

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

## پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی آلی

بررسی واکنش استرکر در حضور نانوکاتالیست‌های اسیدی جامد

استاد راهنما: دکتر محمد عبداللهی علی بیک

استاد مشاور: دکتر محمد علی کریمی زارچی

تهیه و تنظیم: مهنوش رشیدی شریف آباد

مهرماه ۱۳۸۸

تقدیم به:

پدر و مادرم که همیشه یاور و امید زندگی ام بودید، شایسته زشتی ها و درشتی هایم را کوی بیچ گاه ندیدید و ندانستید، مهرورزیدید و باز مهر، باره  
تکیه گاهم بودید و پلکانم برای صعود. شایسته که گرمای امید بخش وجودتان در این سردی روزگار بهترین پشتیبانم بود و قلب های  
بزرگتان فریادس و محبت های بی دریغتان هرگز فروکش نکرد و فروغ نگاهتان، گرمی کلامتان و روشنی رویتان سرمایه های  
جاودانی زندگی ام هستند و اکنون نمی دانم چگونه جبران کنم زحماتان را، پس بوسه می زنم بر دودست پرمهرتان و از صمیم قلم  
می گویم دوستان دارم.

و ددایی عزیزم، تو که روشانی بخش محفل وجودی، سرخی خون و دلیل جنونی که نفسم به عشق تو برمی آید و حسکی دلم بانوازش -  
های پرمهرت فرومی نشیند.

مشکر و قدردانی:

در اینجا بر خود لازم می‌دانم سپاس بی‌پایان خود را از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر محمد عبداللہی بہ پاس فکر والا و تلاش بی‌وقفہ شان در ہدایت این پایان نامہ ابراز دارم و بدین وسیلہ زحمات و لطف ایشان را ارج نہم.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد علی کریمی کہ ہموارہ با روی باز پذیرای من بودند و از مشاورہ ارز شمنند ایشان بہرہ بردہ ام کمال مشکر را دارم.

از استادان گرامی سرکار خانم دکتر میر جلیلی و جناب آقای دکتر محرابی کہ امر داوری این پایان نامہ را بر عہدہ داشتہ اند مشکر می‌نمایم.

از خواہرہای عزیزم خانم ہانظر پور و عبدیان و برادرہای خوبم آقایان فاضلی، باغستانی، ہاشمی و مؤمنی کہ در طی این دو سال سختانی بہ یادماندنیشان را بہ ہمراہشان داشتہ ام از صمیم قلب سپاسگزارم.

بہخنین با تمام وجودم سپاس ہمیشگی خود را بہ ماد و پدر عزیز و مہربانم پیشکش می‌کنم

و در پایان با مشکر از کیای عزیزم بہ پاس مہربانی کرانش.

## چکیده :

در این پایان نامه  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش استرکر تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با ترکیبات کربونیل‌دار و آمین‌ها در حضور ۱۲-تنگستوفسفریک اسید نشانده شده روی زیرکونیا با اندازه ذرات نانو ( $\text{TPA/ZrO}_2$ ) و زیرکونیا بر روی MCM-41 ( $\text{TPA/ZrO}_2/\text{MCM-41}$ ) به عنوان کاتالیست‌های اسیدی جامد سنتز شدند. کاتالیست‌های  $\text{TPA/ZrO}_2$  با اندازه ذرات نانو با مقادیر مختلف بارگذاری TPA سنتز و مشخصات آن‌ها با روش‌های FT-IR، XRD و SEM تعیین شدند. نتایج، پخش خوب TPA روی سطح نانو بستر با حفظ ساختار کگین آن را نشان می‌دهد.

$\text{TPA/ZrO}_2$  با ۱۵٪ وزنی TPA در دمای محیط و بدون حلال بهترین فعالیت کاتالیستی را در واکنش استرکر نشان می‌دهد و  $\alpha$ -آمینونیتریل‌های مربوطه را با بازده بالا حاصل می‌کند. کاتالیست‌های  $\text{TPA/ZrO}_2/\text{MCM-41}$  با مقادیر مختلف بارگذاری TPA سنتز و مشخصات آن‌ها با تکنیک‌های ذکر شده مشخص شدند. نتایج پخش خوب TPA روی سطح بستر  $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$  ۴۰٪ را با حفظ ساختار کگین TPA نشان می‌دهد. کاتالیست با ۱۵٪ وزنی TPA در دمای محیط در حلال اتانول بیشترین فعالیت کاتالیستی را در واکنش استرکر نشان داده و  $\alpha$ -آمینونیتریل‌های مربوطه را با بازده‌های بالا حاصل می‌کند.

قابلیت استفاده مجدد هر دو کاتالیست در واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید، بنزالدید و آنیلین به عنوان واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفته و نتایج نشان می‌دهد کاتالیست‌ها بدون کاهش محسوسی در فعالیت قابل استفاده مجدد هستند. زمان کوتاه واکنش، بازده‌های خیلی خوب و واکنش تمیز از ویژگی‌های این روش محسوب می‌شود.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول : مقدمه و تئوری</b>	
۱-۱- $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها.....	۲
۱-۱-۱- ویژگی‌ها و کاربردهای سنتزی $\alpha$ -آمینو نیتریل‌ها.....	۲
۱-۱-۲- بررسی روش‌های سنتز $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها.....	۳
۱-۱-۲-۱- تهیه $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش سه جزئی ترکیبات کربونیل‌دار، آمین و تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور کاتالیست‌های اسیدی مختلف.....	۴
۱-۱-۲-۲- تهیه $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش سه جزئی ترکیبات کربونیل‌دار، آمین و پتاسیم سیانید.....	۱۳
۱-۱-۲-۳- تهیه $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش سه جزئی ترکیبات کربونیل‌دار، آمین و تری بوتیل تین‌سیانید.....	۱۴
۱-۱-۳- کاتالیست‌های اسیدی جامد.....	۱۵
۱-۱-۴- کاربرد علم نانو در ساخت کاتالیست‌های اسیدی جامد.....	۱۸
۱-۱-۴-۱- نانو تکنولوژی.....	۱۸
۱-۱-۴-۲- نانو کاتالیست.....	۱۹
۱-۱-۵- نانو $ZrO_2$ به عنوان بستر مناسب برای هتروپلی‌اسیدها.....	۲۱
۱-۱-۵-۱- خواص ساختاری نانو $ZrO_2$ .....	۲۳
۱-۱-۵-۲- روش‌های تهیه نانو $ZrO_2$ .....	۲۵

۲۸ .....TPA/ZrO<sub>2</sub> با کاتالیز شده با ۳-۵-۱-۱

۳۲ ..... اکسیدهای مخلوط، به عنوان بسترهای جامد مناسب برای هتروپلی اسیدها ۶-۱-۱

۳۵ .....TPA/Zr-MCM-41 با کاتالیز شده با ۱-۶-۱-۱

## فصل دوم: بخش تجربی

۳۸ ..... واکنشگرها و مواد مورد استفاده ۱-۲

۳۸ ..... دستگاه‌های مورد استفاده ۲-۲

۳۸ ..... جداسازی و شناسایی محصولات واکنش ۳-۲

۳۸ ..... تهیه بسترها و کاتالیست‌ها ۴-۲

۳۸ ..... روش تهیه بستر نانو ZrO<sub>2</sub> آبدار با استفاده از ZrCl<sub>4</sub> ۱-۴-۲

روش تهیه بستر نانو ZrO<sub>2</sub> آبدار با استفاده از سورفاکتانت ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم

۳۹ ..... برمید (CTAB) ۲-۴-۲

۳۹ ..... روش تهیه کاتالیست TPA/Nano ZrO<sub>2</sub> ۱۵٪ ۳-۴-۲

۳۹ ..... روش تهیه بستر ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ۴۰٪ ۴-۴-۲

۴۰ ..... روش تهیه کاتالیست ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ۴۰٪/TPA ۱۵٪ ۵-۴-۲

۴۰ ..... سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها ۵-۲

روش عمومی سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش سه جزئی آلدهید، آمین و تری‌متیل

۴۰ سیلیل‌سیانید در حضور نانوکاتالیست TPA/ZrO<sub>2</sub> ۱۵٪ در دمای محیط بدون حلال

سنتز ۲-فنیل-۲-استونیتریل (فنیل‌آمینو) استونیتریل از واکنش سه جزئی بنزآلدهید، آنیلین و

تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور نانوکاتالیست TPA/ZrO<sub>2</sub> ۱۵٪ در دمای محیط

۴۱ ..... بدون حلال

۳-۵-۲- روش عمومی سنتز $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش سه جزئی آلدهید، آمین و تری- متیل سیلیل‌سیانید در حضور نانوکاتالیست $ZrO_2/MCM-41$ ۴۰ TPA/٪۱۵ در	۴۱
دمای محیط و حلال اتانول.....	
۴-۵-۲- سنتز ۲-فنیل-۲-(فنیل‌آمینو)استونیتریل از واکنش سه جزئی بنزآلدهید، آنیلین و تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور نانوکاتالیست $ZrO_2/MCM-41$ ۴۰ TPA/٪۱۵ در	۴۲
در دمای محیط و حلال اتانول.....	
۶-۲- داده‌های طیفی و نقاط ذوب مشتقات $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها.....	۴۳
<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری</b>	
۱-۳- مقدمه.....	۵۰
۲-۳- بررسی واکنش استرکر در حضور کاتالیست ۱۲-تنگستوفسفریک اسید نشانده شده بر روی نانو $ZrO_2$ .....	۵۱
۱-۲-۳- تهیه و تعیین خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های نانو $TPA/ZrO_2$ .....	۵۱
۱-۱-۲-۳- تهیه نانو $ZrO_2$ به روش سل-ژل.....	۵۲
۲-۱-۲-۳- نشاندن TPA روی سطح $ZrO_2$ .....	۵۳
۳-۱-۲-۳- تعیین خصوصیات ساختاری $TPA/ZrO_2$ .....	۵۳
۲-۲-۳- بررسی واکنش سه جزئی تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با آلدهید و آمین برای سنتز $\alpha$ -آمینونیتریل در حضور کاتالیست $TPA/ZrO_2$ .....	۵۷
۱-۲-۲-۳- تعیین شرایط بهینه واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با بنزآلدهید و آنیلین در حضور کاتالیست $TPA/ZrO_2$ .....	۵۷



- ۲-۲-۲-۲-۲- بررسی واکنش سه جزئی تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با آلدهیدها و آمین‌ها در حضور ۱۵٪ TPA/ZrO<sub>2</sub> ..... ۶۱
- ۳-۲-۲-۳- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیست ۱۵٪ TPA/ZrO<sub>2</sub> در واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با بنزآلدهید و آنیلین ..... ۶۴
- ۳-۳- بررسی واکنش استرکر در حضور کاتالیست ۱۲-تنگستوفسفریک اسید نشانده شده بر روی TPA/ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ..... ۶۵
- ۳-۳-۱- تهیه و تعیین خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های TPA/ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ..... ۶۵
- ۳-۳-۱-۱- روش تهیه بستر ۴۰٪ ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 / ۱۵٪ TPA ..... ۶۶
- ۳-۳-۱-۲- نشانند TPA روی سطح ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ..... ۶۶
- ۳-۳-۱-۳- تعیین خصوصیات ساختاری TPA/ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ..... ۶۷
- ۳-۳-۲- بررسی واکنش سه جزئی تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با آلدهید و آمین برای سنتز α-آمینونیتریل در حضور کاتالیست TPA/ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ..... ۶۹
- ۳-۳-۲-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با بنزآلدهید و آنیلین با استفاده از کاتالیست TPA/ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 ..... ۶۹
- ۳-۳-۲-۲- بررسی واکنش سه جزئی تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با آلدهید و آمین در حضور ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 / ۴۰٪ TPA / ۱۵٪ ..... ۷۳
- ۳-۳-۲-۳- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیست ۴۰٪ ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 / ۱۵٪ TPA در واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با بنزآلدهید و آنیلین ..... ۷۶
- ۴-۳- تفسیر طیف ، 1HNMR ، <sup>13</sup>CNMR و FT-IR ۲- (۴-متوکسی فنیل)-۲- (فنیل آمینو) استونیتریل ..... ۷۸

۳-۵- نتیجه گیری ..... ۷۹

۳-۶- فهرست منابع : ..... ۱۲۰

## فهرست طرح‌ها

صفحه	عنوان
۵۵	طرح ۳-۲- طیف XRD (a): $ZrO_2$ آمورف، کاتالیست $TPA/ZrO_2$ با درصدهای مختلف TPA؛ (b): $TPA$ خالص؛ (c): ۱۰٪؛ (d): ۱۵٪؛ (e): ۲۰٪؛ (f): ۳۰٪؛ (g): ۴۰٪
۵۶	طرح ۳-۳- طیف IR (a): $ZrO_2$ ، کاتالیست $TPA/ZrO_2$ با درصدهای مختلف TPA، (b): ۱۰٪؛ (c): ۱۵٪؛ (d): ۲۰٪؛ (e): ۳۰٪
۵۷	طرح ۳-۴- SEM کاتالیست $TPA/ZrO_2$ ۱۵٪
۶۸	طرح ۳-۷- طیف IR (a): TPA، (b): کاتالیست $ZrO_2/MCM-41$ با درصدهای مختلف $ZrO_2$ ، (c): ۳۰٪؛ (d): ۴۰٪؛ (e): ۱۵٪؛ (f): ۲۰٪؛ (g): ۳۰٪

## فهرست طیف‌ها

صفحه	عنوان
۸۲	طیف FT-IR شماره ۳-۱: ۲-فنیل -۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۳	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۱-a: ۲-فنیل -۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۴	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۱-b: ۲-فنیل -۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۵	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۱-c: ۲-فنیل -۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۶	طیف FT-IR شماره ۳-۲: ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۷	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۲-a: ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۸	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۲-b: ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۸۹	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۲-c: ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۹۰	طیف $^{13}\text{C NMR}$ شماره ۳-۱-a: ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۹۱	طیف $^{13}\text{C NMR}$ شماره ۳-۱-b: ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۲-(فنیل آمینو)استونیتریل
۹۲	طیف FT-IR شماره ۳-۳: ۱-(فنیل آمینو)سیکلوهگزان کربونیتریل
۹۳	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۳-a: ۱-(فنیل آمینو)سیکلوهگزان کربونیتریل
۹۴	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۳-b: ۱-(فنیل آمینو)سیکلوهگزان کربونیتریل
۹۵	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۳-c: ۱-(فنیل آمینو)سیکلوهگزان کربونیتریل
۹۶	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۳-d: ۱-(فنیل آمینو)سیکلوهگزان کربونیتریل
۹۷	طیف FT-IR شماره ۳-۴: ۳-متیل -۲-(فنیل آمینو)بوتان نیتریل
۹۸	طیف $^1\text{H NMR}$ شماره ۳-۴-a: ۳-متیل -۲-(فنیل آمینو)بوتان نیتریل

- طیف  $^1\text{H NMR}$  شماره ۳-۴-b: ۳-متیل-۲-(فنیل آمینو) بوتان نیتریل ..... ۹۹
- طیف  $^1\text{H NMR}$  شماره ۳-۴-c: ۳-متیل-۲-(فنیل آمینو) بوتان نیتریل ..... ۱۰۰
- طیف  $^1\text{H NMR}$  شماره ۳-۴-d: ۳-متیل-۲-(فنیل آمینو) بوتان نیتریل ..... ۱۰۱
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  شماره ۳-۲-a: ۳-متیل-۲-(فنیل آمینو) بوتان نیتریل ..... ۱۰۲
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  شماره ۳-۲-b: ۳-متیل-۲-(فنیل آمینو) بوتان نیتریل ..... ۱۰۳
- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  شماره ۳-۲-c: ۳-متیل-۲-(فنیل آمینو) بوتان نیتریل ..... ۱۰۴
- طیف FT-IR شماره ۳-۵: ۲-(فنیل آمینو)-۲-(تیوفن-۲-ایل) استونیتریل ..... ۱۰۵
- طیف  $^1\text{H NMR}$  شماره ۳-۵-a: ۲-(فنیل آمینو)-۲-(تیوفن-۲-ایل) استونیتریل ..... ۱۰۶
- طیف  $^1\text{H NMR}$  شماره ۳-۵-b: ۲-(فنیل آمینو)-۲-(تیوفن-۲-ایل) استونیتریل ..... ۱۰۷
- طیف  $^1\text{H NMR}$  شماره ۳-۵-c: ۲-(فنیل آمینو)-۲-(تیوفن-۲-ایل) استونیتریل ..... ۱۰۸
- طیف FT-IR شماره ۳-۶: ۲-(فنیل آمینو)-۲-ارتو-تولیل استونیتریل ..... ۱۰۹
- طیف FT-IR شماره ۳-۷: ۲-(فنیل آمینو) پنتانیتریل ..... ۱۱۰
- طیف FT-IR شماره ۳-۸: (E)-۴-فنیل-۲-(فنیل آمینو) بوت-۳-ان نیتریل ..... ۱۱۱
- طیف FT-IR شماره ۳-۹: ۲-(۴-فلوئوروفنیل آمینو)-۲-فنیل استونیتریل ..... ۱۱۲
- طیف FT-IR شماره ۳-۱۰: ۲-(فنیل آمینو)-۲-پارا-تولیل استونیتریل ..... ۱۱۳
- طیف FT-IR شماره ۳-۱۱: ۲-مورفولینو-۲-فنیل استونیتریل ..... ۱۱۴
- طیف FT-IR شماره ۳-۱۲: ۲-(پنتان-۳-یل آمینو)-۲-فنیل استونیتریل ..... ۱۱۵
- طیف FT-IR شماره ۳-۱۳: ۲-(۴-نیتروفنیل)-۲-(فنیل آمینو) استونیتریل ..... ۱۱۶
- طیف FT-IR شماره ۳-۱۴: ۲-(بوتیل آمینو)-۲-فنیل استونیتریل ..... ۱۱۷

طيف FT-IR شماره ۱۵-۳: ۲-(فوران-۲-ايل)-۲-(فنيل آمينو)استونيتريل ..... ۱۱۸

طيف FT-IR شماره ۱۶-۳: ۴-(سيانو)فنيل آمينو)متيل)بنزونيتريل ..... ۱۱۹

## فصل اول : مقدمه و تئوری

## ۱-۱-۱- $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها

### ۱-۱-۱- ویژگی‌ها و کاربردهای سنتزی $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها

$\alpha$ -آمینونیتریل‌ها اهمیت فوق‌العاده‌ای در زمینه بیولوژی و بیوشیمی دارند. این ترکیبات به عنوان بازدارنده آنزیم، ضدتومور، ضدقارچ و ترکیبات مؤثر در انقباض ماهیچه و مؤثر در آزمایشات بالینی مورد استفاده واقع می‌شوند [۱].  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها برای تهیه بلوک‌های ساختمانی کایرال و مولکول‌های زیستی نظیر سافرامایسین<sup>۱</sup> A و فتالاسیدی<sup>۲</sup> به کار می‌روند [۲].  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها حدواسط‌های مفیدی برای سنتز آمینواسیدها، آمیدها، دی‌آمین‌ها و هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار نظیر تیادی‌آزول‌ها و ایمیدازول‌ها هستند [۳]. نمایی از کاربرد  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها در شیمی آلی در طرح ۱-۱ مشخص شده است [۴].

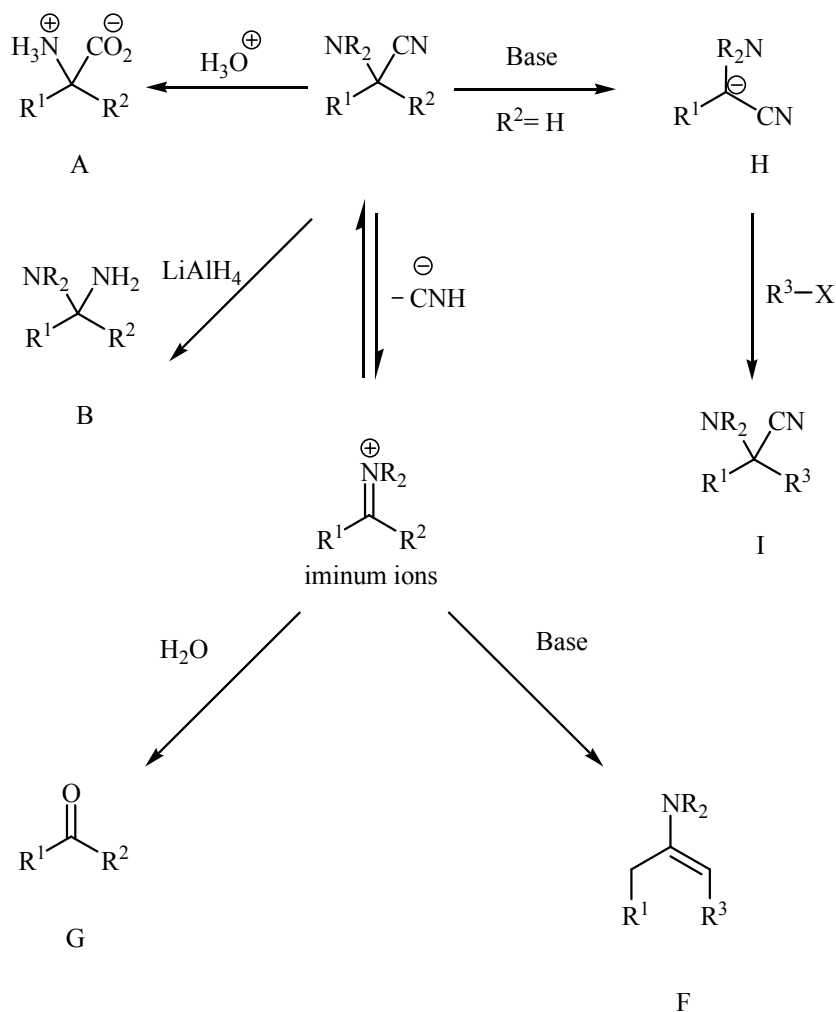
با هیدرولیز گروه نیتریل می‌توان ترکیبات دو عاملی  $\alpha$ -آمینواسیدها را تهیه کرد. یکی از روش‌های مناسب برای تهیه ۱ و ۲ دی‌آمین‌ها (B)، کاهش گروه نیتریل با استفاده از  $\text{LiAlH}_4$  است. با حذف یون سیانید از  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها تحت شرایط مختلف (استفاده از نمک‌های نقره و مس، لوپس اسیدها و برونستد اسیدها) می‌توان یون‌های ایمینیوم (C) را تهیه کرد. با توتومری شدن حدواسط یون ایمینیوم، انامین (F) و تحت هیدرولیز آن ترکیب کربونیل‌دار (G) تهیه می‌شود. هنگامی که  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها دارای هیدروژن آلفا باشند با حذف پروتون در اثر استفاده از یک باز قوی کربانیون (H) تولید می‌شود که این کربانیون قادر به انجام حمله نوکلئوفیلی بر روی تعدادی از الکتروفیل‌های مختلف است که تحت این شرایط  $\alpha$ -آمینونیتریل جدید (I) سنتز می‌شود.

با توجه به اهمیت بیولوژیکی و کاربردهای دارویی  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها، تهیه این دسته از ترکیبات در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پایان‌نامه برخی از این روش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

<sup>1</sup> Saframycin A

<sup>2</sup> Phthalascidi





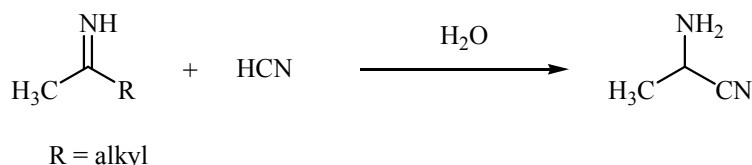
طرح ۱-۱

### ۱-۱-۲- بررسی روش‌های سنتز $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها

واکنش استرکر<sup>۱</sup>، به عنوان اولین واکنش چند جزئی در سال ۱۸۵۰ مطرح شد که قدیمی‌ترین و متداول‌ترین روش برای سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها به‌شمار می‌رود. در این روش استرکر از تراکم سه جزئی آلدهید، آمونیاک و هیدروژن سیانید برای سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها استفاده کرد (طرح ۱-۲) [۵]. واکنش استرکر با توجه به صرفه اقتصادی و اهمیت زیستی آن، در صنعت کاربرد

<sup>1</sup> Strecker

گسترده‌ای دارد. روش سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش استرکر به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود [۶].



### طرح ۱-۲

الف) تهیه  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از طریق جفت شدن سه‌جزئی مشتقات آمین‌ها با ترکیبات کربونیل‌دار و سیانیدهای فلزات که به صورت یک مرحله‌ای انجام می‌شود.

ب) روش دیگر همراه با تغییر در روش استرکر است. در این روش ابتدا از تراکم ترکیبات کربونیل‌دار و مشتقات آمین، ایمین ایجاد شده که به دنبال آن هیدروسیانیددار کردن ایمین تشکیل شده توسط معرف‌های سیانید انجام می‌شود (طرح ۱-۳) [۶].

از آنجا که اهمیت  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها به علت فعالیت گسترده آن‌ها در زمینه زیستی روز به روز افزایش می‌یابد، بعضی از روش‌هایی که تاکنون برای سنتز آنها ارائه شده را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

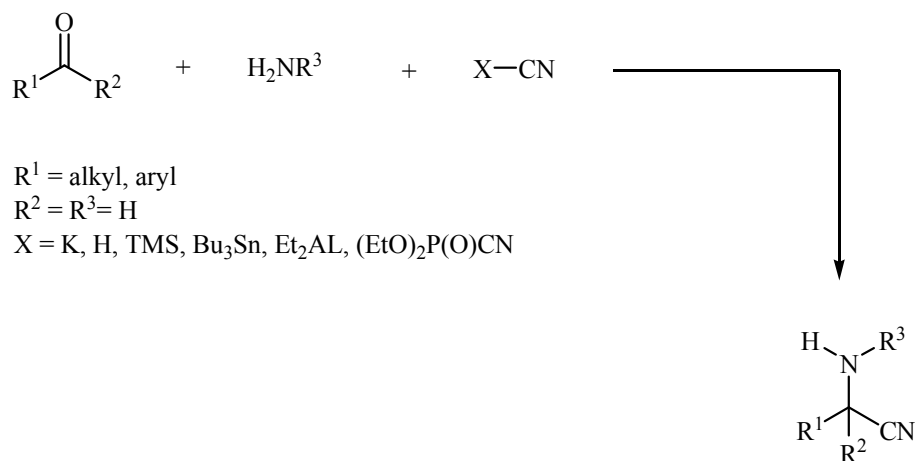
### ۱-۲-۱-۱- تهیه $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها از واکنش سه‌جزئی ترکیبات کربونیل‌دار، آمین

#### و تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور کاتالیست‌های اسیدی مختلف

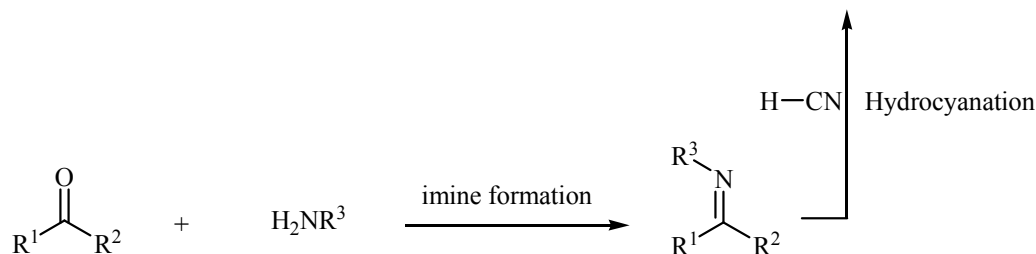
متداول‌ترین روش سنتزی  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها، جفت شدن سه‌جزئی تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با مشتقات آمین‌ها و ترکیبات کربونیل‌دار است. از مزایای استفاده از تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید، می‌توان به بی‌خطر بودن و در دسترس بودن آن اشاره نمود.

تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید مهم‌ترین و مؤثرترین منبع آنیونی سیانید برای حمله‌ی نوکلئوفیلی به ایمین‌ها تحت شرایط ملایم واکنش است [۷، ۸].

a)



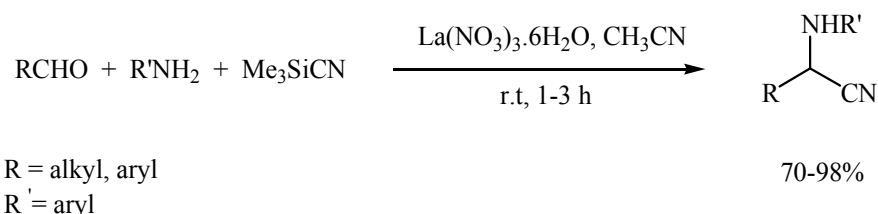
b)



طرح ۱-۳

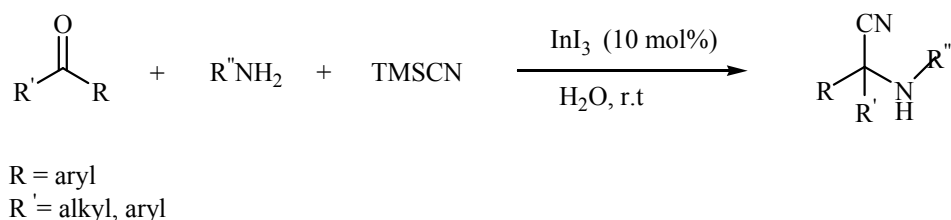
یکی از کاتالیست‌های مورد استفاده برای تهیه  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها، لانتانوم تری‌نیترات هگزاهیدرات می‌باشد که یک کاتالیست مؤثر، ملایم و از نظر محیطی بی‌خطر است. واکنش در دمای اتاق به مدت یک ساعت و با نسبت مولی ۱:۱/۲ از آلدهید:آمین:تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور ۱۰ mol% از  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در حلال استونیتریل انجام شده است. این واکنش با آلدهیدهای آلیفاتیک، آروماتیک و هتروسیکل انجام شده است. برای آمین‌های نوع اول آلیفاتیک زمان واکنش بسیار طولانی است. در انجام این واکنش با کتون‌ها هیچ محصولی مشاهده نشده است.

از معایب واکنش می‌توان به روش سخت خالص‌سازی، عدم بازیابی و استفاده از مقدار زیاد کاتالیست در واکنش اشاره کرد (طرح ۴-۱) [۸].



#### طرح ۴-۱

این‌دیم تری‌یدید کاتالیست دیگری است که برای تراکم یک مرحله‌ای آلدهید، آمین و تری‌متیل‌سیلیل سیانید به کار رفته است. این واکنش در حضور ۱۰ mol% این‌دیم تری‌یدید، در حلال آب و دمای اتاق به مدت ۰/۵ h با بازده ۹۵-۷۸٪ انجام شده است (طرح ۵-۱) [۹].



#### طرح ۵-۱

در این روش در مورد استفاده از آلدهیدهای آلیفاتیک گزارشی نشده است و استفاده از آمین‌های آلیفاتیک با کاهش سرعت واکنش همراه است. روش سخت خالص‌سازی، سمی بودن، غیرقابل بازیافت بودن و استفاده از مقدار زیاد کاتالیست از معایب این روش است.

واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید با آلدهید و آمین در حضور مایعات یونی هم به عنوان کاتالیست و هم حلال برای سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. آلدهید، آمین و