

الله أكبر  
الله أكبر

وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی گرایش (آلی)

تهیه  $\text{AlCl}_3$  تثبیت شده بر روی پلیمر و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور برای  
تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها، محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها و تبدیل  
مستقیم تری متیل سایللیل اترها به تتراهیدروپیرانیل اترها

توسط :

زهرا قبادیان قادی

استاد راهنما :

دکتر علیرضا پورعلی

استاد مشاور :

دکتر سید جواد معافی

شهریور 1389

به نام خدا

تهیه  $AlCl_3$  تثبیت شده بر روی پلیمر و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور برای  
تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها، محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها و تبدیل مستقیم  
تری متیل سایللیل اترها به تتراهیدروپیرانیل اترها

به وسیله‌ی:

زهرآ قبادیان قادی

پایان نامه

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

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

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

دکتر علیرضا پورعلی، استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر سید جواد معافی، استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد مشاور)

دکتر سید علی پورموسوی، استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد ناظر)

دکتر محمد باخرد، دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود (استاد داور)

دکتر اکبر هاشمی برزآبادی، استادیار دانشکده ریاضی و علوم کامپیوتر، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات

تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۸۹

## چکیده

تهیه  $\text{AlCl}_3$  تثبیت شده بر روی پلیمر و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها، محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها و تبدیل مستقیم تری متیل سایللیل اترها به تتراهیدروپیرانیل اترها

### بوسیله‌ی

### زهرا قبادیان قادی

واژه‌های کلیدی: پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین - کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]، آلومینیوم کلرید، تتراهیدروپیرانیل دار کردن، DHP، تری متیل سایللیل اتر، محافظت زدایی.

در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیزورهای اسید لوییس تثبیت شده بر روی پلیمر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این کاتالیزورها بعد از استفاده بازیافت شده و دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرند و همچنین به خاطر استفاده از بستر جامد غیر قابل حل، جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش آسان است. هدف این تحقیق تهیه پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین - کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید و استفاده از آن در کاتالیز واکنش‌های تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها، محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها و همچنین تبدیل مستقیم تری متیل سایللیل اتر به تتراهیدروپیرانیل اترهای مربوطه است. واکنش الکل‌های مختلف با ۳،۲- دی هیدرو-2H- پیران در مجاورت مقدار کاتالیزوری از کاتالیزور پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین - کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید در حلال استونیتریل و در دمای اتاق تتراهیدروپیرانیل اترهای مربوطه را با بهره‌های عالی تولید می‌کند. همچنین محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها به الکل‌های مربوطه در مجاورت این کاتالیزور پلیمری در دمای اتاق و حلال استونیتریل در شرایط ملایم انجام می‌شود. تبدیل مستقیم تری متیل سایللیل اترها به تتراهیدروپیرانیل اترهای مربوطه در مجاورت DHP و مقدار کاتالیزوری از کاتالیزور پلیمری در حلال استونیتریل و در دمای اتاق با بهره‌های عالی انجام می‌شود.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
2	فصل اول: مقدمه
2	1-1- شیمی آلومینیوم کلرید
3	1-1-1- واکنش های کاتالیز شده با $AlCl_3$
11	2-1-1- واکنش های کاتالیز شده با $AlCl_3$ تثبیت شده بر روی تکیه گاه جامد
14	2-2- محافظت الکل ها و فنول ها
15	1-2-1- تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنول ها
15	2-2-2- مروری بر روش های تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنول ها
31	3-1- محافظت زدایی تری متیل سایلیل اترها
31	1-3-1- محافظت زدایی تری متیل سایلیل اترها توسط واکنش گرهای مختلف
36	4-1- تبدیل مستقیم الکل سایلیل اترها به تتراهیدرو پیرانیل اترهای مربوطه
37	1-4-1- مروری بر یک روش تبدیل مستقیم الکل سایلیل اترها به تتراهیدرو پیرانیل اترها
38	5-1- هدف از تحقیق
40	فصل دوم: بخش تجربی
40	1-2- بخش عمومی
41	2-2- تهیه پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
	3-2- تهیه کاتالیزور آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
41	4-2- بازیافت کاتالیزور آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
41	5-2- تهیه تتراهیدرو پیرانیل اترها از الکل های مربوطه
42	1-5-2- روش کلی تهیه تتراهیدرو پیرانیل اترها با استفاده از آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]

- 42 2-5-2- تهیه 4- کلروبنزیل تتراهیدروپیرانیل اتر از 4- کلروبنزیل الکل با استفاده از کاتالیزور آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 43 6-2- محافظت زدایی تری متیل سایلیل اترها
- 43 1-6-2- روش کلی محافظت زدایی تری متیل سایلیل اترها با استفاده از آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین- کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 43 2-6-2- محافظت زدایی 4- متوکسی بنزیل تری متیل سایلیل اتر با استفاده از آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 44 7-2- تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از تری متیل سایلیل اترها
- 44 1-7-2- روش کلی تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از تری متیل سایلیل اترها با استفاده از آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 44 2-7-2- تهیه 4- متوکسی بنزیل تتراهیدروپیرانیل اتر از 4- متوکسی بنزیل تری متیل سایلیل اتر با استفاده از کاتالیزور آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 45

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- 47 1-3- تهیه کاتالیزور آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 50 2-3- تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از الکلها با استفاده از آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید]
- 59 3-3- محافظت زدایی تری متیل سایلیل اترها توسط کاتالیزور پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید
- 66 4-3- تهیه مستقیم تتراهیدروپیرانیل اترها از تری متیل سایلیل اترها توسط کاتالیزور پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید
- 71 5-3- نتیجه گیری

73 - منابع

87 - پیوست

## فهرست جداول

عنوان و شماره	صفحه
جدول 3-1: بررسی اثر حلال در تهیه 4- کلرو بنزیل تتراهیدروپیرانیل اتر از 4- کلرو بنزیل الکل	51
جدول 3-2: تهیه 4- کلرو بنزیل تتراهیدروپیرانیل اتر از 4- کلرو بنزیل الکل در مقادیر مختلف از کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید	52
جدول 3-3: نتایج تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از الکلها در مجاورت کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید	53
جدول 3-4: مقایسه تتراهیدروپیرانیل دار کردن 4- متوکسی بنزیل الکل در مجاورت کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید با تتراهیدروپیرانیل دار کردن این الکل در مجاورت برخی از کاتالیزورهای گزارش شده	58
جدول 3-5: بررسی اثر حلال بر روی تهیه 4- متوکسی بنزیل الکل از 4- متوکسی بنزیل تری متیل سایلبل اتر	60
جدول 3-6: تهیه 4- متوکسی بنزیل الکل از 4- متوکسی بنزیل تری متیل سایلبل اتر در مقادیر مختلف از کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید	61
جدول 3-7: نتایج تهیه الکلها از تری متیل سایلبل اترها در مجاورت کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید	62

جدول 3-8: مقایسه محافظت زدایی 4- متوکسی بنزیل الکل در مجاورت کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین- کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید با محافظت زدایی این سایلبل اتر در مجاورت برخی از کاتالیزورهای گزارش شده

66

جدول 3-9: نتایج تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از تری متیل سایلبل اترها در مجاورت کاتالیزور پلی[۳،۱- فنیلن دی آمین- کو-۵،۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید

68



## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
2	شکل 1-1: افزایش تتراکلریدکربن به تترافلوروواتیلن در مجاورت $AlCl_3$
3	شکل 1-2: هیدروزیروکونیوم دار کردن الفین ها جهت تبدیل الفین ها به کتون ها
	شکل 1-3: واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافتس آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آرن های پراکترون در مجاورت $AlCl_3$
4	شکل 1-4: مکانیسم واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافتس آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آرن های پراکترون در مجاورت $AlCl_3$
5	شکل 1-5: سنتز ۳،۱،۱-تری هترو آریل در مجاورت $AlCl_3$
	شکل 1-6: مایعات یونی ایمیدازولیوم و پیریدینیوم مورد استفاده در نوآرایی فریز و بکمن کاتالیز شده با $AlCl_3$
5	
6	شکل 1-7: نوآرایی فریز و بکمن کاتالیز شده با $AlCl_3$ در مجاورت مایعات یونی
6	شکل 1-8: نوآرایی بکمن 1- ایندانون اکسیم به هیدروکربواستایریل در حضور $AlCl_3$
	شکل 1-9: واکنش دیلزآلدر N- کربومتوکسی پیروالن های استخلاف شده در موقعیت های 2 یا ۵،۲ با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در مجاورت $AlCl_3$
7	
8	شکل 1-10: تهیه 4-کلرو کینولین-1- اکساید طی واکنش $AlCl_3$ با 4- نیتروکینولین

- شکل 1-11: تراکم حلقوی سه جزئی ۳،۴- دی هیدروپیریمیدین-2- (1H) استخلاف شده در موقعیت 5 در مجاورت  $AlCl_3$  و KI 8
- شکل 1-12: واکنش دی آلایل سیلانها و آلایل تری متیل سیلانها در مجاورت آلومینیوم کلرید 9
- شکل 1-13: آزدولیز فضاگزین  $\alpha$ ،  $\beta$ - اپوکسی کربوکسیلیک اسیدها در آب در مجاورت  $AlCl_3$  9
- شکل 1-14: واکنش پنتا فلوئورو بنزآلدهید با  $RCCl_3$  در مجاورت  $AlCl_3$  10
- شکل 1-15: مکانیسم واکنش پنتا فلوئورو بنزآلدهید با  $RCCl_3$  در مجاورت  $AlCl_3$  10
- شکل 1-16: واکنش فسفون دار کردن میان تیوآنیسولها و  $PCl_3/AlCl_3$  11
- شکل 1-17: تراکم ایندول با آلدهید یا کتون در مجاورت  $AlCl_3$  تثبیت شده بر روی پلی استایرن 11
- شکل 1-18: تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنولها در مجاورت  $AlCl_3$  تثبیت شده بر روی پلی استایرن 12
- شکل 1-19: سولفونیل دار کردن ترکیبات آروماتیک در مجاورت  $PS-AlCl_3$  و  $SiO_2-AlCl_3$  12
- شکل 1-20: محافظت ترکیبات کربونیل دار توسط دی تایولها در مجاورت  $PS-AlCl_3$  و  $AlCl_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکاژل 13
- شکل 1-21: مکانیسم اکسایش بایر- ویلیگر سیکلو پنتانون توسط  $SiO_2-AlCl_3$  13
- شکل 1-22: افزایش مایکل آمینهای آلیفاتیک و آروماتیک به ترکیبات  $\alpha$ ،  $\beta$ - غیر اشباع در مجاورت آلومینیوم کلرید تثبیت شده بر روی سیلیکا 14
- شکل 1-23: تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنولها در حضور  $[Sn^{4+}(TPP)(OTf)_2]$  16
- شکل 1-24: مکانیسم تتراهیدروپیرانیل دار کردن در حضور  $[Sn^{4+}(TPP)(OTf)_2]$  16
- شکل 1-25: تهیه واکنشگر  $N',N$ - دی برم- $N',N$ -۲،۱- اتان دی ایل بیس (بنزن سولفونامید) 17
- شکل 1-26: تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنولها در حضور  $N',N$ - دی برم- $N',N$ -۲،۱- اتان دی ایل بیس (بنزن سولفونامید) 17
- شکل 1-27: محافظت الکلها با DHP در حضور پرکلرات آهن (III) 18
- شکل 1-28: محافظت الکلها، تیولها و فنولها با DHP در حضور استات وانادیم (IV) 18
- شکل 1-29: مکانیسم محافظت الکلها، تیولها و فنولها با DHP در حضور استات وانادیم (IV) 19
- شکل 1-30: تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از الکلها در مجاورت کاتالیزور  $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$  19

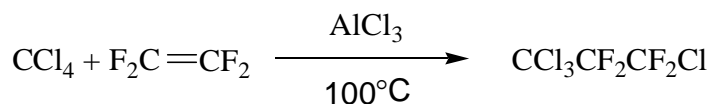
- شکل 1-31: محافظت و محافظت زدایی الکل‌ها و فنول‌ها در مجاورت DHP و  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20
- شکل 1-32: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{In}(\text{OTf})_3$  21
- شکل 1-33: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)$  21
- شکل 1-34: مکانیسم تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)$  22
- شکل 1-35: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنول‌ها در مجاورت DHP و  $\text{LiOTf}$  22
- شکل 1-36: محافظت الکل‌ها در مجاورت DHP و تترا بوتیل آمونیوم تری برماید 23
- شکل 1-37: محافظت الکل‌های نوع اول توسط DHP و  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  23
- شکل 1-38: محافظت و محافظت زدایی الکل‌ها و فنول‌ها در مجاورت DHP و  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  24
- شکل 1-39: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{29}\text{MoO}_{110}]$  24
- شکل 1-40: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنول‌ها در مجاورت وانادیم کلرید ( $\text{VCl}_3$ ) 25
- شکل 1-41: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنول‌ها توسط ید مولکولی 25
- شکل 1-42: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت کلرید مس (II) - استیک اسید 26
- شکل 1-43: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنول‌ها در مجاورت متان سولفونات مس و استیک اسید به عنوان یک سیستم کاتالیزوری 26
- شکل 1-44: محافظت الکل‌ها در مجاورت DHP و 1- آلکیل-3- متیل ایمیدازولیوم تتراکلرواینادات (III) 27
- شکل 1-45: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{H}_2\text{SO}_4$  تثبیت شده بر روی کربن فعال 27
- شکل 1-46: فرآیند تهیه کاتالیزور  $\text{SO}_3\text{H}$  تثبیت شده بر روی سیلیکا 28
- شکل 1-47: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{SO}_3\text{H}$  تثبیت شده بر روی سیلیکا 29
- شکل 1-48: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌های نوع سوم در مجاورت تری فنیل فسفین هیدروبرماید 29
- شکل 1-49: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها در مجاورت  $\text{ZnCl}_2$  تثبیت شده بر روی آلومینا 30
- شکل 1-50: تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنول‌ها در مجاورت کلسیم کلرید بدون آب 30
- شکل 1-51: محافظت زدایی گروه تری متیل سایلبل با استفاده از دستگاه مایکروویو و کانی رسی از نوع مونت مورینولیت K-10 به عنوان بستر جامد و همچنین با  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  به عنوان کاتالیزور 32
- شکل 1-52: سایلبل زدایی در مجاورت 1- بوتیل-3- متیل ایمیدازولیوم کلرید  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  32

- شکل 1-53: محافظت زدایی TMS اترها به الکلها در مجاورت  $N_2O_4/SiO_2$  33
- شکل 1-54: محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایللیل اترها در مجاورت  $N_2O_4/charcoal$  33
- شکل 1-55: محافظت زدایی TMS اترها به الکلها در مجاورت سیلیکا کلرید و  $SiO_2$  مرطوب 34
- شکل 1-56: محافظت زدایی TMS اترها به الکلها در مجاورت  $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$  34
- شکل 1-57: محافظت زدایی TMS اترها به الکل در مجاورت  $HIO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکاژل 35
- شکل 1-58: محافظت زدایی سایللیل اترها در مجاورت کانی رسی طبیعی در آب 35
- شکل 1-59: شکست تری متیل سایللیل اتر به الکل توسط سدیم پریدات ( $NaIO_4$ ) 35
- شکل 1-60: محافظت زدایی یک تری متیل سایللیل اتر فنولی توسط  $K_2CO_3$  36
- شکل 1-61: محافظت زدایی سایللیل اترها به الکل با استفاده از پلی استایرن سولفون دار شده 36
- شکل 1-62: تبدیل مستقیم الکل سایللیل اترها را به تتراهیدروپیرانیل اترهای مربوطه توسط  $THPOAc/TBSOTf$  37
- شکل 3-1: واکنش تهیه پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-2و5- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] 48
- شکل 3-2: طیف IR پلی [۱،۳- فنیلن دی آمین-کو-۲،۵- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] 49
- شکل 3-3: تهیه 4- کلرو بنزیل تترا هیدروپیرانیل اتر در مجاورت کاتالیزور پلی [۱،۳- فنیلن دی آمین-کو-۲،۵- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید 50
- شکل 3-4: تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از الکلها در مجاورت کاتالیزور پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۲،۵- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید 53
- شکل 3-5: محافظت زدایی 4- متوکسی بنزیل تری متیل سایللیل اتر توسط کاتالیزور پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۲،۵- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید 59
- شکل 3-6: محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها توسط کاتالیزور پلی [۳،۱- فنیلن دی آمین-کو-۲،۵- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید] آلومینیوم کلرید 61
- شکل 3-7: تهیه مستقیم تتراهیدروپیرانیل اترها از تری متیل سایللیل اترها 67

## مقدمه

## 1-1- شیمی آلومینیوم کلرید

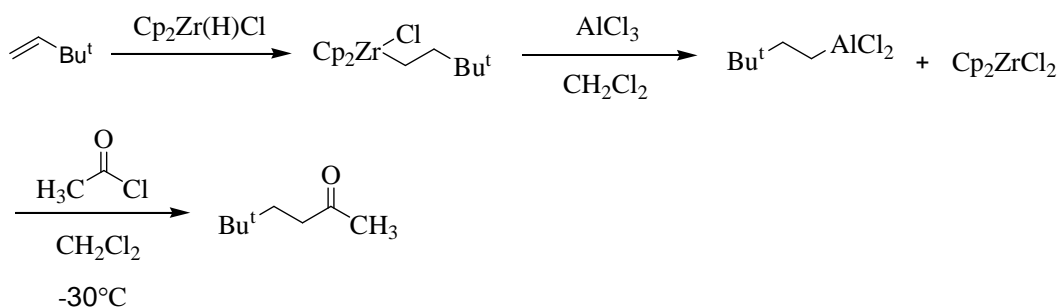
آلومینیوم هالیدها ( $\text{AlBr}_3$  و  $\text{AlCl}_3$ ) به طور گسترده‌ای به عنوان اسیدهای لوئیس  $\text{Al}^{3+}$  در صنایع شیمیایی کاربرد دارند. آنها به طور معمول جامداتی به رنگ سفید یا زرد کم‌رنگ بوده که حساس به رطوبت هستند و قدرت اسیدی بالایی دارند.  $\text{AlCl}_3$  کاتالیزور بسیار خوب برای واکنش‌های فریدل-کرافتس است. بسیاری از فرآیندهای صنعتی مهم به شیمی واکنش فریدل-کرافتس وابسته‌اند. تهیه آلکیل بنزن‌های خطی به عنوان نمونه، در صنایع شوینده اهمیت اساسی دارد. واکنش‌های فریدل-کرافتس بسیار گسترده بوده و بخش بزرگی از واکنش‌های الکتروفیلی را تشکیل می‌دهد [1].  $\text{AlCl}_3$  همچنین در تشکیل کربوکاتیون‌های فلوئوردار به کار می‌رود [2]. برای مثال، افزایش تتراکلریدکربن به تترافلورواتیلن در مجاورت  $\text{AlCl}_3$  هیدروکربن‌های چند هالوژنه شده را تولید می‌کند (شکل 1-1).



شکل (1-1): افزایش تتراکلریدکربن به تترافلورواتیلن در مجاورت  $\text{AlCl}_3$

شوارتز و کار<sup>1</sup> پی بردند که هیدروزیروکونیوم دار کردن اولفین‌ها یا استیلن‌ها با استفاده از  $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$  و سپس تعویض فلز توسط  $\text{AlCl}_3$ ، آلکیل‌آلومینیوم‌دی‌کلریدها را تشکیل می‌دهد،

در مرحله بعد طی واکنش آسیل‌دار کردن، کتون‌ها با بهره‌های عالی بدست می‌آید (شکل 1-2) [3]. این واکنش این موضوع را که، هیدروزیروکونیوم دار کردن اولفین‌های درونی و انتهایی منحصرأً آلکیل‌زیروکونیوم انتهایی را به وجود می‌آورد، تأکید می‌کند [4]. این توالی هیدروزیروکونیوم دار کردن و سپس تعویض فلز به طور موثری برای تبدیل یک مخلوط اولفین ایزومری به یک فرآورده کتونی، به کار می‌رود.



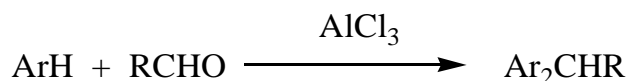
شکل (1-2): هیدروزیروکونیوم دار کردن الفین‌ها جهت تبدیل الفین‌ها به کتون‌ها

### 1-1-1- واکنش‌های کاتالیز شده با $\text{AlCl}_3$

آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس یکی از واکنش‌های مهم و مناسب برای تهیه آرن‌های استخلاف‌شده با آلکیل است [5]. به‌طور کلی آلکیل‌هالیدها، آلکیل‌سولفونات‌ها، آلکن‌ها، الکل‌ها و آلکن‌اکسایدها به عنوان معرف در واکنش‌های آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس مورد استفاده قرار می‌گیرند [5].

<sup>1</sup> Schwartz and Carr

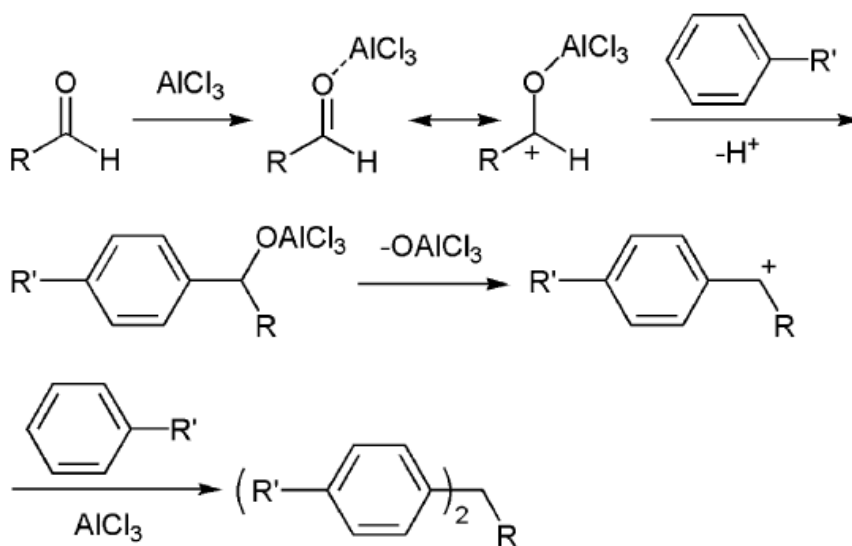
در سال 2006 واکنش فریدل-کرافتس آرنها و آلدهیدها کاتالیز شده با اسید لوییس گزارش شد. در واکنش آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آرن‌های پرالکترون در مجاورت آلومینیوم کلرید بدون آب و در شرایط بدون حلال، ۱،۱،۱-تری آریل و ۱،۱-دی آریل آلکان‌ها تولید می‌شوند (شکل 3-1) [6].



شکل (3-1): آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آرن‌های پرالکترون در

مجاورت  $\text{AlCl}_3$

مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش به صورت زیر است:

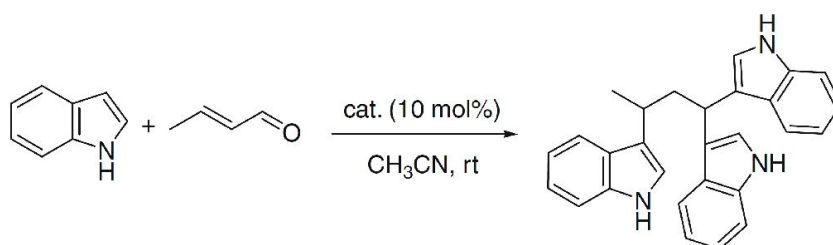


شکل (4-1): مکانیسم آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با آرن‌های

پرالکترون در مجاورت  $\text{AlCl}_3$

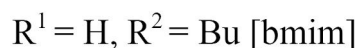
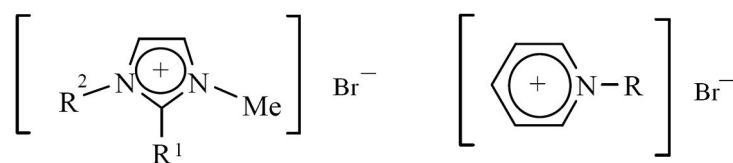
یک فرآیند سودمند برای سنتز ترکیب‌های ۱،۱،۳-تری‌هترو آریل با بهره‌های خوب تا عالی توسط  $\text{AlCl}_3$  و در دمای اتاق گزارش شده است [7]. این فرآیند از طریق دو واکنش مایکل و

فریدل-کرافتس  $\alpha, \beta$ -انول‌ها و ایندول‌ها، 2-متیل فوران یا 2-متیل تیوفن در مجاورت مقدار کاتالیزوری از  $\text{AlCl}_3$  انجام شده است. در این تحقیق زلفی‌گل و همکارانش از ایندول و کروتون‌آلدهید به عنوان مواد نمونه استفاده کردند تا تهیه تریس‌ایندول را تحت شرایط واکنش مختلف مورد بررسی قرار دهند. در این بررسی ۳،۱،۱-تری (1H-ایندول-3-ایل) بوتان با بهره 96% در 8 دقیقه، وقتی که 10 mol% از  $\text{AlCl}_3$  به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت، تهیه شد (شکل 5-1).



شکل (5-1): سنتز ۳،۱،۱-تری‌هترو آریل در مجاورت  $\text{AlCl}_3$

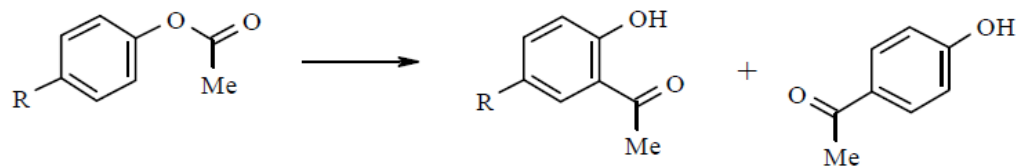
زیمانیس<sup>1</sup> و همکارانش، نوآرایی فریز و بکمن کاتالیز شده با  $\text{AlCl}_3$  را در مجاورت مایعات یونی ایمیدازولیوم و پیریدینیوم (شکل 6-1)، گزارش کردند. در این دو نوآرایی، به ترتیب، استرها و کتواکسیم‌ها به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند (شکل 7-1) [8].



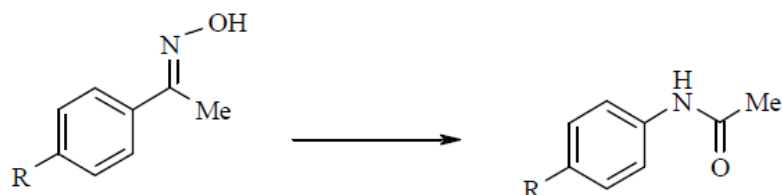
شکل (6-1): مایعات یونی ایمیدازولیوم و پیریدینیوم مورد استفاده در نوآرایی فریز و بکمن

<sup>1</sup> Zicmanis





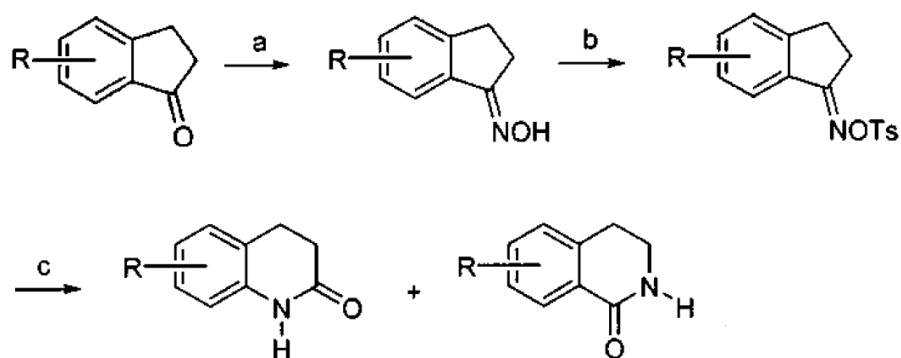
R = H, OMe, R = Cl



R = H, OMe, R = Cl

شکل (7-1): نوآرایی فریز و بکمن کاتالیز شده با  $\text{AlCl}_3$  در مجاورت مایعات یونی

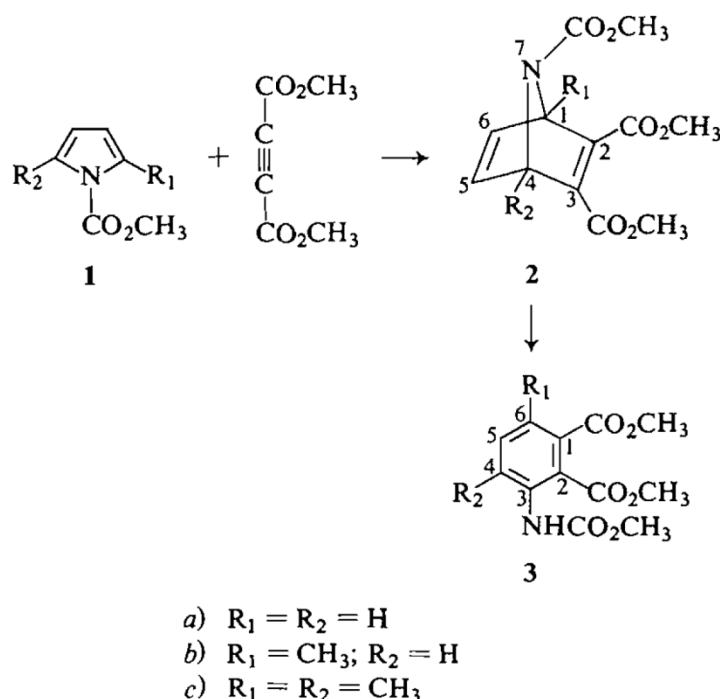
نوآرایی بکمن مشتقات 1- ایندانون اکسیم به هیدروکربوآستایریل با بهره 90% از طریق توسیلات در دمای  $-40^\circ\text{C}$  تا دمای اتاق با استفاده از 3 اکیوالان آلومینیوم کلرید در  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ، گزارش شده است (شکل 8-1) [9].



- (a)  $\text{NH}_2\text{OHHCl}$ , 4N NaOH, MeOH,  $-10^\circ\text{C}$  - rt
- (b) TsCl, 4N NaOH, acetone,  $-10^\circ\text{C}$  - rt
- (c)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$  - rt

شکل (8-1): نوآرایی بکمن 1- ایندانون اکسیم به هیدروکربوآستایریل در مجاورت  $\text{AlCl}_3$

آلومینیوم کلرید واکنش دیلز-آلدر N- کربومتوکسی پیرولهای استخلاف شده در موقعیت-های 2 یا ۵،۲ با دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات را تسریع می‌کند و همچنین نوآرایی N- کربومتوکسی-7- آزا نوربورنا دی ان تشکیل شده را به دی‌متیل N- کربومتوکسی-3- آمینو فتالات‌های استخلاف شده در موقعیت 6 و ۴،۶، کاتالیز می‌کند (شکل 9-1) [10]

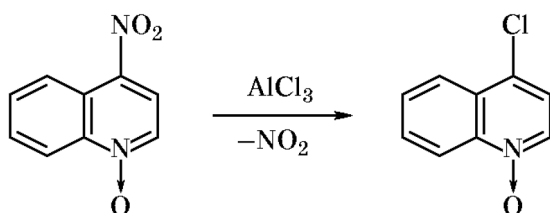


شکل (9-1): واکنش دیلز-آلدر N- کربومتوکسی پیرولهای با دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات در مجاورت



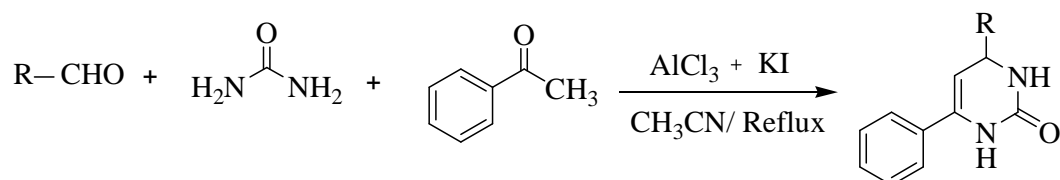
پیریدین و کینولین N-اکساید هالوژنه شده، حدواسط‌های کلیدی در سنتز ترکیب‌های هتروآروماتیک استخلاف شده با گروه‌های عاملی هستند. آن‌ها معمولاً از ترکیب‌های نیترو، تحت شرایط مختلف تهیه می‌شوند. در یک بررسی انجام شده در سال 1999، 4- نیتروکینولین N- اکساید طی واکنش با آلومینیوم کلرید به 4- کلرو کینولین-1- اکساید تبدیل شد (شکل 10-1). آلومینیوم کلرید با 4- نیتروکینولین-1- اکساید یک کمپلکس

مولکولی را تشکیل می‌دهد که به عنوان پذیرنده الکترون و معرف نوکلئوفیلی کارا (یک منبع یون کلرید) عمل می‌کند [11].



شکل (10-1): تهیه 4-کلروکینولین-1-اکساید طی واکنش  $\text{AlCl}_3$  با 4-نیتروکینولین

در سال 2006 برای تهیه ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-2-(1H) اونهاهای استخلاف شده در موقعیت 5 از سه ترکیب آلدئید، اوره و استوفنون و از مخلوط  $\text{AlCl}_3$  و KI استفاده شده است (شکل 11-1) [12].



شکل (11-1): تراکم حلقوی سه جزئی در مجاورت  $\text{AlCl}_3$  و KI

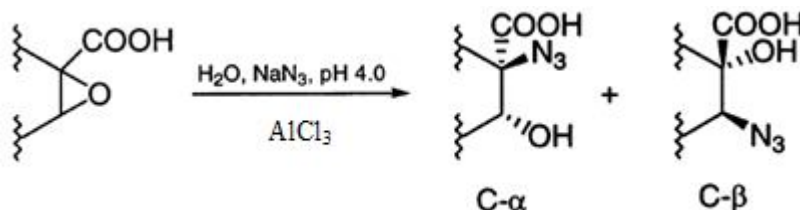
واکنش دی‌آلیل سیلان‌ها و آلیل تری‌متیل سیلان‌ها در مجاورت آلومینیوم کلرید به عنوان کاتالیزور، گزارش شده است. در این واکنش، حلقه به صورت درون مولکولی تشکیل می‌شود و در نتیجه ترانس و سیس-3-آلیل-۱،۱-دی‌متیل-5-((تری‌آکیل سایلیل) متیل)-1-سیلا سیکلوهگزان تهیه می‌شود (شکل 12-1) [13].



شکل (12-1): واکنش دی‌آلیل سیلان‌ها و آلیل تری‌متیل سیلان‌ها در مجاورت آلومینیوم کلرید

این واکنش با ترکیب کلرو تری‌متیل سیلان در کاتالیزور آلومینیوم کلرید سریع‌تر انجام می‌شود و بهره‌های بهتری را می‌دهد.

برای اولین بار، فرینگلی<sup>1</sup> و همکارانش  $\text{AlCl}_3$  را به عنوان اسید لوویس در آب به کار بردند.  $\text{AlCl}_3$  آزدولیز فضاگزین و ناحیه گزین  $\beta, \alpha$ - اپوکسی کربوکسیلیک اسیدها را در آب کاتالیز کرد. در این واکنش 1 mol% از  $\text{AlCl}_3$  به عنوان کاتالیزور کارآمد مورد استفاده قرار گرفت (شکل 13-1) [14].



شکل (13-1): آزدولیز فضاگزین  $\alpha, \beta$ - اپوکسی کربوکسیلیک اسیدها در آب در مجاورت  $\text{AlCl}_3$

واکنش پنتافلوئورو بنزآلدهید با  $\text{RCCl}_3$  در مجاورت مقدار اضافی از  $\text{AlCl}_3$  طی فرآیند جایگزینی اتم اکسیژن گروه آلدهیدی با دو اتم کلر از گروه  $\text{CCl}_3$  انجام شد و به تشکیل پنتا-فلوئورو بنزیدین کلرید انجامید (شکل 14-1) [15].

<sup>1</sup> Fringuelli