





دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

استفاده از کاتالیزورهای سبز روی و پالادیم در سنتز

$\alpha$ -آمینو نیتریل ها و بی فنیل ها

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

ایفا محبوبی دهبه

استاد راهنما

پروفسور عبدالرضا حاجی پور

الهی! معرفتی ده که با آن راه تو جوئیم،

زبانی ده که با آن سگر تو کوئیم،

دستی ده که با قلم، شناخت تو بخاریم و

پایی ده که با آن کوی مهر تو پوئیم.

الهی! تو ما را بر کنفتی و کسی نگفت که بردار،

اکنون که بر کنفتی، واگذار

و در سایه لطف و عنایت خود میدار!

### با سپاس فراوان از:

پدر و مادر عزیزم، محبت و فداکاری ایشان را می‌ستایم و والاترین سرور و نیکویی را از خداوند برای آنها خواستارم.

همسر مهربان و صبورم که تشویق و حمایت‌های مهربانانه‌اش در طی این مدت آرامش بخش وجودم بود و از ایشان آموختم که چگونه استوار به سوی آینده‌ای روشن حرکت کنم.

استاد بزرگوارم جناب آقای پروفیسور عبدالرضا حاجی پور که همواره راهنما و پشتیبان من بودند.

جناب آقای پروفیسور عبدالحسین دباغ که از مشاوره و راهنمایی‌های ایشان استفاده کردم.

از جناب آقایان دکتر حسین توکل و دکتر علیرضا نجفی که داوری این پایان نامه را قبول نمودند.

از سرپرست محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی، جناب آقای دکتر بیژن نجفی که در این مدت از حمایت ایشان بهره‌مند گردیدم.

همچنین بر خود لازم می‌دانم از کلیه دوستان خوبم که بهترین روزهای زندگیم را رقم زده و مطالب زیادی به من آموختند، به ویژه خانم‌ها: فاطمه ابریشمی، فاطمه رفیعی، فاطمه محمدصالح، خانانه رحیمی و نیره عرب و نیز آقایان دکتر امین زارعی، قباد عزیزی، صالح ابراهیمی تشکر ویژه دارم و برای تمامی آنها آرزوی موفقیت و سربلندی می‌کنم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و  
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه (رساله)  
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم بہ

خوشید کرمانش مہربانی،

پدر عزیزم

و باغ پر مہر سعادت،

مادر دلسوزم

و بہترین و کرانہا ترین کنجینہ زندیکم،

ہمسر مہربانم

## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| هشت  | فهرست مطالب  |
| ۱    | چکیده  |
|      | فصل اول: مقدمه                                     |
| ۲    | ۱-۱- ریشه لغوی کاتالیزور                           |
| ۲    | ۲-۱- تاریخچه کاتالیزور                             |
| ۳    | ۳-۱- تعریف کاتالیزور                               |
| ۴    | ۴-۱- انواع کاتالیزور                               |
| ۴    | ۱-۴-۱- کاتالیزورهای یکنواخت                        |
| ۵    | ۲-۴-۱- کاتالیزورهای غیریکنواخت                     |
| ۵    | ۳-۴-۱- کاتالیزورهای طبیعی (آنزیم)                  |
| ۵    | ۵-۱- ویژگی های کاتالیزور                           |
| ۶    | ۶-۱- چگونگی عمل کاتالیزور                          |
| ۷    | ۷-۱- مایع های یونی                                 |
| ۸    | ۸-۱- ساختار مایع های یونی                          |
| ۹    | ۹-۱- خواص مایع های یونی                            |
| ۹    | ۱-۹-۱- نقطه ذوب                                    |
| ۹    | ۲-۹-۱- فشار بخار                                   |
| ۱۰   | ۳-۹-۱- دانسیته                                     |
| ۱۰   | ۴-۹-۱- انحلال پذیری                                |
| ۱۰   | ۵-۹-۱- ویسکوزیته                                   |
| ۱۰   | ۶-۹-۱- اسیدیته و توانایی کوئوردینه شدن             |
| ۱۰   | ۱۰-۱- برخی از واکنش های انجام شده با مایع های یونی |
| ۱۳   | ۱۱-۱- کولین کلرید ([ChCl])                         |

- ۱۲-۱- مایع یونی کولین کلرید.  $(ZnCl_2)_2 \cdot [ChCl][ZnCl_2]_2$  ..... ۱۳
- ۱-۱۲-۱- برخی از واکنش های انجام شده با مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]_2$  ..... ۱۴
- ۱۳-۱-  $\alpha$ -آمینونیتریل ها ..... ۱۶
- ۱-۱۳-۱- روش های سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل ها ..... ۱۷
- ۱۴-۱- شیمی فلزات واسطه ..... ۲۰
- ۱۵-۱- پالادیم ..... ۲۱
- ۱-۱۵-۱- پالادیم کلرید ..... ۲۲
- ۱۶-۱- روش های تشکیل پیوند کربن-فلز ..... ۲۳
- ۱-۱۶-۱- افزایش اکسایشی ..... ۲۳
- ۲-۱۶-۱- جابجایی فلزی ..... ۲۳
- ۱۷-۱- واکنش های جفت شدن ..... ۲۴
- ۱-۱۷-۱- واکنش های جفت شدن متقاطع ..... ۲۴
- ۲-۱۷-۱- واکنش های جفت شدن یکسان ..... ۲۴
- ۱۸-۱- واکنش های جفت شدن کربن-کربن ..... ۲۴
- ۱۹-۱- ۴-دی آزایی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان (DABCO) ..... ۲۵
- ۱-۱۹-۱- برخی از کاربردهای دابکو و مشتقات آن در واکنش های آلی ..... ۲۶
- ۲۰-۱- واکنش سوزوکی ..... ۲۸
- ۱-۲۰-۱- واکنش سوزوکی با کاتالیزورهای پالادیم ..... ۲۹
- ۲۱-۱- هدف کار ..... ۳۲

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد و دستگاه های مورد استفاده ..... ۳۳
- ۲-۲- روش تهیه مایع یونی  $([ChCl][ZnCl_2]_2)$  ..... ۳۴
- ۲-۲-۱- شناسایی طیفی مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]_2$  ..... ۳۴
- ۳-۲- روش کلی تهیه  $\alpha$ -آمینونیتریل ها در حضور مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]_2$  در شرایط بدون حلال ..... ۳۴
- ۱-۳-۲- روش تهیه ۲-آنیلینو-۲- (۴،۳-دی متوکسی فنیل) استونیتریل توسط مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]_2$  در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق، یک سنتز نمونه ..... ۳۵

- ۲-۳-۲ روش تهیه ۲-آنیلینو-۲-(۴-نیتروفنیل) پروپانیتریل توسط مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]$  در شرایط بدون حلال و در دمای  $50^\circ C$ ، یک سنتز نمونه ..... ۳۵
- ۲-۳-۳ شناسایی طیفی  $\alpha$ -آمینونیتریل ها ..... ۳۵
- ۲-۴-۲ روش تهیه نمک بیس (۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزانیای سیکلو [۲،۲،۲] اکتان) تتراکلرو- $\mu$ -دی کلرودی پالادیت (II) (نمک پالادیم (۱)) ..... ۳۷
- ۲-۴-۱ شناسایی طیفی نمک پالادیم (۱) ..... ۳۸
- ۲-۵-۲ روش کلی سنتز بی فیل ها در واکنش سوزوکی با استفاده از نمک پالادیم (۱) به عنوان کاتالیزور و در دمای اتاق ... ۳۸
- ۲-۵-۱ روش سنتز نمونه ترکیب ۳-فنیل نیتروبنزن با استفاده از فنیل بورونیک اسید و ۳-یدو نیتروبنزن در حضور کاتالیزور نمک پالادیم (۱) در دمای اتاق ..... ۳۸
- ۲-۵-۲ روش سنتز نمونه ۴-فنیل نیتروبنزن با استفاده از فنیل بورونیک اسید و ۱-برومو-۴-نیتروبنزن در حضور کاتالیزور نمک پالادیم (۱) در دمای  $60^\circ C$  ..... ۳۹
- ۲-۵-۳ روش سنتز نمونه (۴-متوکسی فنیل) بنزونیتریل با استفاده از ۴-متوکسی فنیل بورونیک اسید و ۴-بروموبنزونیتریل در حضور کاتالیزور نمک پالادیم (۱) در دمای اتاق ..... ۳۹
- ۲-۵-۴ روش سنتز نمونه ۴-فنیل نیتروبنزن با استفاده از فنیل بورونیک اسید و ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن در حضور کاتالیزور نمک پالادیم (۱) در دمای  $100^\circ C$  ..... ۳۹
- ۲-۵-۵ شناسایی طیفی محصول های تولید شده از واکنش جفت شدن سوزوکی ..... ۴۰

#### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱-۱ تهیه مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]$  ..... ۴۲
- ۳-۲-۲ تهیه  $\alpha$ -آمینونیتریل ها در حضور کاتالیزور  $[ChCl][ZnCl_2]$  در دمای اتاق و در شرایط بدون حلال ..... ۴۳
- ۳-۳-۳ تهیه و شناسایی نمک بیس (۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزانیای سیکلو [۲،۲،۲] اکتان) تتراکلرو- $\mu$ -دی کلرودی پالادیت (II) (نمک پالادیم (۱)) ..... ۴۸
- ۳-۴-۳ سنتز و شناسایی ترکیب های حاصل از واکنش جفت شدن سوزوکی با آریل هالید های مختلف با استفاده از نمک پالادیوم (۱) ..... ۴۹
- ۳-۴-۱ مکانیسم واکنش جفت شدن سوزوکی ..... ۶۰
- ۳-۵-۵ نتیجه گیری ..... ۶۲
- ۳-۶-۶ آینده نگری ..... ۶۳



|     |       |               |
|-----|-------|---------------|
| ۶۴  | ..... | ضمیمه         |
| ۱۰۱ | ..... | مراجع         |
| ۱۰۸ | ..... | چکیده انگلیسی |

## فهرست جداول

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۱۰   | جدول (۱-۱) اثر آنیون ها و کاتیون های مختلف بر نقطه ذوب مایع های یونی   |
| ۴۴   | جدول (۱-۳) بررسی شرایط مختلف تهیه ۲-آنیلینو-۲-(۴-کلرو) استونیتریل در حضور معرف $[\text{ChCl}][\text{ZnCl}_2]_2$ به منظور بهینه کردن واکنش در شرایط بدون حلال |
| ۴۵   | جدول (۲-۳) سنتز مشتق های مختلف $\alpha$ -آمینو نیتریل ها در حضور مایع یونی $[\text{ChCl}][\text{ZnCl}_2]_2$ در شرایط بدون حلال و دمای محیط                   |
| ۴۸   | جدول (۳-۳) مقایسه عملکرد کاتالیزوری $[\text{ChCl}][\text{ZnCl}_2]_2$ با برخی کاتالیزورهای گزارش شده در سنتز ۲-آنیلینو-۲-(۴-کلرو فنیل) استونیتریل             |
| ۵۲   | جدول (۴-۳) بهینه سازی نوع حلال، بازو مقدار آن، دما و مقدار کاتالیزور برای واکنش جفت شدن سوزوکی با استفاده از کاتالیزور نمک پالادیم (۱)                       |
| ۵۳   | جدول (۵-۳) واکنش سوزوکی آریل هالیدهای مختلف با آریل بورونیک اسید در حضور کاتالیزور نمک پالادیم (۱)   |
| ۵۹   | جدول (۶-۳) بهینه سازی نوع حلال، دما و شرایط واکنش برای واکنش جفت شدن سوزوکی با استفاده از آریل کلریدها   |

## فهرست شکل‌ها

| عنوان   | صفحه |
|---|------|
| شکل (۱-۱) نمودار پیشرفت واکنش در حضور کاتالیزور.....  | ۴    |
| شکل (۲-۱) چرخه عملکرد کاتالیزور.....  | ۶    |
| شکل (۳-۱) نمونه‌هایی از کاتیون‌ها و آنیون‌های معمول مورد استفاده در مایع‌های یونی.....                                | ۸    |
| شکل (۴-۱) اکسایش الکل‌ها به آلدهیدها در حضور مایع یونی متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات.....                          | ۱۱   |
| شکل (۵-۱) سنتز زانتن‌ها در حضور مایع یونی [TEBSA][HSO <sub>4</sub> ].....   | ۱۱   |
| شکل (۶-۱) سنتز بیس ایندولیل متان‌ها با استفاده از مایع یونی ۳-متیل-۱-سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید.....            | ۱۱   |
| شکل (۷-۱) واکنش تراکمی Knoevenagel با استفاده از مایع یونی بوتیل دابکو تترافلئوروبورات.....                           | ۱۲   |
| شکل (۸-۱) اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها در حضور مایع یونی متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات.....                      | ۱۲   |
| شکل (۹-۱) واکنش هنری با استفاده از مایع یونی ۱ و ۳ و ۳-تترا متیل گوانیدینیوم لاکتات.....                              | ۱۲   |
| شکل (۱۰-۱) کولین کلرید.....   | ۱۳   |
| شکل (۱۱-۱) ساختار مایع یونی [ChCl][ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....   | ۱۴   |
| شکل (۱۲-۱) واکنش O-استیل دار کردن مونوساکاریدها با استفاده از مایع یونی [ChCl][ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ..... | ۱۴   |
| شکل (۱۳-۱) واکنش دیلز-آلدر با استفاده از مایع یونی [ChCl][ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....                      | ۱۵   |
| شکل (۱۴-۱) محافظت گروه کربونیل با استفاده از مایع یونی [ChCl][ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....                  | ۱۵   |
| شکل (۱۵-۱) واکنش سنتز ایندول فیشر با استفاده از مایع یونی [ChCl][ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....               | ۱۶   |
| شکل (۱۶-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها با کاتالیزور ایندیوم (III) آیوداید.....  | ۱۷   |
| شکل (۱۷-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها با کاتالیزور سیلیکا-S-سولفونیک اسید.....   | ۱۷   |
| شکل (۱۸-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها در حلال تری‌فلئورواتانول.....  | ۱۷   |
| شکل (۱۹-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها با کاتالیزور لیتیم تترافلئوروبورات.....  | ۱۸   |
| شکل (۲۰-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها با کاتالیزور Fe(Cp) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> .....                               | ۱۸   |
| شکل (۲۱-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها تحت فشار.....  | ۱۸   |
| شکل (۲۲-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها با کاتالیزور ید.....   | ۱۹   |
| شکل (۲۳-۱) سنتز α-آمینونیتریل‌ها با کاتالیزور K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> .....                                  | ۱۹   |

- شکل (۱-۲۴) سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل ها با استفاده از بستر متخلخل آلومیناسیلیکا ..... ۱۹
- شکل (۱-۲۵) سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل ها با کاتالیزور زیر کونیوم هیدروژن سولفات ..... ۱۹
- شکل (۱-۲۶) طرح کلی فرآیند افزایش اکسایشی و حذف کاهشی ..... ۲۳
- شکل (۱-۲۷) فرآیند جابجایی فلزی ..... ۲۴
- شکل (۱-۲۸) طرح کلی واکنش های جفت شدن شدن ..... ۲۴
- شکل (۱-۲۹) چرخه کاتالیزوری واکنش های جفت شدن کربن-کربن ..... ۲۵
- شکل (۱-۳۰) واکنش سونوگاشیرا با استفاده از دابکو به عنوان کاتالیزور ..... ۲۶
- شکل (۱-۳۱) دابکو و نمک بنزیل کلرید آن ..... ۲۶
- شکل (۱-۳۲) سنتز آلدوکسیم ها از آلدهیدها و کتون ها در حضور دابکو و  $\pi$ -بنزیل دابکو برومید ..... ۲۶
- شکل (۱-۳۳) سنتز سولفونیک کربوکسیلیک انیدریدها در حضور دابکو ..... ۲۷
- شکل (۱-۳۴) محافظت زدایی از دی تیواستال ها در حضور  $\pi$ -بنزیل دابکو تری برومید ..... ۲۷
- شکل (۱-۳۵) تهیه استرها و انیدریدها در حضور دابکو ..... ۲۷
- شکل (۱-۳۶) طرح کلی واکنش سوزوکی ..... ۲۸
- شکل (۱-۳۷) اولین واکنش سوزوکی با استفاده از کاتالیزور پالادیم ..... ۲۸
- شکل (۱-۳۸) تشکیل کمپلکس ate در واکنش با ترکیب های اورگانوبوران ..... ۲۹
- شکل (۱-۳۹) اورگانوبوران های متداول در واکنش سوزوکی ..... ۲۹
- شکل (۱-۴۰) واکنش سوزوکی با کاتالیزور پالادیم استات ولیگانند دابکو ..... ۲۹
- شکل (۱-۴۱) واکنش سوزوکی با کاتالیزور پالادیم استات در مایع یونی تترابوتیل آمونیوم برومید به عنوان حلال ..... ۳۰
- شکل (۱-۴۲) واکنش سوزوکی با کاتالیزور کمپلکس حلقوی پالادیم ..... ۳۰
- شکل (۱-۴۳) واکنش سوزوکی با کاتالیزور ایمیدازولیوم تراکلروپالادیت ..... ۳۱
- شکل (۱-۴۴) واکنش سوزوکی با کمپلکس  $N$ -هتروسیکلیک کاربن-پالادیم کلرید-ایمیدازول به عنوان کاتالیزور ..... ۳۱
- شکل (۳-۱) سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل ها با استفاده از مایع یونی  $[ChCl][ZnCl_2]_2$  ..... ۴۳
- شکل (۳-۲) مکانیسم واکنش استر کر ..... ۴۸
- شکل (۳-۳) سنتز کاتالیزور نمک پالادیم (۱) ..... ۴۹
- شکل (۳-۴) واکنش سوزوکی با استفاده از نمک پالادیوم (۱) به عنوان کاتالیزور ..... ۵۰
- شکل (۳-۵) طرح کلی برای مکانیسم واکنش سوزوکی ..... ۶۰

- شکل (۳-۶) کروماتوگرام واکنش سوزوکی ۴-بروموبنزونیتریل و فنیل بورونیک اسید در حلال استونیتریل و دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و یک اکی والان  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $0/035$  مول درصد نمک پالادیم (۱) ..... ۶۵
- شکل (۳-۷) کروماتوگرام واکنش سوزوکی ۴-بروموبنزونیتریل و فنیل بورونیک اسید در حلال اتانول و دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و یک اکی والان  $\text{NaOAc}$  و  $0/035$  مول درصد نمک پالادیم (۱) ..... ۶۵
- شکل (۳-۸) کروماتوگرام واکنش سوزوکی ۴-بروموبنزونیتریل و فنیل بورونیک اسید در حلال دی اکسان و دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و یک اکی والان  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $0/035$  مول درصد نمک پالادیم (۱) ..... ۶۶
- شکل (۳-۹) کروماتوگرام واکنش سوزوکی ۴-بروموبنزونیتریل و فنیل بورونیک اسید در حلال اتانول و دمای اتاق و دو اکی والان  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $0/05$  مول درصد نمک پالادیم (۱) ..... ۶۶
- شکل (۳-۱۰) طیف FT IR مایع یونی کولین کلرید  $(\text{ZnCl}_2)_2$  (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۶۷
- شکل (۳-۱۱) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۳-۴ دی متوکسی فنیل) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۶۸
- شکل (۳-۱۲) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۳-۴ دی متوکسی فنیل) استونیتریل (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۹
- شکل (۳-۱۳) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۴-نیترو فنیل) پروپانیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۰
- شکل (۳-۱۴) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۴-نیترو فنیل) پروپانیتریل (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۱
- شکل (۳-۱۵) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۴-نیترو فنیل) پروپانیتریل (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۲
- شکل (۳-۱۶) طیف FT IR ترکیب متیل-۴-(سیانو) فنیل آمینو) متیل) بنزوات (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۳
- شکل (۳-۱۷) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب متیل-۴-(سیانو) فنیل آمینو) متیل) بنزوات (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۴
- شکل (۳-۱۸) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(فنیل) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۵
- شکل (۳-۱۹) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۶،۲-دی کلرو فنیل) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۶
- شکل (۳-۲۰) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۴-سیانوفنیل) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۷
- شکل (۳-۲۱) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۴-کلرو فنیل) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۸
- شکل (۳-۲۲) طیف FT IR ترکیب ۲-آنیلینو-۲-(۴-متیل فنیل) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۷۹
- شکل (۳-۲۳) طیف FT IR ترکیب ۱-آنیلینو-سیکلوپنتان کربونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۸۰
- شکل (۳-۲۴) طیف FT IR ترکیب ۱-آنیلینو-سیکلوپنتان کربونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۸۱
- شکل (۳-۲۵) طیف FT IR ترکیب ۴-فنیل-۲-(فنیل آمینو)-۳-بوتن نیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۸۲
- شکل (۳-۲۶) طیف FT IR ترکیب ۲-فورانیل-۲-(فنیل آمینو) استونیتریل (قرص  $\text{KBr}$ ) ..... ۸۳

- شکل (۲۷-۳) طیف FT IR ترکیب بیس (۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزانیای بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان) تتراکلرو- $\mu$ -دی کلرودی پالادیت (II) (قرص KBr)..... ۸۴
- شکل (۲۸-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب بیس (۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزانیای بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان) تتراکلرو- $\mu$ -دی کلرودی پالادیت (II) (حلال DMSO) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۸۵
- شکل (۲۹-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب بیس (۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزانیای بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان) تتراکلرو- $\mu$ -دی کلرودی پالادیت (II) (حلال DMSO) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۸۶
- شکل (۳۰-۳) طیف FT IR ترکیب ۳-فنیل نیتروبنزن (قرص KBr)..... ۸۷
- شکل (۳۱-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۳-فنیل نیتروبنزن (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۸۸
- شکل (۳۲-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۳-فنیل نیتروبنزن (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۸۹
- شکل (۳۳-۳) طیف FT IR ترکیب ۴-فنیل استوفنون (قرص KBr)..... ۹۰
- شکل (۳۴-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۴-فنیل استوفنون (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۹۱
- شکل (۳۵-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۳-فنیل استوفنون (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۹۲
- شکل (۳۶-۳) طیف FT IR ترکیب ۳-فنیل کلروبنزن (قرص NaCl)..... ۹۳
- شکل (۳۷-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۳-فنیل کلروبنزن (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۹۴
- شکل (۳۸-۳) طیف FT IR ترکیب ۴-فنیل کلروبنزن (قرص KBr)..... ۹۵
- شکل (۳۹-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۴-فنیل کلروبنزن (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۹۶
- شکل (۴۰-۳) طیف FT IR ترکیب ۴-فنیل نیتروبنزن (قرص KBr)..... ۹۷
- شکل (۴۱-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۴-فنیل نیتروبنزن (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۹۸
- شکل (۴۲-۳) طیف FT IR ترکیب ۴-فنیل بنزآلدهید (قرص KBr)..... ۹۹
- شکل (۴۳-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۴-فنیل بنزآلدهید (حلال  $\text{CDCl}_3$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ..... ۱۰۰

## چکیده

در سال‌های اخیر، به دلیل توسعه شیمی سبز، مایع‌های یونی به عنوان جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی متداول و همچنین به عنوان کاتالیست‌های سبز مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند. مایع‌های یونی خواص بی‌نظیری از قبیل عدم اشتعال، پایداری حرارتی بالا، فشار بخار ناچیز، حلالیت زیاد و راحتی بازیابی را دارا هستند. در سال‌های اخیر، مایع‌های یونی ایجاد شده حاوی ترکیب ارزان و زیست‌تخریب پذیر کولین کلرید توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. واکنش‌های تراکمی چند جزئی تک ظرفی به دلیل تشکیل پیوندهای کربن-کربن، کربن-هترواتم در یک مرحله، شرایط ساده و ملایم، صرفه جویی انرژی و سازگاری با محیط زیست بسیار مورد توجه هستند. و تحقیقات در شیمی آلی به سمت توسعه واکنش‌های چند جزئی تک مرحله‌ای مطابق با اهداف شیمی سبز گسترش یافته است. به واکنش‌های حالت جامد یا بدون حلال نیز به دلیل اینکه در این واکنش‌ها از حلال‌های آلی استفاده نمی‌شود واکنش‌های سبز یا تمیز گفته می‌شود.  $\alpha$ -آمینونتریل‌ها حدواسط‌های مهمی در تهیه آمینواسیدها و سایر ترکیبات هتروسیکل حاوی نیتروژن و همچنین مولکول‌های دارویی هستند. از اینرو، این ترکیبات در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. واکنش استرکری یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تهیه  $\alpha$ -آمینونتریل‌ها در بین روش‌های مختلف گزارش شده می‌باشد. در این واکنش،  $\alpha$ -آمینونتریل‌ها به وسیله تراکم بین سه جزء شامل ترکیب کربونیل‌دار (آلدهید یا کتون)، آمین و یک منبع سیانید سنتز می‌شوند.

به دلیل کاربرد گسترده واکنش‌های تشکیل پیوندهای کربن-کربن در زمینه‌های مختلف از جمله در سنتز ترکیب‌های فعال، مواد با کارایی بالا و محصولات طبیعی، در سال‌های اخیر این واکنش‌ها به ابزاری قدرتمند در شیمی آلی تبدیل شده‌اند. واکنش جفت شدن متقاطع آریل هالیدها با آریل بورونیک اسیدها که واکنش سوزوکی نامیده می‌شود، یکی از فراگیرترین و مشهورترین روش‌ها برای ساختن پیوند کربن-کربن شده است. این حقیقت که محصول‌های این واکنش یعنی بی‌آریل‌ها اجزای ساختاری مهمی در پلیمرها، ترکیبات شیمیایی کشاورزی، محصولات طبیعی و حدواسط‌های دارویی هستند، این روش را تبدیل به یک ابزار مهم و معمول در سنتز ترکیبات آلی کرده است. ترکیبات پالادیم به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور در این واکنش به کار گرفته شده‌اند. در دو دهه اخیر، تلاش‌های زیادی صورت گرفته است تا سیستم‌های کاتالیزوری کارآمدتری برای واکنش سوزوکی توسعه داده شود.

در این پروژه، ابتدا با استفاده از کولین کلرید و کلرید روی، یک مایع یونی ارزان قیمت و زیست‌تخریب‌پذیر با خاصیت اسیدلویس ساخته شد و سپس این مایع یونی در سنتز  $\alpha$ -آمینونتریل‌ها به کار گرفته شد. در این واکنش آلدهیدها و کتون‌های مختلف با آنیلین و تری متیل سایلایل سیانید (TMSCN) واکنش داده شدند و  $\alpha$ -آمینونتریل‌های مربوطه را با راندمان‌های عالی تولید کردند. مزیت این مایع یونی در این بود که ترکیبات حلقوی حساس به محیط اسیدی، در حضور این مایع یونی بدون اینکه پلیمریزه شوند به  $\alpha$ -آمینونتریل‌های مربوطه تبدیل شدند.

در قسمت بعد، از نمک ۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزانیابی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان کلرید (n-بنزیل دابکو کلرید) و پالادیم کلرید، یک نمک پالادیم ساخته شد که به عنوان کاتالیزور در واکنش سوزوکی برای سنتز بی‌فنیل‌ها به کار گرفته شد. در این واکنش آریل‌یدها و آریل‌پرومیدهای مختلف در دمای اتاق و در حلال سبز اتانول و در حضور باز  $K_2CO_3$  با آریل بورونیک اسیدها جفت شدن شدند. سپس با تغییر شرایط واکنش و افزودن تترابوتیل آمونیوم برومید، کاتالیزور ساخته شده برای سنتز بی‌فنیل‌ها از آریل کلریدها که ارزان‌تر و در دسترس‌تر می‌باشند، به کار گرفته شد. راندمان‌های به دست آمده در این واکنش بسیار عالی بودند. نمک پالادیم به کار برده شده در این پروژه نسبت به حضور اکسیژن در محیط مقاوم بوده و بنابراین واکنش‌ها تحت اتمسفر هوا انجام شدند.

**کلمات کلیدی:** کولین کلرید،  $\alpha$ -آمینونتریل‌ها، تری متیل سایلایل سیانید، واکنش سوزوکی، پالادیم کلرید، n-بنزیل دابکو کلرید،

تترابوتیل آمونیوم برومید

## فصل اول

### مقدمه

#### کاتالیزور<sup>۱</sup>

##### ۱-۱ ریشه لغوی کاتالیزور

کلمه کاتالیزور از دو صفت ((کاتا)) و ((لیزور)) تشکیل شده است که در زبان یونانی کاتا به معنای افتادن یا پایین افتادن، و لیزور به معنای قطعه قطعه کردن می‌باشد. در برخی زبان‌ها نیز کاتالیزور را به معنای گردهم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده اند [۱].

##### ۲-۱ تاریخچه کاتالیزور

اولین کار در توضیح اینکه چرا یک واکنش کاتالیزوری انجام می‌گیرد و کاتالیزور چه نقشی دارد، توسط فارادی<sup>۲</sup> انجام شد. در یک برهه‌ی زمانی، کشف کاتالیزورها صرفاً با شانس و تصادف همراه بود [۲]. به عنوان مثال، دماسنجی که گروب<sup>۳</sup> در مخلوط سولفوریک اسید و نفتالین قرار داده بود، شکسته شد و جیوه دماسنج وارد محیط واکنش شد. جیوه باعث اکسایش نفتالین شد و در ظرف واکنش انیدریدفتالیک تولید شد و بدین ترتیب جیوه به عنوان کاتالیزور در این فرآیند شناخته شد [۳].

---

<sup>1</sup> Catalyst

<sup>2</sup> Faraday

<sup>3</sup> Grobe



اولین گزارش استفاده از کاتالیزور، مربوط به کریشهف<sup>۱</sup> می‌باشد که در سال ۱۸۱۴ با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور، توانست نشاسته را به قند هیدرولیز کند [۳]. در سال ۱۸۱۷ هامفری دیوی<sup>۲</sup>، گزارش‌های جدیدی را در زمینه فعالیت کاتالیزورها ارائه کرد. وی متوجه شد که با وارد کردن یک قطعه سیم پلاتین در مخلوطی از هوا و گاز ذغال، پلاتین گرم می‌شود و این پدیده را این گونه توجیه کرد که در این آزمایش بدون این که ماهیت شیمیایی سیم پلاتین تغییر کند یک واکنش اکسایش در حال انجام است. سه سال بعد، یعنی در سال ۱۸۲۰ ادموند دیوی<sup>۳</sup>، به جای سیم پلاتین از ذرات پلاتین استفاده کرد و متوجه شد که اکسایش به راحتی در دمای اتاق انجام می‌گیرد. به دنبال آن دوبراینر<sup>۴</sup> در سال ۱۸۲۳ پی برد که بخار اتانول با اکسیژن در حضور پلاتین واکنش داده و در نتیجه آن، استیک اسید تولید می‌شود. همچنین هنری<sup>۵</sup> در سال ۱۸۲۴ نشان داد که در ترکیب هیدروژن و اکسیژن، اتیلن می‌تواند به عنوان بازدارنده و خنثی کننده نقش پلاتین عمل کرده و از این فعل و انفعال جلوگیری نماید. در سال ۱۸۳۱ پرگرین فیلیپس<sup>۶</sup>، اکسایش  $SO_2$  به  $SO_3$  را توسط این کاتالیزور و همچنین مسموم شدن پلاتین توسط هیدروژن سولفید را گزارش کرد.

در سال ۱۸۳۶ برزیلیوس<sup>۷</sup>، با بررسی کارهای انجام شده طی ۳۰ تا ۴۰ سال، متوجه وجوه مشترکی در واکنش‌های شیمیایی گزار شده گردید [۴]. او اظهار کرد که کاتالیزورها موادی هستند که قادر به فعال ساختن واکنش دهنده‌ها، در دمایی می‌باشند که بدون حضور کاتالیزور واکنش در آن دما به کندی انجام می‌گیرد.

اولین کاربردهای صنعتی کاتالیزورها در سال ۱۹۲۳ با هیدروژن‌دار کردن کربن منواکسید، به وسیله کاتالیزور نایکنواخت  $ZnO-Cr_2O_3$  به منظور تولید صنعتی متانول، توسط یک شرکت آلمانی، با ظرفیت روزانه بین ۱۰ تا ۲۰ تن صورت پذیرفت [۳]. در اوایل قرن بیستم، میتاش و هابر<sup>۸</sup> با استفاده از کاتالیزور ویژه‌ای، موفق به تولید آمونیاک از ترکیب هیدروژن و نیتروژن شدند.

انقلاب تکنولوژیک در زمینه کاتالیزور، مربوط به نیمه دوم قرن بیستم، یعنی بین سال‌های ۱۹۵۰ تا ۱۹۸۰ می‌باشد. دهه ۱۹۶۰ دهه‌ای است که با تولید کاتالیزورهای زیگلر-ناتا<sup>۹</sup> ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک ساخته شد.

### ۳-۱ تعریف کاتالیزور

پدیده کاتالیزوری اولین بار توسط برزیلیوس، شیمیدان سوئدی، در سال ۱۸۳۶ به این صورت تعریف شد: نیروی کاتالیزوری به قدرت ذاتی یک سری از مواد برمی‌گردد که قادرند انرژی فعالسازی واکنش را کاهش دهند [۵]. در ادامه استوالد<sup>۱۰</sup> تعریف دیگری را برای کاتالیزور ارائه نمود: کاتالیزورها ترکیب‌هایی هستند که با تشکیل

<sup>1</sup> Kirchoff

<sup>2</sup> Hamfry Davy

<sup>3</sup> Edmond Davy

<sup>4</sup> Dobreiner

<sup>5</sup> Henry

<sup>6</sup> Pergreen Philips

<sup>7</sup> Berzelius

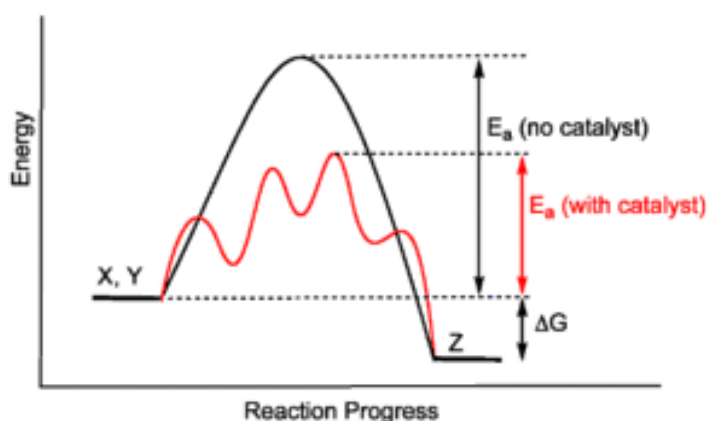
<sup>8</sup> Habber and Mitasch

<sup>9</sup> Zigler and Nata

<sup>10</sup> Ostwald

گونه‌های حدواسط با انرژی کمتر، باعث افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی شده و خود در پایان بدون تغییر در ساختار شیمیایی قابل بازیابی می‌باشند [۶]. اما امروزه، کاتالیزور یا آسانگر ماده‌ای را می‌گویند که اگر به مخلوط واکنشی افزوده شود، سرعت رسیدن ماده به حالت تعادل در سیستم را، بدون آنکه خود دستخوش تغییر شیمیایی پایدار شود تغییر می‌دهد و معمولاً آن را افزایش می‌دهد. کاتالیزور نمی‌تواند موجب وقوع واکنش‌هایی شود که از نظر ترمودینامیک امکان وقوع ندارند. بعلاوه صرفاً حضور کاتالیزور نیست که (احتمالاً بعنوان یک بخش فعال‌کننده) موجب اثر بر سرعت واکنش می‌شود. در یک واکنش کاتالیزوردار، کاتالیزور در یک مرحله عملاً مصرف می‌شود و در مرحله بعدی بار دیگر تولید می‌گردد و این عمل بارها تکرار می‌گردد، بدون آنکه کاتالیزور دچار تغییر دائمی شود.

بنابراین کار کاتالیزور آن است که راه تازه‌ای برای پیشرفت واکنش می‌گشاید. بدین ترتیب مکانیسم واکنش کاتالیزی با یک واکنش بی‌کاتالیزور تفاوت دارد. انرژی فعال‌سازی<sup>۱</sup> واکنش به کمک کاتالیزور کمتر از انرژی فعال‌سازی همان واکنش بدون کاتالیزور می‌باشد [۷].



شکل (۱-۱) نمودار پیشرفت واکنش در حضور کاتالیزور [۷].

#### ۴-۱ انواع کاتالیزورها

به طور کلی، کاتالیزورها را بر اساس نوع فازی که در آن برهم‌کنش‌های شیمیایی اتفاق می‌افتند، می‌توان به دو دسته یکنواخت<sup>۲</sup> و غیریکنواخت<sup>۳</sup> تقسیم‌بندی نمود.

##### ۴-۱-۱ کاتالیزورهای یکنواخت: در نوع یکنواخت، کاتالیزور و مواد واکنش‌دهنده همگی در یک فاز قرار

دارند و هیچ مرز مشخصی بین آن‌ها نمی‌توان در نظر گرفت. کاتالیزورهای یکنواخت به علت هم‌فاز بودن با واکنشگرها، باعث سهولت انجام واکنش می‌شوند.

<sup>1</sup> activation energy

<sup>2</sup> homogeneous

<sup>3</sup> heterogeneous

۴-۱- ۲- کاتالیزورهای غیریکنواخت: در یک کاتالیزور غیریکنواخت یا کاتالیزور سطحی، کاتالیزور و واکنشگرها در دو فاز مجزا کنار هم قرار دارند. در این فرآیند، مولکول‌های واکنش‌دهنده بر سطح کاتالیزور جذب می‌شوند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت می‌پذیرد [۸، ۹ و ۱۰]. در اکثر موارد، کاتالیزور غیریکنواخت کاتالیزور جامد است که از تماس با آن واکنشگرهای گازی یا مایع وارد واکنش می‌شوند؛ در نتیجه در بسیاری از مواقع از عبارت ((کاتالیزور تماسی)) برای نامیدن کاتالیزور غیریکنواخت استفاده می‌شود [۱۱].

در یک دسته بندی دیگر کاتالیزور به دو نوع کاتالیزور مرغوب و نامرغوب تقسیم می‌شود:

- کاتالیزور مرغوب: کاتالیزور مرغوب به کاتالیزوری گفته می‌شود که فقط اجازه تشکیل یک نوع محصول را بدهد.
- کاتالیزور نامرغوب: اگر در حضور کاتالیزور محصولات متفاوتی امکان تشکیل داشته باشند کاتالیزور نامرغوب تلقی می‌شود.

### ۳-۴-۱- کاتالیزورهای طبیعی (آنزیم)<sup>۱</sup>

بسیاری از فرآیندهای صنعتی به اعمالی بستگی دارند که با کاتالیزور صورت می‌گیرند. ولی کاتالیزورهایی که برای انسان اهمیت بیشتری دارند، کاتالیزورهای طبیعی یعنی آنزیم‌ها هستند. این مواد فوق العاده پیچیده، فرآیندهای حیاتی مانند گوارش و سنتز سلولی را کاتالیز می‌کنند. عده زیادی از واکنش‌های شیمیایی پیچیده که در بدن صورت می‌گیرد و برای حیات ما ضرورت دارد، به علت اثر آنزیم‌ها در دمای بدن امکان وقوع پیدا می‌کنند. هزاران آنزیم وجود دارند که هر یک وظیفه خاصی را انجام می‌دهند. تحقیق درباره ساختمان و عمل آنزیم‌ها، نویدهای فراوانی درباره پیشرفت شناخت عوامل بیماری و مکانیسم رشد می‌دهد.

صرف نظر از تقسیم‌بندی ارائه شده برای کاتالیزورها، معیارهای زیر برای انواع کاتالیزور مصداق دارند:

- ۱- اگرچه کاتالیزور بر سرعت واکنش اثر می‌گذارد، اما نمی‌تواند در یک واکنش برگشت پذیر موقعیت تعادل را تغییر دهد.
- ۲- به طور نظری، کاتالیزور را می‌توان بدون آن که دستخوش تغییر شیمیایی شود، در پایان واکنش به دست آورد، هر چند ممکن است از لحاظ فیزیکی تغییر کرده باشد.

### ۵-۱- ویژگی‌های کاتالیزور

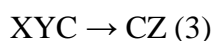
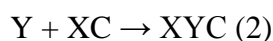
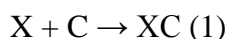
یک کاتالیزور خوب باید خصوصیت‌های ویژه‌ای داشته باشد تا بتواند سرعت انجام واکنش مورد نظر را افزایش دهد. از مهم‌ترین این ویژگی‌ها می‌توان به فعالیت، انتخاب پذیری و سازگاری با محیط اشاره نمود. فعالیت یک کاتالیزور به ساختار الکترونی و آرایش اتم‌ها در سطح آن، همچنین به قدرت و استحکام پیوند جذبی بستگی دارد. گمان می‌رود که نا همواری‌های سطح بلور و نقص‌های شبکه‌ای، مواضع فعال برای کاتالیز شدن باشند. هر چه تعداد این سایت‌های فعال بیشتر باشد، کاهش انرژی فعالسازی واکنش بیشتر و در نتیجه سرعت انجام آن زیادتر خواهد بود.

<sup>1</sup> enzyme

دومین ویژگی مهم کاتالیزورها، انتخاب‌پذیری<sup>۱</sup> آن‌ها می‌باشد. در پاره‌ای از موارد، یک کاتالیزور معین موجب سنتز نوعی محصول خاص از یک دسته از مواد می‌شود؛ حال آن‌که کاتالیزور دیگر منجر به ایجاد محصول‌های کاملاً متفاوتی از همان مواد می‌شود. بنابراین، کاتالیزور استفاده شده تعیین‌کننده نوع محصول یا محصول‌هایی خواهد بود که در انتها به دست خواهند آمد.

### ۱-۶ چگونگی عمل کاتالیزور

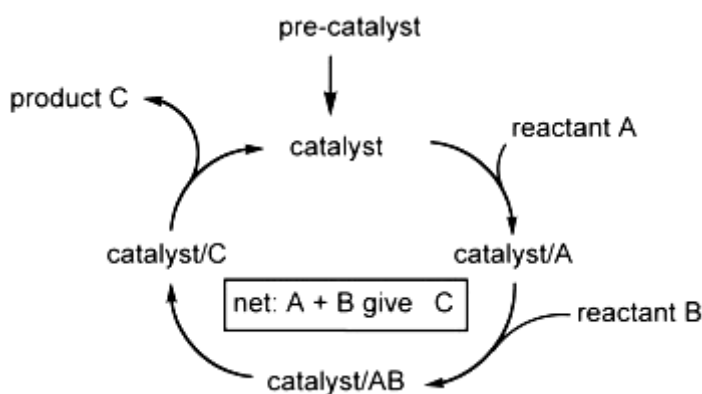
کاتالیزورها عموماً با یک یا تعداد بیشتری از واکنش‌دهنده‌ها، ترکیب می‌شود تا حدواسط‌هایی را ایجاد کند که می‌توانند به تشکیل محصول نهایی منجر شوند و در پایان فرآیند مجدداً کاتالیزور را تولید کنند. در زیر شمای کلی یک واکنش در حضور کاتالیزور نشان داده شده است. C نشانگر کاتالیزور، X و Y مواد واکنش‌دهنده و Z نشان‌دهنده محصول واکنش X با Y است.



اگرچه کاتالیزور در واکنش (۱) مصرف می‌شود، مجدداً در واکنش (۴) تولید می‌شود بنابراین، برای کل واکنش خواهیم داشت:



از آن‌جا که کاتالیزور در یکی از واکنش‌ها مجدداً تولید می‌شود، اغلب مقادیر کمی از آن برای افزایش سرعت واکنش کافی است. هرچند در عمل، گاهی اوقات کاتالیزورها در فرآیندهای ثانویه مصرف می‌شوند [۱۲].



شکل (۲-۱) چرخه عملکرد کاتالیزور [۱۲].

<sup>1</sup> selectivity