Z. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (2)*, 133- 139.

[9] Chavan, S. S.; Sharma, Y. O.; Degani, M. S. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (3)*, 175-179.

[10] Biginelli, P. *Gazz. Chim. Ital.* 1893, *23*, 360-413.

[11] OReilly, B. C.; Atwal, K. S. *Heterocy*. 1987, *26*, 1185-1188.

[12] Barluenga, J.; Thomas, M.; Ballesteros, A.; Loez, L. A. *Tetrahedron Lett*. 1989, *30*, 4573-4576.

[13] Bigi, F.; Carloni, S.; Frullanti, B.; Maggi, R.; Sartori, G. *Tetrahedron Lett*. 1999, 40, 3465-3468.

[14] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, E. J.; Ramalingam, T. J. *Chem. Res. (s)*, 2000, *7*, 354-355.

[15] Palekar, V. S.; Shukla, S. R. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (3)*, 185-190.

[16] Singhal, S.; Joseph, J. K.; Jain, S. L.; Sain, B. *Green. Chem. Lett. Rev. 3 (1)*, 2010, 23-26.

[17] Rajawat, A.; Khandelwal, S.; Kumar, M. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (1)*, 37-45.

[18] Dabholkar, V. V.; Ansari, F. Y. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (3)*, 245-248.

[19] Kanagarajan, V.; Thanusu, J.; Gopalakrishnan, M. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (3)*, 161-167.

[20] Kidwai, M.; Mishra, N. K.; Bhatnagar, D.; Jahan, A. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2)*, 109-115.

[21] Ghorai, M. K.; Kumar, A. *Tetrahedron Lett*. 2009, *50*, 1105-1109.

[22] Zhao, F-L.; Liu, J-T. *J. Fluorine Chem.* 2004, *125*, 1841-1845.

[23] Lin, Y.; Liu, J-T.; Zhao, F-L. *J. Fluorine Chem.* 2005, *126*, 1539-1542.

[24] Mobinikhaledi, I.; Foroughifar, N.; Karimi, G.; Foroughifar, N. *Synth. Reactiv. Inorg. Metal-Org. Nano-Metal Chem.* 2007, *37*, 279-282.

[25] Abbas, E. M. H.; Abdallah, S. M.; Abdoh, M. H.; Tawfik, H. A.; El-Hamouly, W. S. *Turk. J. Chem.* 2008, *32*, 297-304.

[26] Pollastri, M.; *Pfizer Global R and D-Cambridge Labs*, Microwave Assisted Organic Synthesis Symposium, 2004.

[27] Hazarika, P.; Gogoi, P.; Hatibaruah, S.; Konwar, D.; *Green. Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (4)*, 327-339.

[28] Esmaeilpour, M.; Sardarian, A. R. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (3)*, 301-308.

[29] Loriga, M.; Moro, P.; Sanna, P.; Paglietti, G.; Zanetti, S.; *Farmaco.* 1997, *52*, 531-537.

[30] Kumar, P.; Kumar, A.; Mohan, L. J.; Makrandi, J. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, *31*, 3304-3308.

[31] Kumar, A.; Verma, A.; Chawla, G.; *Vaishali. Int. J. Chem. Tec. Res.* 2009, *1*, 1177-1181.

[32] Gavara, L.; Saugues, E.; Alves, G.; Debiton, E.; Anizon, F.; Moreau, P. *Eur. J. Med. Chem.* 2010, *45*, 5520-5526.

[33] Bhosale, R. S.; Sarda, S. R.; Ardhapure, S. S.; Jadhav, W. N.; Bhusare, S. R.; Pawar, R. P. *Tetrahedron Lett*. 2005, *46*, 7183-7186.

[34] Heravi, M. M.; Taheri, S.; Bakhtiari, K.; Oskooie, H. A. *Catal. Commun.* 2007, *8*, 211-214.

[35] More, S. V.; Sastry, M. N. V.; Yao, C.-F.; *Green Chem.* 2006, *8*, 91-95.

[36] Heravi, M. M.; Tehrani, M. H.; Bakhtiari, K.; Oskooie, H. A. *Catal. Commun.* 2007, *8*, 1341-1344.

[37] More, S. V.; Sastry, M. N. V.; Wang, C.-C.; Yao, C.-F. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 6345-6348.

[38] Meshram, H. M.; Ramesh, P.; Santosh Kumar, G.; Chennakesava Reddy, B. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 4313-4316.

[39] Huang, T.-K.; Wang, R.; Shi, L.; Lu, X.-X. *Catal. Commun.* 2008, *9*, 1143-1147.

[40] Huang, T. K.; Shi, L.; Wang, R.; Guo, X. Z.; Lu, X. X. *Chin. Chem. Lett.* 2009, 20, 161-164.

[41] Wang, L.; Liu, J.; Tian, H.; Qian, C. *Synth. Commun.* 2004, 34, 1349.

[42] Antoniotti, S.; Dunach, E. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 3971-3973.

[43] Robinson, R. S.; Taylor, R. J. K. *Synl.* 2005, 1003-1005.

[44] Raw, S. A.; Wilfred, C. D.; Taylor, R. J. K. *Org. Biomol. Chem.* 2004, *2*, 788-796.

[45] Kolvari, E.; Zolfigol, M. A.; Peiravi, M. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (2)*, 155-159.

[46] Ghosh, P.; Mandal, A. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2013, 6 (1), 45-54.

[47] Kuarm, B. S.; Crooks, P. A.; Rajitha, B.; *Green. Chem. Lett. Rev.* 2013, 6 (3), 228- 232.

[48] Hasaninejad, A.; Zare, A.; Mohammadizadeh, M. R.; Shokouhy, M. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (2)*, 143-148.

[49] Fouad, F.; *Green. Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 249-253.

[50] Reddy, M. B. M.; Jayashankara, V. P.; Pasha, M. A. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (1)*, 107-112.

[51] Richards, W. T.; Loomis, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1927, *49*, 3086-3100.

[52] Bhagat, S.; Sharma, S. R.; Chakraborti, A. K.; *J. Mol. Cat. A: Chemical* 2006, *260*, 235-240.

[53] Mekenzie, L. C.; Huffman, L. M.; Hutchison, J. E. *J. Chem. Edu.* 2005, *82*, 306-310.

[54] Unpublished Results, Ranu, B. C.;Adimurthy, S.; Ghosh, P. K.

[55] Woodward, R. B.; Baer, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, *70*, 1161.

[56] Ideout, D. C.; Breslow, D. C. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102*, 7816.

[57] Tanaka, K.; Toda, F. *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1045.

[58] Lampman, P. D. L.; Chriz, G. M. Inrtiduction to organic lab technique; College Publishing, New York, 1982.

[59] Greener approach to undergraduate chemistry experiments, ACS publications, 2002, 25.

[60] Van Daele, G. H. P.; Van den Keybus, F. M. A. US Patent 005565582A, 2006; Ahmed, M.; Miller, N. D.; Moss, S. F.; Sanger, G. J. WO 2007096352, 2007; Uchida, C.; Kawamura, K. WO 2005092882A1, 2005; King, F. D.; Gaster, L. M.; Joiner, G. F. US Patent 006127379A, 2000; Baba, Y.; Usui, T.; Kakiue, T.; Baba, K. J. P. 08157466, 1996.

[61] Ahmed, M.; Miller, N. D.; Moss, S. F.; Sanger, G. J. WO2007096352, 2007; Ishii, H.; Ishikawa, T.; Takeda, S.; Ueki, S.; Susuki, M.; Harayama, T. *Chem. Pharm. Bull.* 1990, *38*, 1775-1777; Kakigami, T.; Tsuruta, N.; Tsukamoto, K.; Usui, T.; Ikami, T. *Chem. Pharm. Bull.* 1998, *46*, 1881-1886; Kakigami, T.; Baba, K.; Usui, T. *Heterocy*. 1998, *48*, 2611-2619; Baba, Y.; Usui, T.; Baba, K. J P 08157466, 1996.

[62] Walker, A. J.; Adolph, S.; Connell, R. B.; Laue, K.; Roeder, M.; Rueggeberg, C. J.; Hahn, D. U.; Voegtli, K.; Watson, *J. Org Process. Res. Dev.* 2010, *14*, 85-91; Rassias, G.; Stevenson, N. G.; Curtis, N. R.; Northall, J. M.; Gray, M.; Prodger, J. C.; Walker, A. *Org Process. Res. Dev.* 2010, *14*, 92-98.

[63] Mohammed, A. R.; Ravella, S. R.; Gagginapally, Sh. R.; Bogaraju, N.; Nirogi, R. V. S. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 150-157.

[64] Kumar, A.; Rao, M. S.; *Green. Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 283-290.

[65] Mekheimer, R. A.; Abdelhameed, A. M.; Mohamed, S. M.; Sadek, K. U. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (3)*, 161-163.

[66] Tu, S. J.; Deng, X.; Fang, X.; Guo, Y. Y.; Du, Y. M.; Liu, X. H. *Acta. Cryst.* 2001, *57*, 358-359.

[67] Sharma, D.; Kumar, S.; Makrandi, J. K. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2)*, 127-129.

[68] Sharma, D.; Makrandi, J. K. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (3)*, 157-159.

[69] Sangshetti, J. N.; Kokare, N. D. Shinde *Green. Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (4)*, 233-235.

[70] Shitole, N. V.; Shelke, K. F.; Sadaphal, S. A.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (2)*, 83-87.

[71] Ballini, R.; Bosica, G.; Conforti, M. L.; Maggi, R.; Mazzacanni, A.; Righi, P.; Sartori, G. *Tetrah*. 2001, *57*, 1395-1398

[72] Jin, T. S.; Xiao, J. C.; Wang, S. J.; Li, T. S.; Song, X. R. *Synl*. 2003, *13*, 2001-2004.

[73] Jin, T. S.; Xiao, J. C.; Wang, S. J.; Li, T. S. *Ultrason. Sonochem*. 2004, *11*, 393-397.

[74] Kidwai, M.; Saxena, S.; Rahman Khan, M. K.; Thukral, S. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2005, *15*, 4295-4298.

[75] Kumar, D.; Reddy, V. B.; Mishra, G. B.; Rann, R. K.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. *Tetrah*. 2007, *63*, 3093-3097.

[76] Maggi, R.; Ballini, R.; Sartori, G.; Sartori, R. *Tetrahedron Lett*. 2004, *45*, 2297-2299.

[77] Heravi, M. M.; Bakhtiari, K.; Zadsirjan, V.; Bamoharram, F. F.; Heravi, O. M.; *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2007, *17*, 4262-4265.

[78] Jin, T. S.; Zhang, J. S.; Liu, L. B.; Wang, A. Q.; Li, T.; S. *Synth. Commun*. 2006, *36*, 2009-2015.

[79] Shi, D. Q.; Zhang, S. I.; Zhuang, Q. Y.; Wang, X. S.; *Chin. J. Org. Chem*. 2003, *23*, 1419-1421.

[80] Kumar, B. S.; Shrinivasulu, N.; Udupi, R. H.; Rajitha, B.; Reddy, Y. T.; Reddy, P. N.; Kumar, P. S. *J. Heterocycl. Chem*. 2006, *43*, 1691-1693.

[81] Majid, M.; Heravi, B. B.; Oskooje, H. A. *J. Chin. Chem. Soc*. 2008, *55*, 659-662.

[82] Lu, C.; Huang, X. J.; Li, Y. Q.; Zhou, M. Y.; Zheng, W. *Monattsh. Chem*. 2009, *140*, 45-47.

[83] Surpur, M. P.; Kshirsagar, S.; Samant, S. D. *Tetrahed. Lett*. 2009, *50*, 719-722.

[84] Mekheimer, R. A.; Sadek, K. U. *J. Heterocycl. Chem*. 2009, *46*, 149-151.

[85] Bose, A. K.; Ganguly, S. N.; Manhas, M. S.; Rao, S.; Speck, J.; Pekelny, U.; Pombo-Villars, E. *Tetrahedron Lett*. 2006, *47*, 1885-1888.

[86] Schattz, P. F. *J. of Chem. Edu*. 1996, 173-267.

[87] Lampman, P. D. L.; Chriz, G. M.; Introduction to Organic Lab Technique; College Publishing, New York, 1982.

[88] Bachman, W. E. *J. Am. Chem. Soc*. 1927, *49*, 246 (Org. Synth., 1943, Coll. *2*, *73*).

[89] Pitchumani, K.; Venkatachalapathi, ac.; Sivasubramanian, S. *Indian J. Chem*. 1997, *36B*, 187-189.

[90] Volel, A. I.; Textbook of Practical Organic Chemistry. Fifth Edition, 1989.

[91] Reed, S. M.; Hutchison, J. E. *J. Chem. Edu*. 2000, *77*, 1627.

[92] Draths, K. M.; Frost, J. W. in: Anastas, P. T.; Williamson, T. C. (Eds.), Green Chem.: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes, Oxford University Press, New York, 1998, Ch. 9, P. 150.

[93] Draths, K. M.; Frost, J. W. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA744-R-98-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1998, P. 3.

[94] Thompson, J. E. Greener Education Material for Chemists, (http:// greenchem. Uoregon.edu/gems.html).

[95] Bhar, S. Unpublished results.

[96] Khezril, S. H.; Mohammad-Vali, M.; Eftekhari-Sis, B.; Hashemi, M. M.; Baniasadi, M. H. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 61-64.

[97] Kshirsagar, S. W.; Patil, N. R.; Samant, Sh. D. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 335-339.

[98] Gouda, M. A.; Abu-Hashem, A. A. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (2)*, 203-209.

[99] Collins, T. J. The presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1999 Award Entries and Recipients, EPA744-R-00-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 2000, P. 3.

[100] Stewart, J. D. The presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA744-R-98-001, US Environmental Protection.

[101] BHC Company, The presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1997 Award Entries and Recipients, EPA744-S-97-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1997, P. 2.

[102] Simmons, M. S.; in: Anastas, P. T.; Willamson, T. C. (Eds.), Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, Ch. 10, P. 121.

[103] Pharmacia and Upjohn Inc., The presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1996 Award Entries and Recipients, EPA744-K-96-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1996, P. 18.

[104] Lesutis, H. P.; Glaser, R.; Liotta, C. L.; Eekert, C. A. *Chem. Commun*. 1999, 2063-2064.

[105] Oakes, R. S.; Heppenstall, T. J.; Shezad, N.; Clifford, A. A.; Rayner, C. M. *Chem. Commun*. 1999, 1459-1460.

[106] Zulfiqar, F.; Kitazume, T. *Green. Chem*. 2000, 2, 137-139.

[107] Ratton, S.; Chem. Today (Chim. Oggi), 1998, 33.

[108] Wegman, M.; Elzinga, J. M.; Neeleman, E.; Van Rantwijk F.; Sheldon, R. A. *Green Chem*. 2001, *3*, 61.

[109] Li, Ch.-J.; Li, Z. *Pure. Appl. Chem*. 2006, 78 (5), 935-945.

[110] For representative refs., see: (a) Rieth, R. D.; Mankad, N. P.; Calimano, E.; Sadighi, J. P. *Org. Lett*. 2004, *6*, 3981-3983; (b) Sezen, B.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc*. 2003, *125*, 5271-5275; (c) Sezen, B.; Sames, D. *Org. Lett*. 2003, *5*, 3607-3610.

[111] Weinganaer, H. *Angew. Chem*. Int. Ed. 2008, 47, 654-670; (b) Chen, X.; Li, X.; Hu, A.; Wang, F. *Tetrahedron: Asymm*. 2008, *19*, 1-14; (c) Parvulescu, V. L.; Hardacre, C. *Chem rev*. 2007, *107*, 2615-2665; (d) Chowdhury, S.; Mohan, R. S.; Scou, J. L. *Tetrah*. 2007, *63*, 2363-2389; (e) Giernoth, R. Top. *Curr. Chem*. 2007, *276*, 1-23; (f) Zhang, Z. C. Adv. Catal. 2006, 49, 153-237; (g) Welton, T. *Coordin. Chem. Rev*. 2004, *248*, 2459-2477.

[112] Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A. *Eur. J. Org. Chem*. 2006, 3791-3802.

[113] Assen, E.; Kantchev, B.; Obrien, C. J; Organ, M. G. *Angew. Chem*. Int. Ed. 2007, 46, 2768-2813.

[114] Xu, L.; Chen, W.; Xiao, J. *Organomet*. 2000, *19*, 1123-1127.

[115] Bhardwaj, S.; Parashar, M. B. *Intern. J. Gr. And Herb. Chem*. 2012, *1 (1)*, 1-8.

[116] Keglevich, G.; Greiner, I.; *Curr. Gr. Chem.* 2014, *1*, 2-16.

[117] Keglevich, G.; Dudas, E.; Sipos, M.; Lengyel, D.; Ludanyi, K. *Synth*. 2006, 1365-1369.

[118] Keglevich, G.; Forintos, H.; Kortvelyesi, T. *Curr. Org. Chem*. 2004, *8*, 1245-1261.

[119] Dawane, B. S.; Shaikh, B. M.; Khandare, N. T.; Kamble, V. T.; Chobe, S. S.; Konda, Sh. G. *Green Chem. Lett. Rev*. 2010, *3 (3)*, 205-208.

[120] Diaz-Alvarez, A. E.; Francos, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 51-65.

[121] Sadek, K. U.; Mwkheimer, R. A.; Hameed, A. M. A.; Elnahas, F.; Elnagdi, M. H. *Molec*. 2012, *17*, 6011-6019.

[122] Mali, J. R.; Jawale, D. V.; Londhe, B. S.; Mane, R. A. *Green Chem. Lett. Rev*. 2010, *3 (3)*, 209-212.

[123] Zhang, J.; Zhang, Y.; Zhou, Z.; *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (1)*, 90-94.

[124] Lo, C. P.; Shropshire, E. Y.; Croxall, J. *J. Am. Chem. Soc*. 1953, *75*, 4845-4846.

[125] Ibrahim, M. A.; Abdel-Hamed, M. A.; El-Gohary, N. M. *J. Braz. Chem. Soc*. 2011, *22*, 1130-1139.

[126] Li, X. F.; Feng, Y. Q.; Zhang, W. H.; Wang, D. H. *Transac. Of Tianjin Univer*. 2003, *9*, 228-230.

[127] Xia, Z.; Knaak, C.; Ma, J.; Beharry, Z. M.; McInnes, C.; Wang, W.; Kraft, A. S.; Smith, C. D. *J. Med. Chem*. 2009, *52*, 74-86.

[128] Pattan, S. R.; Kekare, P.; Dighe, N. S.; Bhawar, S. B.; Nikalje, A.; Pati, A.; Hole, M. B. *Asian J. Res. Chem*. 2009, *2*, 123-126.

[129] Sonawane, L. V.; Bari, S. B.; Int, Biol. Chem. 2011, 5, 68-74.

[130] Bruno, G.; Costantono, L.; Curinga, C.; Maccari, R.; Monforte, F.; Nicolo, F.; Ottana, R.; Vigorita, M. G. *Bioorg. Med. Chem*. 2002, *10*, 1077-1084.

[131] Zidar, N.; Tomasic, T.; Sink, R.; Rupnik, V.; Kovac, A.; Turk, S.; Patin, D.; Blanot, D.; Martel, C. C.; Dessen, A.; Premru, M. M.; Zega, A.; Gobec, S.; Masic, L. P.; Kikelj, D. *J. Med. Chem*. 2010, *53*, 6584-6594.

[132] Cantello, B. C. C.; Cawthorne, M. A.; Cottam, G. P.; Duff, P. T.; Haigh, D.; Hindley, R. M.; Lister, C. A.; Smith, S. A.; Thurlby, P. L. . *J. Med. Chem*. 1994, *37*, 3977-3985.

[133] Mahalle, S.; Ligampalle, D.; Mane, R.; *Heteroatom Chem*. 2009, *20*, 151-156.

[134] Wu, Y.; Karna, S.; Choi, C. H.; Tong, M.; Tai, H. H.; Na, D. H.; Jang, C. H.; Cho, H. *J. Med. Chem*. 2011, *54*, 5260-5264.

[135] Chowdhy, M. M.; Michael, D.; Mingas, P.; White, A. J. P.; William, D. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. 2000, *1*, 3495-3504.

[136] Metwally, N. H.; Rateb, N. M.; Zohdi, H. F. *Green Chem. Lett. Rev*. 2011, *4*, 225-228.

[137] Shelke, K. F.; Sapkal, S. B.; Kakade, G. K.; Sadaphal, S. A.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev*. 2010, *3*, 17-21.

[138] Pratap, U. R.; Jawale, D. V.; Waghmare, R. A.; Lingampalle, D. L.; Mane, R. A.; New J. Chem. 2011, 35, 49-51.

[139] Shelke, K. F.; Sapkal, S. B.; Kakade, G. K.; Sadaphal, S. A.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev*. 2010, *3 (1)*, 17-21.

[140] Sachan, N.; Kadam, S. S.; Kulkami, V. M.; *Ind. Hetro. Chem*. 2007, *17*, 57-62.

[141] Gadekar, L. S.; Arbad, B. R.; Lande, M. K. *Org. Chem. An: Ind. J.* 2008, *4*, 458-461.

[142] Mahalle, R. S.; Netankar, P. D.; Bondge, S. P.; Mane, R. A. *Green Chem. Lett. Rev*. 2008, *1*, 103-106.

[143] Mahalle, Sh. R.; Netankar, P. D.; Bondge, S. P.; Mane, R. A. *Green Chem. Lett. Rev*. 2008, *1(2)*, 103-106.

[144] Meng, G.; Wang, M.; Zheng, A.; Dou, J.; Gu, Z. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (1)*, 46-49.

[145] Padalkar, V. S.; Gupta, V. D.; Phatangare, K. R.; Patil, V. S.; Umape, P. G.; Sekar, N. *Green Chem. Lett. Rev*. 2012, *5(2)*, 139-145.

[146] Dulla, B.; Vijayavardhini, S.; Rambau, D.; Anuradha, V.; Rao, M. V. B.; Pal, M. *Curr. Gr. Chemi*. 2014, *1*, 73-79.

[147] Li, C. J.; Chen, L. *Chem. Soc. Rev*. 2006, *5*, 68-82.

[148] Li, C. J. *Chem. Rev*. 2005, *105*, 3095-3166.

[149] Hayashi, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed*. 2006, *45*, 8103-8104.

[150] Shapiro, N.; Vigalok, A. *Angew. Chem.* 2008, *120*, 2891-2894.

[151] Naik, S.; Bhattacharjya, G.; Talukdar, B.; Patel, B. K. *Eur. Org. Chem*. 2004, 1254-1260.

[152] Naik, S.; Bhattacharjya, G.; Kavala, V. R.; Patel, B. K. *Ark*. 2004, *i*, 55-63.

[153] Massah, A. R.; Toghyani, M.; Najafabadi, B. H. *J. Chem. Res*. 2012, *36*, 603-605.

[154] Chankeshvara, S. V.; Chakraborti, A. K. *Org. Lett*. 2006, *8*, 3259-3262.

[155] Dandia, A.; Gupta Sh. L.; Jain, A. K. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 80-85.

[156] (a)Dandia, A.; Singh, R.; Singh, D.; Laxkar, A.; Sivpuri, A. *Phos. Sul. Sil. Relat. Elem*. 2010, *185 (12)*, 2472-2479.; (b) Dandia, A.; Arya, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2008, *18 (1)*, 114-119.; (c) Dandia, A.; Sati, M.; Arya, K.; Loupy, A. *Heterocycl*. 2003, *60 (3)*, 563-569; (d) Dandia, A.; Singh, R.; Khaturia, S. *J. Flourine Chem*. 2007, *128 (5)*, 524-529; (e) Dandia, A.; Sati, M.; Loupy, A. *Green Chem*. 2002, *4 (6)*, 599-602.

[157] Dandia, A.; Laxkar, A. K.; Singh, R. *Tetrahedron Lett*. 2012, *53 (24)*, 3012-3017.

[158] Dandia, A.; Jain, A. K.; Bhati, D. S. *Tetrahedron Lett*. 2011, *52 (41)*, 5333-5337.

[159] Dandia, A.; Parewa, V.; Jain, A. K.; Rathore, K. S. *Green Chem*. 2011, *13*, 2135-2145.

[160] Dandia, A.; Singh, R.; Bhaskaran, S.; Samant, S. D. *Green Chem*. 2011, *13*, 1852-1859.

[161] Gore, R. G.; Truong, Th.-K.-Th.; Spulak, M.; Connon, S. J.; Gathergood, N. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 239-248.

[162] Myles, L.; Gore, R. G.; Gathergood, N.; Connon, S. J. *Green Chem*. 2013, *15*, 2740-2746.

[163] Gore, R. G.; Myles, L.; Spulak, M.; Beadham, I.; Garcia, T. M.; Connon, S. J.; Gathergood, N. *Green Chem*. 2013, *15*, 2747-2760.

[164] Gore, R. G.; Truong, T.-K.-T.; Pour, M.; Myles, L.; Connon, S. J.; Gathergood, N. *Green Chem*. 2013, *15*, 2727-2739.

[165] Klopp, G.; Papp, J.; Gorog, J.; Mandy, T.; Eljaras katalizatorokes katalizatorhordozok el-allitasara. Hungarian Patent 153556, 1965.

[166] Fodor, A.; Nemeth, J.; Hell, Z.; *Curr. Gr. Chemi*. 2014, *1*, 249-256.

[167] Cwik, A.; Hell, Z.; Hegedus, A.; Finta, Z.; Horvath, Z.; *Tetrahedron Lett*. 2002, *43*, 3985-3987.

[168] Hantzsch, A.; *Liebigs Ann. Chem*. 1882, *215*, 1-82.

[169] Simon, C.; Constantieux, T.; Rodriguez, J. *Eur. J. Org. Chem*. 2004, *24,* 4957-4980.

[170] Palacios, F.; Aparicio, D.; de los Santos, J.; Vicario, J. *Tetrah*. 2001, *57*, 1961-1972.

[171] Xia, J.-J.; Wang, G.-W. *Synth*. 2005, 2379-2383.

[172] Sydnes, M. O. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 216-226.

[173] (a)Kranjic, K.; Stefane, B.; Polanc, S.; Kosevar, M. *J. Org. Chem*. 2004, *69*, 3190-3193, (b) Kranjic, K.; Kosevar, M. *New J. Chem*. 2005, *29*, 1027-1034.

[174] Kranjic, K.; Kosevar, M. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 202-215.

[175] Deng, D.; Liu, P.; Ji, B.; Fu, W.; Li, L. *Catal. Lett*. 2010, *137*, 163-170.

[176] Morcillo, M.; North, M.; Villuendas, P. *Synth*. 2011, 1918-1925.

[177] Clegg, W.; Harrington, R. W.; North, M.; Pizzato, F.; Villuendas, P. *Tetrahedron: Asymm*. 2010, *21*, 1262-1271.

[178] Wu, C.; Fu, X.; Li, S. *Tetrah*. 2011, *67*, 4283-4290.

[179] Teo, Y. C.; Chua, G. L.; Ong, C. Y.; Poh, C. Y. *Tetrahedron Lett*. 2009, *50*, 4854-4856.

[180] Wu, C.; Fu, X.; Ma, X.; Li, S. *Tetrahedron: Asymm*. 2010, *21*, 2465-2470.

[181] Wu, C.; Fu, X.; Li, S. *Eur. J. Org. Chem*. 2011, 1291-1299.

[182] Siyutkin, D. E.; Kucherenko, A. S.; Zlotin, S. G. *Tetrah*. 2009, *65*, 1366-1372.

[183] Xu, Z.; Daka, P.; Wang, H. *Chem. Commun*. 2009, *44*, 6825-6827.

[184] Pedatella, S.; De Nisco, M.; Mastroianni, D.; Naviglio, D.; Nucci, A.; Caputo, R. *Adv. Synth. Catal*. 2011, *353*, 1443-1446.

[185] De Nisco, M.; Pedatella, S.; Bektas, S.; Nucci, A.; Caputo, R. D. *Carbohydrate Res*. 2012, *356*, 273-277.

[186] Agarwal, J.; Peddinti, R. K. *Tetrahedron: Asymm*. 2010, *21*, 1906-1909.

[187] Tsutsui, A.; Takeda, H.; Kimura, M.; Fujimoto, T.; Machinami, T. *Tetrahedron Lett.* 2007, *48*, 5213-5217.

[188] Siyutkin, D. E.; Kucherenko, A. S.; Frolova, L. L.; Kuchin, A. V.; Zlotin, S. G. *Tetrahedron: Asymm*. 2011, *22*, 1320-1324.

[189] Pedrosa, R.; Andres, J. M.; Manzano, R.; Roman, D.; Tellez, S. *Org. Biomol. Chem*. 2011, *9*, 935-940.

[190] Fu, S.; Fu, X.; Zhang, S.; Zou, X.; Wu, X. *Tetrahedron: Asymm*. 2009, *20*, 2390-2396.

[191] List, B.; Barbas, R. A.; III, C. F. *J. Am. Chem. Soc*. 2000, *122*, 2395-2396.

[192] Chen, Y. H.; Sung, P. H.; Sung, K. *Amino Ac*. 2010, *38*, 839-845.

[193] Hernandez, J. G.; Juaristi, E. *J. Org. Chem*. 2011, *76*, 1464-1467.

[194] Hernandez, J. G.; Juaristi, E. *Tetrah*. 2011, *67*, 6953-6959.

[195] De Nisco, M.; Pedatella, S.; Ullah, H.; Zaidi, J. H.; Naviglio, D.; Ozdamar, O.; Caputo, R. *J. Org. Chem*. 2009, *74*, 9562-9565.

[196] Huang, W.; Tian, H.; Xu, H.; Zheng, L.; Liu, Q.; Zhang, S. L. *Catal Lett*. 2011, *141*, 872-876.

[197] Messerer, M.; Wennemers, H. *Synlett*. 2011, 499-502.

[198] Pinaka, A.; Vougioukalakis, G. C.; Dimotikali, D.; Yannakopoulou, E.; Chankvetadze, B.; Papadopoulos, K. *Chirality* 2013, *25*, 119-125.

[199] Da, C. S.; Che, L. P.; Guo, Q. P.; Wu, F. C.; Ma, X.; Jia, Y. N. *J. Org. Chem*. 2009, *74*, 2541-2546.

[200] Ma, X.; Da, C. S.; Yi, L.; Jia, Y. N.; Guo, Q. P.; Che, L. P.; Wua, F. C.; Wang, J. R.; Li, W. P. *Tetrahedron: Asymm*. 2009, *20*, 1419-1424.

[201] Rulli, G.; Duangdee, N.; Baer, K.; Hummel, W.; Berkessel, A.; Groger, H, *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011, *50*, 7944-7947.

[202] Wang, B.; Chen, G.-H.; Liu, L.-Y.; Chang, W-X.; Li, J. *Synth. Catal*. 2009, *351*, 2441-2448.

[203] Wang, B.; Liu, X-W.; Liu, L.-Y.; Chang, W-X.; Li, J. *Eur. J. Org. Chem*. 2010, *31*, 5951-5954.

[204] Raj Vishnumaya, M.; Singh, V. K. *J. Org. Chem*. 2009, *74*, 4289-4297.

[205] Agarwal, J.; Peddinti, R. K. *J. Org. Chem*. 2011, *76*, 3502-3505.

[206] Bartok, M.; Dombi, G. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 191-201.

[207] Palomo, C.; Oiarbide, M.; Garcia, J. M. *Chem. Soc. Rev*. 2004, *33*, 65-75.

[208] Hayashi, Y.; Sumiya, T.; Takahashi, J.; Gotoh, H.; Urushima, T.; Shoji, M. *Angew. Chem. Int. Edit*. 2006, *45*, 958-961.

[209] Tian, R.; Yang, C. H.; Wei, X. F.; Xun, E. N.; Wang, R.; Cao, S. G.; Wang, Z.; Wang, L.; *Biotechnol. Bioproc. E*. 2011, *16*, 337-342.

[210] Haoran, W.; Zhi, W.; Hong, Z.; Ge, Ch.; Hong, Y.; Lei, W. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (2)*, 145-149.

[211] Singh, D.; Siaha, P.; Bansal, R. K. *Curr. Gr. Chem*. 2014, *1*, 227-231.

[212] Mahdavinia, Gh. H.; Mirzazadeh, M.; Karimi-Jaber, Z.; *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *8 (1)*, 13-15.

[213] Hernandez, G.; Sharma, M.; Sharma, P.; Portillo, O.; Ruiz, A.; Gutierrez, R.; *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (4)*, 317-321.

[214] Kumar, P. P.; Reddy, Y. D.; Reddy, Ch. V. R.; Devi, B. R.; Dubey, P. K. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (4)*, 322-329.

[215] Bondock, S.; Tarhoni, A.; Fadda, A. A. *Ark*. 2006, *ix*, 113-156.

[216] Vibhute, A.; Mokle, S.; Karamunge, K.; Gurav, V.; Vibhute, Y. A. *Chin. Chem. Lett*. 2010, *21*, 914-918.

[217] Tretyakov, A. N.; Krasnokutskaya, E. A.; Gorlushko, D. A.; Ogorodnikov, V. D.; Filimonov, V. D. *Tetrahedron Lett.* 2011, *52*, 85-87.

[218] Carlier, L.; Baron, M.; Chamayou, A.; Couarraze, G. *Tetrahedron Lett.* 2011, *52*, 4686-4689.

[219] Rani, R.; Arya, S.; Kilaru, P.; Sondhi, S. M. *Green Chem. Lett. Rev*. 2012, *5*, 545-575.

[220] Sato, K.; Ozu, T.; Takenaga, N. *Tetrahedron Lett.* 2013, *54*, 661-664.

[221] Talukdar, D.; Thakur, A. J. *Green Chem. Lett. Rev*. 2013, *6*, 55-61.

[222] Kumar, S. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7*, 95-99.

[223] Brahmachari, G.; Das, S. RSC *Adv*. 2014, *4*, 7380-7388.

[224] Clark, J. H. Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents; VCH: New York, 1994.

[225] Okuhara, T. *Chem. Rev*. 2002, *102*, 3641-3666.

[226] Mirjalili, B. F.; Bamoniri, A.; Karimi Zarchi, M.; Emtiazi, H. *J. Iran. Chem. Soc*. 2010, *7*, 95-99.

[227] Sadeghi, B.; Mirjalili, B. F.; Bidaki, S.; Ghasemkhani, M. *J. Iran. Chem. Soc*. 2011, *8*, 648-652.
[228] Mirjalili, B. F.; Bamoniri, A.;Akbari, A.; Taghavinia, N. *J. Iran. Chem. Soc*. 2011, *8*, 129-134.
[229] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. F.; Jafari, A. A.; Abassaltian, F. *Iran. J. Catal*. 2012, *2*, 73-76.
[230] Mirjalili, B. F.; Bamoniri, A.; Mirhoseini, M. A. *Chem. Heterocycl. Compd*. 2012, *48*, 856-860.
[231] Mirjalili, B. F.; Bamoniri, A.; Zamani, L. *Lett. Org. Chem*. 2012, *9*, 338-343.
[232] Mirjalili, B. F.; Bamoniri, A.; Zamani, L. *Sci. Iran*. 2012, *19*, 565-568.
[233] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. F.; Nazemian, S. *J. Nanostruct*. 2012, *2*, 101-105.
[234] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. F.; Nazemian, S. *Iran. J. Catal*. 2012, *2*, 17-21.
[235] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. F.; Nazemian, S. *Curr. Chem. Lett*. 2013, *2*, 27-34.
[236] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. F.; Moshtael-Arani, N. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (4)*, 393-403.
[237] Gupta, A. D.; Pal. R.; Mallik, A. K. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (4)*, 404-411.
[238] (a) McDonald, E.; Jones, K.; Brough, P. A.; Drysdale, M. J.; Workman, P. *Curr. Top. Med. Chem*. 2006, *6*, 1193; (b) Castagnolo, D.; Manetti, F.; Radi, M.; Bechi, B.; Pagano, M.; Logu, A. D.; Meleddu, R.; Saddi, M.; Botta, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2009, *17 (15)*, 5716-5721.
[239] Elguero, J.; Goya, P.; Jagerovic, N.; Silva, A. M. S. Targeta *Heterocycl. Syst*. 2002, *6*, 52-98.
[240] Park, H.-J.; Lee, K.; Park, S.-J.; Ahn, B.; Lee, J.-C.; Cho, H. Y.; Lee, K.-I. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2005, *15*, 3307-3312.
[241] Clark, M. P.; Laughlin, S. K.; Laufersweiler, M. J.; Bookland, R. G.; Brugel, T. A.; Golebiowski, A.; Sabat, M. P.; Townes, J. A.; Vanrens, J. C.; Djung, J. F.; Natchus, M. G.; De, B.; Hsieh, L. C.; Xu, S. C.; Walter, R. L.; Mekel, M. J.; Heitmeyer, S. A.; Brown, K. K.; Juergens, K.; Taiwo, Y. O.; Janusz, M. J. *J. Med. Chem*. 2004, *47 (11)*, 2724-2727.
[242] Cho, I. H.; Noh, J. Y.; Park, S. W.; Ryu, H. C.; Lim, J. W.; Kim, J. H.; Chac, M. Y.; Kim, D. H.; Jung, S. H.; Park, H. J.; Kim, Y. H.; Min, I. K. US Patent 2, 004, 002, 532, 2004.
[243] Clark, M. P.; Laughlin, S. K.; Golebiowski, A.; Brugel, T. A.; Sabat, M. WO Patent 2, 005,047,287, 2005.
[244] Sugiura, S.; Ohno, S.; Ohtani, O.; Izumi, K.; Kitamikado, T.; Asai, H.; Kato, K. *J. Med. Chem.* 1977, *20*, 80-85.
[245] Behr, L. C.; Fusco, R.; Jarboc, C. H. In The Chemistry of Heterocyclic Compunds, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings; Weissberger, A., Ed.; Interscience Publishers: New York, 1967.
[246] Rosiere, C. E.; Grossman, M. L. *Science* 1951, *113 (2945)*, 651.
[247] Bailey, D. M.; Hansen, P. E.; Hlavac, A. G.; Baizman, E. R.; Pearl, J.; Defelice, A. F.; Feigenson, M. E. *J. Med. Chem*. 1985, *28*, 256-260.
[248] Mahajan, R. N.; Havaldar, F. H.; Fernandes, P. S.; *J. Indian Chem. Soc*. 1991, *68*, 245-249.

[249] Chauhan, P. M. S.; Singh, S.; Chatterjee, R. K. *Indian. J. Chem. Sect. B.* 1993, *32*, 858-861.

[250] Akama, Y.; Tong, A.; *Microchem. J.* 1996, *53 (1)*, 34-41.

[251] Takeishi, H.; Kitatsuji, Y.; Kimura, T.; Meguro, Y.; Yoshida, Z.; Kihara, S. *Anal. Chim. Acta*. 2001, *431*, 69-80.

[252] Abdel-Latif, S. A. *Synth. React. Inorg. Metal-org. Chem*. 2001, *31*, 1355-1374.

[253] Shi, M.; Li, F.; Yi, T.; Zhang, D.; Hu, H.; Huang, C. *Inorg. Chem*. 2005, *44 (24)*, 8929-8936.

[254] Sunitha, S.; Aravindakshan, K. K. *Int. J. Pharm. Biomed. Sci*. 2011, *2*, 108-113.

[255] Niknam, K.; Miezaee, S. *Synth. Commum*. 2011, *41*, 2403-2413.

[256] Wang, W.; Wang, S.-X.; Qin. X.-Y.; Li, J.-T. *Synth. Commun*. 2005, *35 (9)*, 1263-1269.

[257] Sobhani, S.; Nasseri, R.; Honarmand, M. *Can. J. Chem.* 2012, 90, 798-804.

[258] Tayebi, S.; Baghernejad, M.; Saberi, D.; Niknam, K. *Chin. J. Cat*. 2011, *32*, 1477-1483.

[259] Baghernejad, M.; Niknam, K. *Int. J. Chem*. 2012, *4*, 52-60.

[260] Mosaddegh, E.; Hassankhani, A.; Baghizadeh, A. J. *Chil. Chem. Soc*. 2010, *55*, 419-420.

[261] Khazei, A.; Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Asgari, Z.; Shekouhy, M.; Zare, A.; Hasaninejad, A. *RSC Adv*. 2012, *2*, 8010-8013.

[262] Tayebi, S.; Niknam, K. *Iran. J. Cat*. 2012, *2*, 69-74.

[263] Niknam, K.; Saberi, D.; Sadegheyan, M.; Deris, A. *Tetrahedron Lett.* 2010, *51 (4)*, 692-694.

[264] Sujatha, K.; Shanti, G.; Selvam, N. P.; Manoharan, S.; Perumal, P. T.; Rajendran, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2009, *19 (15)*, 4501-4503.

[265] Das Gupta, A.; Samanta, S.; Mondal, R.; Mallik, A. K. *Bull. Korean Chem. Soc*. 2012, *33*, 4239-4242.

[266] Galleti, P.; Pori, M.; Giacomini, D. *Eur. J. Org. Chem*. 2011, *2011*, 3896-3903.

[267] Yu, J.-J.; Wang, L.-M.; Liu, J.-Q.; Guo, F.-L.; Liu, Y.; Jiao, N. *Green Chem.* 2010, *12*, 216-219.

[268] Panda, S. S.; Ibrahim, M. A.; Oliferenko, A. A.; Asiri, A. M.; Katritzky, A. R. *Green Chem.* 2013, *15 (10)*, 2709-2712.

[269] Das Gupta, A.; Samanta, S.; Mondal, R.; Mallik, A. K. *Chem. Sci. Trans.* 2013, *2*, 524-528.

[270] Gutierrez, R. U.; Correa, H. C.; Bautista, R.; Vargas, J. L.; Jerezano, A. V.; Francisco Delgado, F.; Tamariz, J. *J. Org. Chem.* 2013, *78 (19)*, 9614-9626.

[271] Chandna, N.; Chandak, N.; Kumar, P.; Kapoor, J. K.; Sharma, P. K. *Green Chem.* 2013, *15*, 2294-2301.

[272] Zhou Z.; Zhang, Y. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (1)*, 18-23.

[273] Desaia, U. V.; Kulkarni, M. A.; Pandit, K, S.; Kulkarni, A. M. Wadgaonkar, P. P. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (3)*, 228-235.

[274] Zhu, J.; Bienayme, H. Multicomponent Reactions: Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.

[275] De Graaff, C.; Orru, R. V. A.; Ruijter, E. *Chem. Soc. Rev.* 2012, *41*, 3969-4009.

[276] Orru, R. V. A.; Ruijter, E. *Topics in Heterocyclic Chemistry, 1st ed.; Springer: New York,* 2010, *XV*, 280.

[277] Yi-Fang, H.; Xia, M. *Curr. Org. Chem.* 2010, *14*, 379.

[278] Wender, P. A.; Handy, S. L.; Wright, D. L. *Chem. Ind.* 1997, 765-769.

[279] Kim, S. M.; Less, S. I.; Chung, Y. K. *Org. Lett.* 2006, *8 (24)*, 5425-5427.

[280] Simmons, E. M.; Sarpong, R. *Org. Lett.* 2006, *8 (13)*, 2883-2886.

[281] Hamlin, A. M.; de Jesus Cortez, F.; Lapointe, D.; Sarpong, R. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013, *52 (18)*, 4854-4857.

[282] Chatani, N.; Inoue, H.; Kotsuma, T.; Murai. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124 (35)*, 10294-10295.

[283] Hassen, Kh. B. H.; Gaubert, K.; Vaultier, M.; Pucheault, M.; Antoniotti, S. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (3)*, 243-249.

[284] Bianchini, G.; Scarso, A.; Chiminazzo, A.; Sperni, L.; Strukul, G. *Green Chem.* 2013, *15*, 656-662.

[285] Guo, W. P.; Kleitz, F.; Choab, K.; Ryoo, R. *J. Mater. Chem.* 2010, *20*, 8257-8265.

[286] Zhu, F.; Sun, X.; Zhou, J.; Zhao, P. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (3)*, 250-256.

[287] Velazquez-Olvera, S.; Salgado-Zamora, H.; Velazquez-Ponce, M.; Campos-Aldrete, E.; Reyes-Arellano, A.; Perez-Gonzalez, C. *Chem. Cent. J.* 2012, *6*,8.

[288] Chaikin, S. W.; Brown, W. *J. Am, Chem. Soc.* 1949, *71*, 122-125.

[289] Velazquez-Olvera, S.; Salgado-Zamora, H.; Campos-Aldrete, M.-E.; Reyes-Arellano, A.; Perez-Gonzalez, C.; Velazquez-Ponce, M. *Green Chem. Lett. Rev*. 2014, *7 (3)*, 296-300.

[290] Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science; Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA: Wienheim, 2005.

[291] Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 2632-2657.

[292] (a)Shun, A. L. K. S.; Tykwinsk, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, *45*, 1034-1057; (b) Bohlmano, F.; Burkhardt, T.; Zdero, C. Naturally Occurring Acetylenes; Academic Press, London, 1973.

[293] Mayer, S. F.; Steinreiber, A. R.; Orru, V. A.; Faber, K. *J. Org. Chem.* 2002, *67*, 9115-9121; (b) Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* 2001, *3*, 819-821; (c) Ladika, M.; Fisk, T. E.; Wu, W. W.; Jons, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 12093-12094; (d) Stuuts, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, *26*, 320-328.

[294] Jiang, H.; Li, W. Z. Y.; Wu, W.; Huang, L.; Fu, W. *J. Org. Chem.* 2012, *77*, 5179; (b) Gupta, S.; Agraval, P. K.; Saifuddin, M.; Kundu, B. *Tetrahedron Lett.* 2011, *52 (44)*, 5752-5757; (c) Nun, P.; Dupuy, S.; Gaillard, S.; Poater, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Catal. Sci. Technol.* 2011, *1*, 58-61: (d) Kramer, S.; Madsen, J. L. H.; Rottander, M.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* 2010, *12*, 2758-2761.

[295] (a) Lysenko, S.; Volbeda, J.; Jones, P. J.; Tamm, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *67*, 6757; (b) Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Gowans, N. D.; Leigh, D. A.; Ronaldson, V. E.; Slawin, A. M. Z. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 6243-

6248; (c) Cholami, M.; Tykwinsk, R. R. *Chem. Rev.* 2006, *106*, 4997-5027; (d) Baxter, P. N. W.; Dali-Youcef, R. *J. Org. Chem.* 2005, *70*, 4935-4953; (e) Marsden, J. A.; Haley, M. M. *J. Org. Chem.* 2005, *70*, 10213-10226; (f) Martin, R. E.; Diederich, F. *Ngew. Chem. Int. Ed.* 1999, *38 (10)*, 1350-1377.

[296] Li, Y. N.; Wang, J.-L.; He, L. N. *Tetrahedron Lett.* 2011, *52*, 3485-3488; (b) Alonso, F.; Melkonian, T.; Moglie, Y.; Yus, M. Eur. *J. Org. Chem.* 2011, *2011*, 2524-2530; (c) Schmidt, R.; Thorwirth, R.; Szuppa, T.; Stolle, A. *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 8129-8138; (d) Kamata, K.; Yamagushi, S.; Kotani, M.; Yamaghushi, K.; Mizuno, N.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 2407-2424; (e) Lu, X.; Zhang, Y.; Luo, C.; Wang, Y.; *Synth. Commun.* 2006, *36*, 2503-2511; (f) Fan, X.; Li, N.; Shen, T.; Cui, X.-M.; Lv, H.; Zhu, H.-B.; Guan, Y.-H.; *Tetrah.* 2013, *70*, 256-261.

[297] Strauss, C. R.; Rooney, D. W. *Green Chem.* 2010, *12 (18)*, 1340-1344; (b) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *ACS Nano* 2009, *3*, 728-736; (c) Braga, A. l.; Paixao, M. W.; Westermann, B.; Schneider, P. H.; Wessjohann, L. A. *J. Org. Chem.* 2008, *73*, 2879-2882; (d) Braga, A.-L.; Vargas, F.; Sehnem, J. A.; Wessjohann, L. A.; *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 4993-4997; (e) Braga, A. L.; Silveira, C. C.; de Bolster, M. W. G.; Schrekker, H. S.; Wessjohann, L. A.; Schneider, P. H. J. Mol. Catal. A: Chem. 2005,239, 235-238; (f) Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43 (46)*, 6250-6284.

[298] Godoi, M.; Ricardo, E. W.; Botteselle, G. V.; Galetto, F. Z.; Azeredo, J. B.; Braga, A. L. *Green Chem.* 2012, *14 (2)*, 456-460; (b) Godoi, M.; Ricardo, E. W.; Frizon, T. E.; Rocha, M. S. T.; Singh, D. *Tetrahedron* 2012, 68 (51), 10426-10430; (c) Botteselle, G. V.; Godoi, M.; Galetto, F. Z.; Bettani, L.; Singh, D.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012, 365, 186-193; (d) Singh, D.; Narayanaperumal, S.; Gul, K.; Godoi, M.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Green Chem.* 2010, *12 (6)*, 957-960; (e) Singh, D.; Alberto, E. E.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Green Chem.* 2009, *11*, 1521-1524.

[299] Bettanin, L.; Botteselle, G. V.; Godoi, M.; Braga, A. L.; *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 105-112.

[300] Li, J. T.; Liu, X. R.; Sun, M. X. *Ultrason. Sonochem.* 2010, *17*, 55-57.

[301] Parekh, G. G. US Patent, 4105708, 1978.

[302] Wang, A.; Bassett, D. US Patent, 4310450, 1982.

[303] Boileau, J.; Carail, M.; Wimmer, E.; Gallo, R.; Pierrot, M. *Propell. Explos. Pyrotech.* 1985, *10*, 118-120.

[304] Krause, A.; Aumueller, A.; Korona, E.; Trauth, H.; US Patent, 5670613, 1997.

[305] Pryor, K. E.; Rebek, J. *Org. Lett.* 1999, *1*, 39-42.

[306] (a) Sun, S.; Britten, J. F.; Cow, C. N.; Matta, C. F.; Harrison, P. H. M. *Can. J. Chem.* 1998, *76*, 301-306; (b) Jacobs, W.; Foster, D.; Sansur, S.; Lees, R. G. *Prog. Org. Coat.* 1996, *29*, 127-138; (c) Yinon, J.; Bulusu, S.; Axenrod, T.; Yazdekhasti, H. *Org. Mass. Spectrom.* 1994, *29 (31)*, 625-631.

[307] Wu, A. X.; Fettinger, J. C.; Isaacs, L. *Tetrahedron* 2002, *58*, 9769-9777.

[308] Slezaka, F. B.; Hirsch, A.; Rosen, I. *J. Org. Chem.* 1960, *25*, 660-661.

[309] (a) Slezaka, F. B.; Bluestone, H.; Magee, T. A.; Wotiz, J. H. *J. Org. Chem.* 1962, *27*, 2181-2183; (b) Burnet, C. A.; Lagona, J.; Wu, A. X.; Shaw, J. A.; Coady, D.; Fettinger, J. C.; Day, A. I.; Isaacs, L. *Tetrah.* 2003, *59*, 1961-1970.

[310] Murraya, B. A.; Whelana, G. S. *Pure Appl. Chem.* 1996, *68*, 1561-1567; (b) Kang, J.; Meissner, R. S.; wyler, R.; Mendoza, J.; Rebek, J. R., Jr. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2000, *21*, 221-224; (c) Oleary, B. M.; Szabo, T.; Svenstrup, N.; Schalley, C. A.; Ltzen, A.; Schfer, M.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 11519-11533; (d) Moon, K.; Chen, W. Z.; Ren, T.; Kaifer, A. E. *Cryst. Eng. Commun.* 2003, *5*, 451-453.

[311] Hagen, J. *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH: New York, 1999.

[312] Argauer, R. J.; Landolt, G. R. US Patent, 3702886, 1972.

[313] Vessally, E.; Esrafili, M. D.; Alimadadi, Z.; Rouhani, M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 119-125.

[314] Micheletti, G.; Delpivo, C.; Baccolini, G.; *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 135-139.

[315] (a) Matsuura, T.; Takemoto, T.; Nakashima, R.; *Tetrahedron Lett.* 1971, *12 (19)*, 1539-1550; (b) Gupta, S. C.; Yusuf, M.; Sharma, S.; Arora, S. *Tetrahedron Lett.* 2002, *43*, 6875-6877; (c) Matsuura, T.; Takemoto, T.; Nakashima, R. Tetrah. 1973, *29 (21)*, 3337-3340.

[316] Harborne, J. B. The Flavanoids-Advances in Research since 1986; Chapman and Hall: London, 1994, 565-588.

[317] Omar, M. T. *Arch. Pharm. Res.* 1997, *20 (6)*, 602-609.

[318] Jindal, P.; Bhatia, R.; Khullar, S.; Mandal, S. K.; Kamboj, R. C. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 126-130.

[319] Pagadala, R.; Maddila, S.; Jonnalagadda, S. B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 131-136.

[320] Behenna, D. C.; Stockdill, J. L.; Stoltz, B. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 2365-2386.

[321] Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* 2008, *25*, 166-187.

[322] Rouffet, M.; de Oliveira, C. A. F.; Udi, Y.; Agrawal, A.; Sagi, L.; McCammon, J. A.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 8232-8233.

[323] Andrews, S.; Burgess, S. J.; Skaalrud, D.; Xu Kelly, J.; Peyton, D. H. *J. Med. Chem.* 2010, *53*, 916-919.

[324] Lu, G.-P.; Cai, Ch. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 481-485.

[325] Wolfson, A.; Saidkarimov, D.; Dlugy, Ch.; Tavor, D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (2)*, 107-110.

[326] Chakraborty, B.; Sharma, P. K.; Kafley, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 141-147.

[327] Halimehjani, A. Z.; Gholamib, H.; Saidi, M. R. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (1)*, 1-5.

[328] Mori, A.; Kawashima, J.; Shimada, T.; Suguro, M.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* 2000, *2*, 2935-2937.

[329] Barluenga, J.; Andina, F.; Fernandez-Rodriuez, M. A.; Garcia-Garcia, P.; Merino, I.; Aquilar, E. *J. Org. Chem.* 2004, *69*, 7352-7354.

[330] Crouch, R. D. *Tetrah.* 2004, *60*, 5833-5871.

[331] Capperucci, A.; Degl Innocenti, A.; Leriverend, C.; Metzner, P. *J. Org. Chem.* 1996, *61*, 7174-7177.
[332] Sirol, S.; Courmarcel, J.; Mostefai, N.; Riant, O. *Org. Lett.* 2001, *3*, 4111-4113.
[333] Denmark, S. E.; Sweis, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 6439-6440.
[334] Mattson, A. E.; Zuhl, A. M.; Reynolds, T. E.; Scheidt, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 4932-4933.
[335] Albanese, D.; Landini, D.; Penso, M. *J. Org. Chem.* 1998, *63*, 9587-9589.
[336] Shellhamer, D. F.; Horney, M. J.; Pettus, B. J.; Pettus, T. L.; Stringer, J. M.; Heasley, V. L.; Syvert, R. G.; Dobrolsky, J. M. Jr. *J. Org. Chem.* 1999, *64*, 1094-1098.
[337] Fan, R. H.; Zhou, Y. G.; Zhang, W. X.; Hou, X. L.; Dai, L. X. *J. Org. Chem.* 2004, *69*, 335-338.
[338] Yin, J.; Zarkowsky, D. S.; Thomas, D. W.; Zhao, M. M.; Huffman, M. A. *Org. Lett.* 2004, *6*, 1465-1468.
[339] Sun, H.; Dimagno, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 2050-2051.
[340] Clark, J. H. *Chem. Rev.* 1980, *80*, 429-452.
[341] Pearson, A. J.; Roush, W. R., Eds Activating Agents and Protecting Groups; J. Wiley and Sons: Chichester, 1999.
[342] Ooi, T.; Maruoka, K. *Acc. Chem. Rev.* 2004, *37*, 526-533.
[343] (a) Menand, M.; Dalla, V.; *Synl.* 2005, *1*, 95-98; (b) meshram, H. M.; Thakur, P. B.; Bejjam, M. B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (1)*, 95-100.
[344] Niemezyk, H. J.; Van Arnum, S. D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (3)*, 165-171.
[345] Rajanarendar, E.; Reddy, K. G.; Reddy, M. N.; Raju, S.; Murthy, K. R. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3)*, 257-260.
[346] Rajanarendar, E.; Raju, S.; Reddy, A. S. R.; Reddy, K. G.; Reddy, M. N. *Chem. Pharm. Bull.* 2010, *58*, 833-839.
[347] Rajanarendar, E.; Ramesh, P.; Rao, E. K.; Mohan, G.; Srinivas, M. *Ark.* 2007, *xiv*, 266-275.
[348] Rajanarendar, E.; Mohan, G.; Ramesh, P.; Srinivas, M. *J. Hetrocyclic Chem.* 2007, *44*, 215-217.
[349] Rajanarendar, E.; Ramesh, P.; Srinivas, M.; Ramu, K.; Mohan, G. *Synth. Commun.* 2006, *36*, 665-671.
[350] Rajanarendar, E.; Rao, E. K.; Shaik, F. P.; Reddy, M. N.; Srinivas, M. *J. Sulfur Chem.* 2010, *31*, 263-274.
[351] Rajanarendar, E.; Reddy, M. N.; Murthy, K. R.; Reddy, K. G.; Raju, S.; Srinivas, M.; Praveen, B.; Rao, M. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2010, *20*, 6052-6055.
[352] Corma, A. *Chem. Rev.* 1995, *95 (3)*, 559-614.
[353] Shivarkar, A. B.; Gupte, S. P.; Chaudhari, R. V. *Synl.* 2006, *9*, 1374-1378.
[354] Kinage, A. K.; Gupte, S. P.; Chaturvedi, R. K.; Chaudhari, R. V. *Catal. Commun.* 2008, *9*, 1649-1655.
[355] Luly, J. R.; Yi, N.; Jeff, S.; Herman, S.; Jerome, C.; Thomas, J. P.; Jacob, J. P. *J. Med. Chem.* 1987, *30 (9)*, 1609-1616.
[356] Corey, E. J.; Clark, D. A.; Goto, G.; Marfat, A.; Mioskowski, C.; samuelsson, B.; Hammarstroem, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102*, 1436-1439.

[357] Upare, P. P.; Kinage, A. K.; Shingote, S. K.; Gupte, S. P. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (1)*, 19-26.

[358] Khan, A. U.; Malik, N.; Alam, M.; Lee, D.-U. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 158-166.

[359] Wright, J. B.; Dulin, W. E.; Markillie, J. H. *J. Med. Chem.* 1964, *7*, 102-105.

[360] Smith, D.; Forest, A.; Dulin, W. E. *J. Med. Chem.* 1965, *8*, 350-353.

[361] Leblanc, R.; Dickson, J.; Brown, T.; Stewart, M.; Pati, H. N.; Vanderveer, D.; Arman, H.; Harris, J.; Pennington, W.; Volt, H. L., Jr.; Lee, M. *Bioorg. Med. Chem.* 2005, *13*, 6025-6034.

[362] Kumar, S.; Kumar, G.; Kapoor, M.; Surolia, A. *Synth. Commun.* 2006, *36*, 215-226.

[363] Palaska, e.; Aytemir, M.; Uzbay, T.; Erol, D.; *Eur. J. Med. Chem.* 2001, *36*, 539-543.

[364] Desai, D.; Sinha, I.; Null, K,; Wolter, W.; Suckow, M. A.; King, T.; Amim, S.; Sinha, R. *Int. J. Cancer*, 2010, *127*, 230-238

[365] Lin, R.; Chiu, G.; Yu, Y.; Connolly, P. J.; Li, S,; Lu, Y.; Adams, M.; Fuentes Pesquera, A. R.; Emanual, S. L.; Greenberger, L. M. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, *17*, 4873-4877.

[366] Gokhan-Kelekei, N.; Yabanoglu, S.; Kupeli, E.; Salgin, U.; Ozgen, O.; Ucar, G.; Yesilada, E.; Kendi, E.; Yesilada, A.; bilgin, A. A. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, *15*, 5778-5786.

[367] Penning, T. D.; Talley, J. J.; Bertenshaw, S. R.; Isakson, P. C. *J. Med. Chem.* 1997, *40*, 1347-1365.

[368] Terrett, N. K.; Bell, A. S.; Brown, D.; Ellis, P. *Bioorg, Med. Chem. Lett.* 1996, *6*, 1819-1824.

[369] Katritzky, A. R. Handbook of Heterocyclic Chemistry; Pergamon: New York, 1985; P. 416.

[370] Polshettiwar, V.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* 2008, *49*, 397-400.

[371] Bhat, B. A.; Puri, S. C.; Qurishi, M. A.; Dhar, K. L.; Qazi, G. N. *Synth. Commun.* 2005, *35*, 1135-1142.

[372] Bishop, B. C.; Brands, K. M. J.; Gibb, A. D.; Kennedy, D. J. *Synth.* 2004, *1*, 43-52.

[373] Ahmed, M. S. M.; Kobayashi, K.; Mori, A. *Org. Lett.* 2005, *7*, 4487-4489.

[374] Deng, X.; Mani, N. S. *Org. Lett.* 2006, *8*, 3505-3508; Deng, X.; Mani, N. S. J. *Org. Chem.* 2008, *73*, 2412-2415.

[375] Martin, R.; Rivero, M. R.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, *45*, 7079-7082.

[376] Palakodety, R. K.; Empati, R. S.; Mongin, F.; *Tetrahedron Lett.* 2008, *49*, 6768-6772.

[377] Chandak, H. S.; Lad, N. P.; Dange, D. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (2)*, 135-138.

[378] Kuarm, B. S.; Kumar, V. N.; Madhav, J. V.; Rajitha, B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2)*, 97-101.

[379] Dey, M.; Dhar, S. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (4)*, 639-642.

[380] Sharma, R. K.; Ahuja, G.; Sidhwani, I. T. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (2)*, 101-105.

[381] Gawande, Sh. S.; Bandgar, B. P.; Kadam, P. D.; Sable, Sh. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 315-318.

[382] Shokrolahi, A.; Zali, A.; Keshavark, M. H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3)*, 195-203.

[383] Talukdar, D.; Thakur, A. J. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (1)*, 55-61.

[384] Bandini, M.; Eichholzer, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2009, *48*, 9608.

[385] Weidlich, T.; Pokorny, M.; Padelkova, Z.; Ruuzicka, A. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 53-59.

[386] (a) The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals: Merck and Co., Inc.: New York, 1996, P. 640, 1209, 1239, N1-159; (b) Opdyke, D. L. *J. Food Cosmet Toxicol.* 1980, *18*, 681-687; (c) Letizia, C. S.; Cocchiara, J.; Wellington, G. A.; Funk, C.; Api, A. M. *Food Chem. Toxicol.* 2000, *38*, (Suppl. 3), 73-76.

[387] Balalaie, S.; Mehrazar, M.; Haghighatnia, Y. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (1)*, 101-105.

[388] Sharma, D.; Kumarb, S.; Makrandi, J. k. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (1)*, 53-55.

[389] Roitman, J. N.; Mann, K.; Wolenweber, E. *Phytochemistry*. 1992, *31*, 985-987.

[390] Reddy, Y. D.; Reddy, Ch. V. R.; Dubey, P. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (1)*, 24-31.

[391] Prescott, L. F. *Am. J. Ther.* 2000, *7 (2)*, 143-147.

[392] Wang, L.; Cai, Ch. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (2)*, 121-125.

[393] Rouhani, Sh.; Gharanjig, K.; Nezhad, M. H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (2)*, 174-178.

[394] Obrien, K. E.; Wicht, D. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (3)*, 149-154.

[395] Richel, A.; Nicks, F.; Laurent, P.; Wathelet, B.; Wathelet, J.-P.; Paquot, M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (2)*, 179-186.

[396] Suryakiran, N.; Ramesh, D.; Venkateswarlu, Y. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 73-78.

[397] Almansa, C.; Gomez, L. A.; Cavalcanti, F. L.; Arribade, A. F.; Garcia, J.-R.; Form, J. *J. Med. Chem.* 1997, *40*, 547.

[398] (a) Daidone, G.; Maggio, B.; Plescia, S.; Raffa, D.; Musiu, C.; Milia, C.; Perra, G.; Marongiu, M. E. Eur. J. Med. Chem. 1998, 33 (2), 375-382; (b) Finn, J.; Mattia, K.; Morytko, M.; Ram, S.; Yang, Y.; Wu, X.; Mak, E.; Gallant, P.; Keith, D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003, *13 (13)*, 2231-2234.

[399] Penning, T. D.; Talley, J. J.; Bertenshaw, S. R.; Carter, J. S.; Collins, P. R.; Docter, S.; Graneto, M. J.; Lee, L. F.; Malecha, J. W.; Miyashiro, J. M. et al. *J. Med. Chem*, 1997, *40 (9)*, 1347-1365; (b) Zhihua, S.; Guan, J.; Michael, F. P.; Kathy, M.; Michael, W. P.; William, M. V.; Monica, S.; Michele, S.; Dave, R. M.; Dennis, C.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000, *10*, 601-604.

[400] Elvin, L. A.; John, E. C.; Leon, C. G.; John, J. L.; Harry, E. R. *J. Med. Chem*, 1964, *7*, 259-268.

[401] Pevarello, P.; Brasca, M. G.; Orsini, P.; Traquandi, G.; Longo, A.; Nesi, M.; Orzi,l F.; Piutti, C.; Sansonna, P.; Varassi, M. et al. *J. Med. Chem*, 2005, *48*, 2944-2956.

[402] Fancelli, D.; Berta, D.; Bindi, S.; Cameron, A.; Cappella, P.; Carpinelli, P.; Catana, C.; Forte, B.; Giordano, P.; Giorgini, M. L. et al. *J. Med. Chem*, 2005, *48*, 3080-3084.

[403] Dymek, W.; Janik, B. S.; Ryznerski, Z. *Acta. Polon. Pharma.* 1966, *23*, 207.

[404] (a) Allah, A. G.; Hefny, M. M.; Salih, S. A.; Basouny-El, M. S. *Corros.* 1989, *45*, 574-578; (b) Allah, A. G.; Badawy, M. W.; Reham, H. H.; Abou-Romia, M. M. *J. Appn. Electro. Chem.* 1989, *19*, 928; (c) Badawy, W. A.; Hefny, M. M.; Egany-El, S. S. *Corros.* 1990, *46*, 978; (d) Abou-Romia, M. M.; Abd Rahman-El, H. A.; Sayed-El, H. A. M. *Bull. Electrochem.* 1990, *6*. 757.

[405] Latha, D.; Srinivasa Rao, K. *Org. Prep. Proced.* 2004, *35 (5)*, 494; (b) Redd, J. G.; Latha, D.; Srinivasa Rao, K. *Cheminfom.* 2005, *36*, 120; (c) Joshi, K. C.; Pathak, V. N.; Garg, U. *J. Het. Chem.* 1979, *16*, 1141-1145.

[406] Hanefeld, U.; Rees, C. W.; White, A. J. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trance-1.* 1996, 1545-1552.

[407] Vanotti, E.; Fiorentini, F.; Villa, M. *J. Het. Chem.* 1994, *31*, 737-743.

[408] Dodd, D. S.; Martinez, R. L.; Kamau, M.; Ruam, Z.; Kirk, K. V.; Cooper, C. B.; Hermsmeier, M. A.; Traeger, S. C.; Poss, M. A. *J. Comb. Chem.* 2005, *7*, 584-588.

[409] Chaskar, A.; Padalkar, V.; Phatangare, K.; Takale, S.; Murugan, K. Green Chem.

[410] Heravi, M. M.; Fard, M. V.; Faghihi, Z. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (4)*, 282-300.

[411] Sadaphal, S. A.; Sonar, S. S.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (3)*, 213-216.

[412] Al-Zaydia, Kh. M.; Borika, R. M.; Elnagdi, M. H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 241-250.

[413] Collins, K. L.; Corbett, L. J.; Butt, S. M.; Madhurambal, G.; Kerton, F. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 31-35.

[414] Kidwari, M.; Bhatnagar, D.; Mishra, N. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (1)*, 55-59.

[415] Ranu, B. C.; Ghosh, S.; Das, A. *Mendeleev. Commun.* 2006, *16*, 220-221.

[416] Almeida, Q. A. R.; Faria, R. B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 129-133.

[417] Florio, P.; Campi, E. M.; Potdar, M. K.; Jackson, W. R.; Hearn, M. T. W. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 251-254.

[418] Ashok, D.; Sudershan, K.; Khalilullah, M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (2)*, 121-125.

[419] Angelini, T.; Ballerini, E.; Bonollo, S.; Curini, M.; Lanari, D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (1)*, 11-17.

[420] Shetty, M. R.; Kshirsagar, S. W.; Lanka, S. V.; Samant, Sh. D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 291-301.

[421] Casis, N.; Luciani, C. V.; Berlanga, J. V.; Estenoz, D. A.; Martino, D. M.; Meira, G. R. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 65-72.

[422] Pooladian, B.; Ghasemi, E.; Karimi-Jaberi, Z. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (1)*, 60-63.

[423] Dicks, A. P. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (1)*, 9-21.

[424] Al- Mousawi, S. M.; Moustafa, M. Sh.; Elnagdi, M. H.; *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2)*, 185-193.

[425] Wahbi, A.; Mhamdi, A.; Hassen, Z.; Touil, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (10)*, 73-78.

[426] Saito1, K.; Sun, G.; Nishide, H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 47-51.

[427] Zangade, S. B.; Mokle, Sh. S.; Shinde, A. T.; Vibhute, Y. B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 123-127.

[428] Madje, B. R.; Shelke, K. F.; Sapkal, S. B.; Kakade, G. K.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 269-273.

[429] Fieser, L. F. *Org. Synth. Coll.* 1941, *1*, 353-358.

[430] Siddiqui, Z. N.; Farooq, F.; Musthafa, T. N. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (1)*, 63-68.

[431] Das, S.; Das, V. K.; Saikia, L.; Thakur, A. J. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 457-474.

[432] Das, S.; Thakur, A. J. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2)*, 131-135.

[433] Bernthsen, A. J. *Liebiggs Ann. Chem.* 1984, *224*, 1-56.

[434] Buu-Hoi, N. P.; Royer, R.; Hubert-Habart, M. *J. Chem. Soc.* 1955, 1082-1084.

[435] Le, Z.-G.; Guo, L. –T.; Jiang, G.-F.; Yang, X.-B.; Liu, H.-Q.; *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (4)*, 277-281.

[436] Varma, R. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 37-45.

[437] Mallik, A. K.; Pal, R.; Guha, Ch.; Mallik, H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 321-327.

[438] SuRasani, R.; Kalita, D.; Chandrasekhar, K. B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 113-122.

[439] Sadaphal, S. A.; Sonar, S. S.; Ware, M. N.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (4)*, 191-196.

[440] Nadkarni, Sh. V.; Nagarkar, J. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2)*, 121-126.

[441] Biradar, J. S.; Sharanbasappa, B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (4)*, 237-241.

[442] Dubey, P. K.; Venkatanarayana, M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 257-261.

[443] James, P. N.; Snyder, H. R.; *Org. Synth.* 1959, *39*, 30-33.

[444] Zeng, H.; Shao, H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 222-227.

[445] Hafez, E. A. A.; Al-Mousawi, S. M.; Moustafa, M. Sh.; Sadek, K. U.; Elnagdi, M. H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 189-210.

[446] Gopalakrishnan, M.; Kanagarajan, V.; Thanusu, J. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (4)*, 241-246.

[447] Goswami, P. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (3)*, 173-177.

[448] Reddy, M. V. N.; Reddy, G. Ch. S.; Sundar, Ch. S.; Kumar, K. S.; Kumar, K. A.; Reddy, C. S. *Green. Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 475-479.

[449] Aerry, S.; Kumar, A.; saxena, A.; De, A.; Mozumdar, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 183-188.

[450] Chaurasia, P. K.; Yadava, S.; Bharati, Sh. L.; Singh, S. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2014, *7 (1)*, 100-104.

[451] Zeng, H.; Tian, Q.; Shao, H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3)*, 281-287.

[452] Jakhar, K.; Makrandi, J. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (4)*, 219-221.

[453] Kundu, D.; Majee, A.; Hajra, A. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3)*, 205-209.
[454] Siddaiah, V.; Basha, G. M.; Srinuvasarao, R.; Yessayya, V. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 337-342.
[455] Wang, R.; Liu, Ch.; Luo, G. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (2)*, 101-104.
[456] Shelke, K. F.; Sapkal, S. B.; Kakade, G. K.; Shingate, B. B.; Shingate, M. S.; *Green. Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (1)*, 27-32.
[457] Darvatkara, N. B.; Bhilarea, S. V.; Deorukhkarb, A. R.; Rautb, D. G.; Salunkhe, M. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 301-306.
[458] Khurana, J. M.; Kumar, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (4)*, 321-325.
[459] Khurans, J. M.; Kukeraja, G. J. *Heterocyclic Chem.* 2003, *40*, 677-679.
[460] patil, Y. P.; Tambade, P. J.; Jagtap, S. R.; Bhanage, B. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (2)*, 127-132.
[461] Reddy, B. S.; Naidu, A.; Dubey, P. K.; *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 254-261.
[462] Cue, B. W. Zhang, J. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (4)*, 193-211.
[463] Saleh, T. S.; Abd E1-Rahman, N. M.; Assaker, R. S. A. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 315-320.
[464] Aldabalde, V.; Arcia, P.; Gonzalez, A.; Gonzalez, D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2007, *1 (1)*, 25-30.
[465] Eligeti, R.; Kundur, G. R.; Atthunuri, S. R.; Modugu, N. R. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (4)*, 699-705.
[466] Sapkal, S. B.; Shelke, K. F.; Kategaonkar, A. H.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (2)*, 57-60.
[467] (a) Poel, H. V.; Guilaumet, G.; Viaud-Massuard, M. *Tetrahedron Lett.* 2002, *43*, 1205-1208; (b) Zang, P.; Terefenko, E. A.; Fensome, A.; Wrobel, J.; Winneker, R.; Zang, Z. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003, *13*, 1313-1316.
[468] Cheraiet, Z.; Hessainia, S.; Ouarna, S.; Berredjem, M.; Aouf, N.-E.; *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 211-216.
[469] Thomas, A. B.; Tupe, P. N.; Badhe, R. V.; Nanda, R. K.; Kothapalli, L. P.; Paradkar, O. D.; Sharma, P. A.; Deshpande, A. D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (1)*, 23-27.
[470] Thomas, A. B.; Paradkar, O.; Nanda, R. K.; Tupe, P. N.; Sharma, P. A.; Badhe, R.; Kothapalli, L.; Banerjee, A.; Hamane, S.; Deshpande, A. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 293-300.
[471] Natrajan, A.; Wen, D. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 237-248.
[472] Kidwai, M.; Lal, M.; Mishra, N. K.; Jahan, A. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (1)*, 63-68.
[473] Cadierno, V.; Francos, J.; Garcfa-Garido, S. E.; Gimeno, J. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (1)*, 55-61.
[474] Kumar, A.; Makrandi, J. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (1)*, 87-89.
[475] Sondhi, Sh. M.; Rani, R. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (2)*, 115-120.
[476] Oba, M.; Kojima, K.; Endo, M.; Sano, H.; Nishiyama, K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (3)*, 233-236.
[477] Lokhande, R.; Sonawane, J.; Roy, A.; Ravishankar, L. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (1)*, 69-72.

[478] Kumara, S.; Lambab, M. S.; Makrandi, J. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (2)*, 123-125.

[479] Dhar, D. N.; Lal, J. B. *J. Org. Chem.* 1958, *23 (8)*, 1159-1161.

[480] Rajender, S. V.; George, N. K.; Lan, T.; Richard, M. *Synth. Commun.* 1985, *15*, 279.

[481] Reddy, G. V.; Maitraie, D.; Narsaiah, B.; Rambabu, Y.; Rao, P. S. *Synth. Commun.* 2001, *31 (18)*, 2881-2884.

[482] (a) Breslow, D. S.; Hauser, C. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1940, *62*, 2385-88; (b) Calloway, N. O.; Green, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, *59 (5)*, 809-811.

[483] Kantam, M. L.; Prakash, V. B.; Reddy, C. V. *Synth. Commun.* 2005, *35 (14)*, 1971-1978.

[484] Jain, P. K.; Pinkey; Grover, S, K. *Curr. Sci.* 1983, *52*, 1185.

[485] Alcantara, D. R.; Marinas, J. M.; Sinisterra, J. V. *Tetrahedron Lett.* 1987, *28 (14)*, 1515-1518.

[486] Sebti, S.; Solhy, A.; Tahir, R.; Boulaajaj, S.; Mayoral, J. A.; Fraile, J. M.; Kossir, A.; Oumimoun, H. *Tetrahedron Lett.* 2001, *42 (45)*, 7953-7955.

[487] Pore, D.; Desai; Uday; Thopte, T.; Wadgaonkar, P. *Russ. J. Org. Chem.* 2007, *43 (7)*, 1088-1089.

[488] Gupta, R.; Gupta, A. K.; Paul, S.; Kachroo, P. L. *Indian J. Chem.* 1995, *34B*, 61-62.

[489] (a) Fuentes, A.; Marinas, J. M.; Sinisterra, J. V. *Tetrahedron Lett.* 1987, *28 (39)*, 4541-4544; (b) Li. J. T.; Yang, W. Z.; Wang, S. X.; Li, S. H.; Li, T. S. *Ultrason. Sonochem*. 2002, *9 (5)*, 237-239; (c) Calvino, V.; Picallo, M.; Lopez-Peinado, A. J.; Martin-Aranda, R. M.; Duran-Valle, C. *J. Appl. Surf. Sci.* 2006, *252*, 6071-6074.

[490] Skouta, R. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (3)*, 121-156.

[491] Azizi, N.; Khajeh-Amiri, A.; Ghafuri, H.; Bolourtchian, M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (1)*, 43-46.

[492] Katkar, S. S.; Mohit, P. H.; Gadekar, L. S.; Arbad, B. R.; Lande, M. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4)*, 287-292.

[493] Gozum, V. P.; Mebane, R. C. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (2)*, 149-150.

[494] Khan, M. H. M.; Reddy, K. R. V.; Keshavayya, J.; Fasiulla; Raghavendra, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (2)*, 77-85.

[495] Chau, Kh. D. N.; Duusa, F.; Le, Th. N. *Green Chem. Lett. Rev.* 2013, *6 (1)*, 89-93.

[496] Saha, M.; Roy, S.; Chaudhuri, S. K.; Bhar, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (2)*, 99-102.

[497] Ghosh, P.; Mandal, A. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (2)*, 127-134.

[498] Pokalwar, R. U.; Sadaphal, S. A.; Kategaonkar, A. H.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (1)*, 33-38.

[499] Darandale, S. N.; Kokare, N. D.; Sangshetti, J. N.; Shinde, D. B. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (4)*, 643-648.

[500] Windmon, N.; Dragojlovic, V. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (3)*, 155-163.

[501] Nath, J.; Chaudhuri, M. K. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (4)*, 223-230.

[502] Ahmadi, S. J.; Hosseinpour, M.; Sadjad, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3)*, 403-407.

[503] Parghi, K. D.; Satam, J. R.; Jayaram, R. V. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2),* 143-149.

[504] Kumar, P. P.; Devi, B. R.; Dubey, P. K.; Mohiuddin, S. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (4),* 341-348.

[505] Mirgane, N. A.; Karnik, A. V. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3),* 269-272.

[506] Sunitha, P.; Kumar, K. Sh.; Rao, B. R.; Venkateshwarlu, G. *Green Chem. Lett. Rev.* 2008, *1 (3),* 179-183.

[507] Rivera, T. S.; Blanco, M. N.; Pizzio, L. R.; Romanelli, G. P. *Green Chem. Lett. Rev.* 2012, *5 (3),* 433-437.

[508] Roy, S.; Bhar, S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4),* 341-347.

[509] Dhake, K. P.; Tambade, P. J.; Singha, R. S.; Bhanage, B. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (2),* 151-157.

[510] Kamble, V. T.; Joshi, N. S. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4),* 275-281.

[511] Sawant, A. D.; Raut, D. G.; Deorukhkar, A. R.; Desai, U. V.; Salunkhe, M. M. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3),* 235-240.

[512] Jadhav, S. V.; Suresh, E.; Bajaj, H. C. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (3),* 249-256.

[513] Thakkar, R.; Chudasama, U. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (2),* 61-69.

[514] Joshi, R. S.; Mandhane, P. G.; Dabhade, S. K,; Gill, Ch. H. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (3),* 191-194.

[515] Balaskar, R. S.; Gavade, S. N.; Mane, M. S.; Shingare, M. S.; Mane, D. V. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, *4 (1),* 91-95.

[516] Heravi, M. M.; Tavakoli-Hoseinib, N.; Bamoharram, F. F. *Green Chem. Lett. Rev.* 2010, *3 (4),* 263-267.

[517] Phukan, M.; Borah, K. J.; Borah, R. *Green Chem. Lett. Rev.* 2009, *2 (4),* 249-253.

[518] Keglevich, G.; Grun, A.; Bagi, P.; Balint, E.; Kiss, N. Z.; Kovacs, R.; Jablonkai, E.; Kovacs, T.; Fogassy, E.; Greiner, I. *Per. Polytech.* 2015, *59 (1),* 82-95.

[519] Keglevich, G.; Toth, V. R. Drahos, L. *Heteroa. Chem.* 2011, *22 (1),* 15-17.

University of Guilan Press

# Green Chemistry
# in
# Chemical Syntheses

By:

**Entesar Hassan**

Translated by:

**Ziba Khodaee Gheshlagh, Ph. D**

**Norsratallah Mahmoodi, Ph. D**