



دانشگاه مازندران  
دانشکده شیمی

عنوان:

تهیه دی آریل اوره های نامتقارن از طریق واکنش جفت شدن آریل یدیدها با

فنیل اوره در حضور کاتالیزور مس و باز  $\text{KF/ Al}_2\text{O}_3$

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی

اساتید راهنما:

دکتر رحمان حسین زاده - دکتر یعقوب صرافی

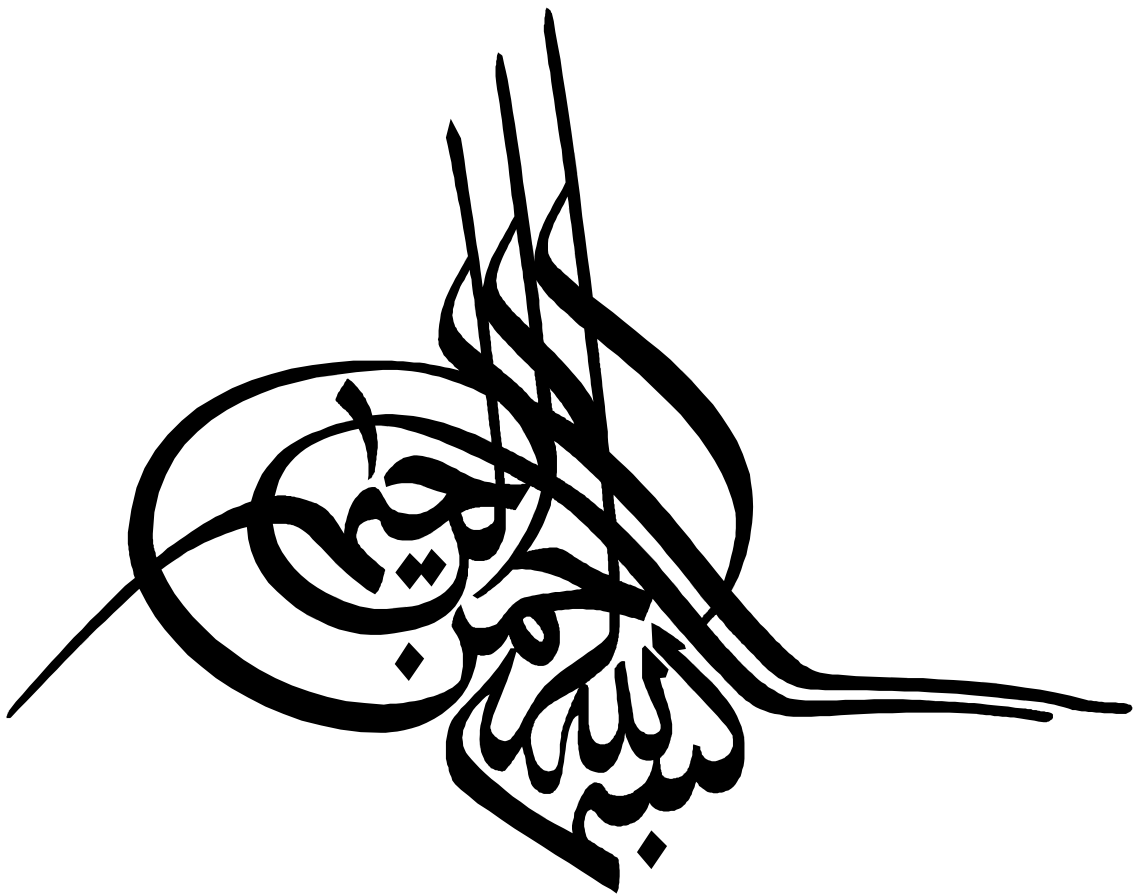
استاد مشاور:

دکتر مریم مهاجرانی

نگارش:

فاطمه محمدپور

تیر ۱۳۸۶



زندگی فالی نیست  
مهربانی هست، سبب هست، ایمان هست

آری  
تا شقایق هست، زندگی باید کرد.

در دلم چیزی هست مثل یک پشه نور،  
مثل فواب دم صبح

آنچنان بی تابم  
که دلم می خواهد بروم تا ته دشت،  
بروم تا سرکوه

دورها آوایی است، که مرا می خواند.

تقدیم به پدرم :

که تا هست دلواپس هیچ فردایی نیستم

تقدیم به مادرم :

که از همه عالم به خدا شبیه تر است

تقدیم به خواهر و برادرانم

و

تقدیم به همسر عزیزم:

یگانه فرشته روی زمین

صبر و شکیبایی شما بود که در سخت ترین لحظات زندگی به من  
یارای مقاومت می داد.

همیشه دوستتان دارم

با تشکر بی پایان از استاد بزرگوار و ارجمند جناب آقای دکتر رحمان مسین زاده که سفت کوشی، دقت، استقامت و پایداری را به من آموختند و آموخته های خود را در این پروژه مدیون ایشان هستم.

با سپاس از جناب آقای دکتر یعقوب صرافی که با نکته سنجی فراوان مرا در انجام این پایان نامه یاری رساندند.

تشکر فراوان از سرکار خانم دکتر مریم مهاجرانی که در هیچ لحظه ای از کمک و محبت به من دریغ نکردند.

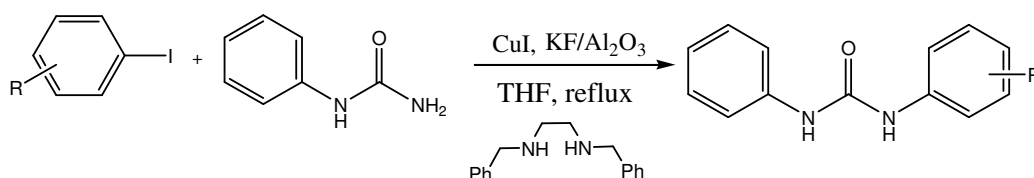
با تشکر و سپاس از اساتید گرانقدر دکتر محمود تاجبفش و دکتر مشمت الله علی نژاد و سرکار خانم دکتر سکینه اصغری که قبول زحمت نموده و در جلسه دفاع بنده حضور یافتند.

با تشکر از تمامی معلمانم و اساتید گرانقدرم به پاس آموخته هایم از ایشان و با تشکر فراوان از تمامی دوستانم که شادمانه زیستن را در کنارشان تجربه کردم.

**امیدوارم همیشه سربلند و موفق باشید**

## چکیده

دی آریل اوره ها از مواد اولیه پر اهمیت برای سنتز ترکیبات آلی می باشند. این ترکیبات کاربردهای گسترده ای در تهیه داروها، حشره کش ها، آنتی اکسیدان ها و غیره پیدا کرده اند. روش استاندارد برای تهیه دی آریل اوره ها، شامل واکنش آریل آمین ها با ایزوسیانات، فسژن یا کربن مونوکسید می باشد. اما این ترکیبات شدیداً سمی بوده و به شرایط سختی برای انجام واکنش نیاز دارند. پیشرفت های اخیر در زمینه واکنش های جفت شدن آریل هالیدها با ترکیبات نیتروژن دار در حضور کاتالیزور پالادیم، منجر به ارائه یک روش سنتزی ملایم و مناسب برای تشکیل پیوند کربن (آریل)- نیتروژن شده است. اما از آنجایی که کاتالیزور پالادیم گران قیمت بوده و نیز نسبت به اکسیژن و رطوبت حساس می باشد و نیز انجام واکنش های جفت شدن با آریل هالیدهای دارای استخلاف های الکترون دهنده یا دارای استخلاف های ارتو مشکل می باشد، اخیراً از کاتالیزور مس به عنوان کاتالیزور جایگزین در خیلی از واکنش ها استفاده شده است. با توجه به ارزان و در دسترس بودن کاتالیزور مس، ما در این پروژه سعی نمودیم یک روش کارآمد و مفید برای آریل دار کردن فنیل اوره در حضور باز نسبتاً پایدار و غیر حساس به رطوبت  $KF/Al_2O_3$  ارائه نماییم. برای بدست آوردن شرایط بهینه، ما واکنش آریل دار کردن فنیل اوره با ۴- یدو آنیزول را به عنوان واکنش استاندارد، در حضور لیگاندهای متنوع و در حلال های گوناگون مورد آزمایش قرار دادیم که  $N,N'$ - دی بنزیل اتان- ۱و ۲- دی آمین به عنوان لیگاند مناسب و حلال THF به عنوان مناسب ترین حلال برای انجام واکنش انتخاب گردید. سپس آریل یدیدهای مختلف دارای گروه های کشنده یا دهنده الکترون با فنیل اوره در شرایط بهینه بدست آمده وارد واکنش گردیدند که دی آریل اوره های نامتقارن متعددی با راندمان های نسبتاً بالا بدست آمدند.



ساختار ترکیبات حاصل با استفاده از طیف های  $^1\text{H NMR}$  و تعیین نقطه ذوب تایید گردیده است.  
آریل برمیدها در این شرایط وارد واکنش نشده و از این رو می توان بطور انتخابی آریل یدیدها را با  
فنیل اوره وارد واکنش نمود.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان	فصل اول:
	مقدمه و تئوری	
۱	.....مقدمه.....	
۴	.....آمیدها.....	-۱ -۱
۵	.....پلی آمیدها.....	-۲ -۱
۵	.....پلی آمیدهای سنتزی .....	-۱ -۲ -۱
۷	.....پلی آمیدهای طبیعی .....	-۲ -۲ -۱
۸	.....روش های عمومی تهیه آمیدها .....	-۳ -۱
۸	.....تهیه آمیدها از طریق آمین دار کردن کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آن ها .....	-۱ -۳ -۱
۹	.....تهیه آمیدها از طریق واکنش آلدهیدها با آمین ها در حضور $N$ - برمو سوکسین ایمید.....	-۲ -۳ -۱
۱۰	.....تهیه آمیدها از طریق واکنش آمین ها با کرین منوکسید در حضور کاتالیزور پالادیم .....	-۳ -۳ -۱
۱۰	.....تهیه $N$ - آریل آمیدها از طریق واکنش جفت شدن در حضور کاتالیزور پالادیم .....	-۴ -۳ -۱
۱۴	.....تهیه $N$ - آریل لاکتام ها از طریق واکنش جفت شدن در حضور کاتالیزور پالادیم .....	۵ -۳ -۱
۱۵	.....تهیه $N$ - آریل آمیدها از طریق واکنش جفت شدن در حضور کاتالیزور مس .....	-۶ -۳ -۱
۱۶	.....تهیه $N$ - آریل آمیدها در حضور کاتالیزور مس و لیگاندهای دی آمین .....	-۱ -۶ -۳ -۱
۱۹	.....تهیه $N$ - آریل آمیدها بوسیله کاتالیزور مس و لیگاند آمینو اسیدی .....	-۲ -۶ -۳ -۱
۲۱	.....تهیه $N$ - آریل آمیدها بوسیله کاتالیزور مس و تابش مایکروویو .....	-۳ -۶ -۳ -۱
۲۳	.....اوره .....	-۴ -۱



۲۴	..... مشتقات اوره	-۱ -۴ -۱
۲۵	..... تهیه مشتقات اوره با استفاده از فسژن و مشتقات آن	-۱ -۱ -۴ -۱
۲۹	..... تهیه مشتقات اوره در حضور کربن منوکسید و کاتالیزور عناصر اصلی	-۲ -۱ -۴ -۱
۳۰	..... تهیه مشتقات اوره در حضور کربن منوکسید و کاتالیزور فلزات واسطه	-۳ -۱ -۴ -۱
۳۴	..... تهیه مشتقات اوره از طریق واکنش های جفت شدن در حضور کاتالیزور پالادیم	-۴ -۱ -۴ -۱
۳۷	..... تهیه مشتقات اوره از طریق واکنش های جفت شدن در حضور کاتالیزور مس	-۵ -۱ -۴ -۱

## فصل دوم: بخش تجربی

۳۸	..... اطلاعات عمومی	-۱-۲
۳۹	..... تهیه $KF/Al_2O_3$ ۳۰٪ وزنی - وزنی	-۲-۲
۳۹	..... تهیه پارا- اتوکسی یدو بنزن	-۳-۲
۴۰	..... تهیه $N',N$ - دی بنزیدین اتان- ۱و ۲- دی آمین	-۴-۲
۴۰	..... تهیه $N',N$ - دی بنزیدین اتان- ۱و ۲- دی آمین	-۵-۲
۴۴	..... سعی در بدست آوردن شرایط بهینه در تشکیل $N',N$ - دی آریل اوره های مختلف	-۶-۲
۴۱	..... بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها	-۱-۶-۲
۴۲	..... بهینه کردن نسبت مولی لیگاند و کاتالیزور	-۲-۶-۲
۴۲	..... سعی در تهیه دی آریل اوره های مختلف با استفاده از شرایط بهینه	-۷-۲
۴۳	..... سعی در تهیه $N',N$ دی فنیل اوره	-۱-۷-۲
۴۳	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- متیل فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	-۲-۷-۲
۴۴	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- متوکسی فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	-۳-۷-۲
۴۴	..... سعی در فهم چگونگی تشکیل محصول $N',N$ - دی فنیل اوره	-۴-۷-۲

۴۵	..... بدست آوردن شرایط بهینه جهت جفت شدن فنیل اوره با آریل هالیدها	۸-۲
۴۵	..... بررسی تاثیر عامل دما بر روند واکنش تهیه دی آریل اوره های مختلف	۱-۸-۲
۴۵	..... انتخاب حلال مناسب	۲-۸-۲
۴۶	..... انتخاب لیگاند مناسب	۳-۸-۲
۴۶	..... بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها	۴-۸-۲
۴۷	..... بهینه کردن نسبت مولی لیگاند و کاتالیزور	۵-۸-۲
۴۷	..... انجام واکنش بدون حضور کاتالیزور و لیگاند	۶-۸-۲
۴۸	..... تهیه دی آریل اوره های مختلف با استفاده از شرایط بهینه	۹-۲
۴۸	..... روش کلی برای واکنش های جفت شدن آریل هالیدها با $N$ - فنیل اوره	۱-۹-۲
۴۹	..... تهیه $N$ - (۴- متوکسی فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	۱-۱-۹-۲
۴۹	..... تهیه $N$ - (۲- متوکسی فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	۲-۱-۹-۲
۵۰	..... تهیه $N',N$ - دی فنیل اوره	۳-۱-۹-۲
۵۰	..... تهیه $N$ - (۴- متیل فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	۴-۱-۹-۲
۵۱	..... تهیه $N$ - (۲- متیل فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	۵-۱-۹-۲
۵۱	..... تهیه $N$ - (۴- برم فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	۶-۱-۹-۲
۵۲	..... تهیه $N$ - فنیل- $N'$ - [ ۳- ( تری فلوئورومتیل) فنیل ] اوره	۷-۱-۹-۲
۵۲	..... تهیه $N$ - فنیل- $N'$ - ( ۴- نیترو فنیل) اوره	۸-۱-۹-۲
۵۳	..... تهیه $N$ - ( ۱- نفتیل)- $N'$ - فنیل اوره	۹-۱-۹-۲
۵۳	..... تهیه $N$ - (۴- اتوکسی فنیل)- $N'$ - فنیل اوره	۱۰-۱-۹-۲
۵۴	..... سعی در تهیه $N$ - فنیل- $N'$ - ۲- تینیل اوره	۱۱-۱-۹-۲

۵۴	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- متوکسی فنیل) - $N'$ - فنیل اوره از برمو آنیزول	۱۲-۱-۹-۲
۵۵	..... سعی در تهیه $N', N$ - دی فنیل اوره از برمو بنزن	۱۳-۱-۹-۲
۵۵	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- استیل فنیل) - $N'$ - فنیل اوره از برمو استوفنون	۱۴-۱-۹-۲
<b>فصل سوم بحث و نتیجه گیری</b>		
۵۶	..... هدف تحقیق	۱-۳
۵۷	..... تهیه $KF/Al_2O_3$ ۳۰٪ وزنی - وزنی	۲-۳
۵۸	..... سعی در بدست آوردن شرایط بهینه برای تشکیل $N', N$ - دی آریل اوره های مختلف	۳-۳
۵۸	..... بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها	۱-۳-۳
۵۹	..... بهینه کردن نسبت مولی لیگاند و کاتالیزور	۲-۳-۳
۶۰	..... سعی در تهیه دی آریل اوره های مختلف با استفاده از شرایط بهینه	۴-۳
۶۰	..... سعی در تهیه $N', N$ - دی فنیل اوره	۱-۴-۳
۶۱	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- متیل فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۲-۴-۳
۶۲	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- متوکسی فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۴-۳
۶۲	..... سعی در فهم چگونگی تشکیل محصول $N', N$ - دی فنیل اوره	۵-۳
۶۵	..... بدست آوردن شرایط بهینه جهت جفت شدن فنیل اوره با آریل هالیدها	۶-۳
۶۵	..... بررسی تاثیر عامل دما بر روند واکنش تهیه دی آریل اوره های مختلف	۱-۶-۳
۶۶	..... انتخاب حلال مناسب	۲-۶-۳
۶۷	..... انتخاب لیگاند مناسب	۳-۶-۳
۶۸	..... بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها	۴-۶-۳
۶۹	..... بهینه کردن نسبت مولی لیگاند و کاتالیزور	۵-۶-۳

۷۰	..... انجام واکنش بدون حضور کاتالیزور و لیگاند	۳-۶-۶-
۷۰	..... تهیه دی آریل اوره های مختلف با استفاده از شرایط بهینه	۳-۷-
۷۰	..... تهیه $N$ - (۴- متوکسی فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۱-
۷۱	..... تهیه $N$ - (۲- متوکسی فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۲-
۷۲	..... تهیه $N', N$ - دی فنیل اوره	۳-۷-۳-
۷۲	..... تهیه $N$ - (۴- متیل فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۴-
۷۳	..... تهیه $N$ - (۲- متیل فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۵-
۷۴	..... تهیه $N$ - (۴- برم فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۶-
۷۴	..... تهیه $N$ - فنیل - $N'$ - [ ۳- (تری فلورو متیل) فنیل ] اوره	۳-۷-۷-
۷۵	..... تهیه $N$ - فنیل - $N'$ - (۴- نیترو فنیل) اوره	۳-۷-۸-
۷۶	..... تهیه $N$ - (۱- نفتیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۹-
۷۶	..... تهیه $N$ - (۴- اتوکسی فنیل) - $N'$ - فنیل اوره	۳-۷-۱۰-
۷۷	..... سعی در تهیه $N$ - فنیل - $N'$ - ۲ - تینیل اوره	۳-۷-۱۱-
۷۷	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- متوکسی فنیل) - $N'$ - فنیل اوره از ۴- برم آنیزول	۳-۷-۱۲-
۷۸	..... سعی در تهیه $N', N$ - دی فنیل اوره از برموزن	۳-۷-۱۳-
۷۸	..... سعی در تهیه $N$ - (۴- استیل فنیل) - $N'$ - فنیل اوره از برمواستوفنون	۳-۷-۱۴-
۷۹	..... بحث و نتیجه گیری کلی	۳-۸-
۸۰	طیف ها	
۱۰۹	منابع	

## فهرست شماها

صفحه	شماها
۲	شماي ۱-۱ -
۳	شماي ۱-۲ -
۶	شماي ۱-۳ -
۶	شماي ۱-۴ -
۷	شماي ۱-۵ -
۸	شماي ۱-۶ -
۸	شماي ۱-۷ -
۹	شماي ۱-۸ -
۹	شماي ۱-۹ -
۱۰	شماي ۱-۱۰ -
۱۰	شماي ۱-۱۱ -
۱۱	شماي ۱-۱۲ -
۱۲	شماي ۱-۱۳ -
۱۴	شماي ۱-۱۴ -
۱۵	شماي ۱-۱۵ -
۱۶	شماي ۱-۱۶ -
۱۶	شماي ۱-۱۷ -
۱۷	شماي ۱-۱۸ -
۱۸	شماي ۱-۱۹ -

۱۹	.....	شمای ۱-۲۰
۲۰	.....	شمای ۱-۲۱
۲۲	.....	شمای ۱-۲۲
۲۲	.....	شمای ۱-۲۳
۲۴	.....	شمای ۱-۲۴
۲۵	.....	شمای ۱-۲۵
۲۶	.....	شمای ۱-۲۶
۲۶	.....	شمای ۱-۲۷
۲۷	.....	شمای ۱-۲۸
۲۷	.....	شمای ۱-۲۹
۲۸	.....	شمای ۱-۳۰
۲۹	.....	شمای ۱-۳۱
۳۰	.....	شمای ۱-۳۲
۳۱	.....	شمای ۱-۳۳
۳۲	.....	شمای ۱-۳۴
۳۲	.....	شمای ۱-۳۵
۳۲	.....	شمای ۱-۳۶
۳۳	.....	شمای ۱-۳۷
۳۳	.....	شمای ۱-۳۸
۳۴	.....	شمای ۱-۳۹
۳۵	.....	شمای ۱-۴۰
۳۷	.....	شمای ۱-۴۱

۴۱	.....	شمای ۲-۱-
۴۵	.....	شمای ۲-۲-
۵۸	.....	شمای ۳-۱-
۶۳	.....	شمای ۳-۲-
۶۴	.....	شمای ۳-۳-
۶۴	.....	شمای ۳-۴-
۶۵	.....	شمای ۳-۵-
۷۰	.....	شمای ۳-۶-
۷۱	.....	شمای ۳-۷-
۷۲	.....	شمای ۳-۸-
۷۲	.....	شمای ۳-۹-
۷۳	.....	شمای ۳-۱۰-
۷۴	.....	شمای ۳-۱۱-
۷۴	.....	شمای ۳-۱۲-
۷۵	.....	شمای ۳-۱۳-
۷۶	.....	شمای ۳-۱۴-
۷۶	.....	شمای ۳-۱۵-
۷۷	.....	شمای ۳-۱۶-
۷۷	.....	شمای ۳-۱۷-
۷۸	.....	شمای ۳-۱۸-
۷۸	.....	شمای ۳-۱۹-

## فهرست جداول

صفحه	عنوان	جدول
۱۷	راندمان های واکنش آمید دار کردن ۷- بوتیرولاکتام و ۳و۵- دی متیل یدو بنزن در حضور بازهای مختلف .....	جدول ۱-۱ -
۲۰	راندمان واکنش جفت شدن بین یدو بنزن و کاپرولاکتام در حضور کاتالیزور مس و آمینو اسیدها .....	جدول ۱-۲ -
۵۸	بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها در حلال دی اکسان .....	جدول ۳-۱ -
۵۹	بهینه کردن لیگاند و کاتالیزور در حلال دی اکسان .....	جدول ۳-۲ -
۶۶	اثر دما در روند واکنش .....	جدول ۳-۳ -
۶۷	بهینه کردن حلال مناسب .....	جدول ۳-۴ -
۶۸	بهینه کردن لیگاند مناسب در حلال THF .....	جدول ۳-۵ -
۶۸	بهینه کردن نسبت مولی واکنش دهنده ها در حلال THF .....	جدول ۳-۶ -
۶۹	بهینه کردن نسبت مولی لیگاند و کاتالیزور در حلال THF .....	جدول ۳-۷ -
۸۰	تهیه دی آریل اترهای مختلف با استفاده از شرایط بهینه شده .....	جدول ۳-۸ -



## فصل اول:

## مقدمه و تئوری

## مقدمه

برای تهیه بسیاری از ترکیبات مهم زیستی، دارویی و یا ترکیبات مورد استفاده در صنایع رنگسازی و کشاورزی نیاز به تشکیل پیوند کربن-کربن یا کربن-هترواتم می باشد [۱-۴]. به خاطر اهمیت این ترکیبات، نیاز به توسعه یک روش ملایم و عمومی برای سنتز این ترکیبات وجود دارد [۵-۷]. کشف واکنش های جفت شدن در حضور فلزات واسطه نظیر Ni, Pd, Cu و ... برای ایجاد پیوندهای کربن-کربن و کربن-هترواتم، یک کشف مهم برای شیمیدانان محسوب می شود، بطوری که رایج ترین واکنش ها، نظیر جفت شدن هارتویگ-بوخوالد<sup>۱</sup>، واکنش هک<sup>۲</sup>، واکنش سونوگاشیرا-میورا<sup>۳</sup> [۸] در حضور کاتالیزور پالادیم (0) انجام گرفته اند (شماي ۱-۱).

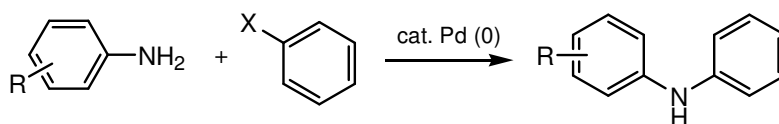
---

۱- Hartwig- Buchwald Reaction

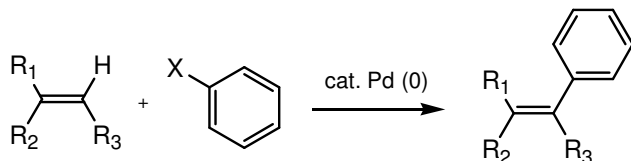
۲- Heck Reaction

۳- Sonogashira- Miyaura Reaction

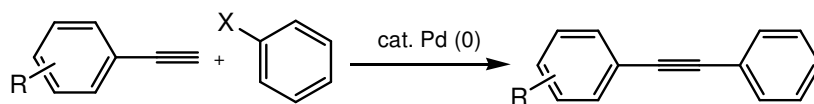
واکنش هارتویگ-بوخوالد:



واکنش هک:



واکنش سونوگاشیرا-میورا



شمای ۱-۱

این واکنش‌ها در شرایط ملایمی انجام می‌گیرند و امکان استفاده از آریل هالیدهای دارای گروه‌های عاملی متنوع و محصولات با راندمان‌های خوب فراهم است. اگرچه کاتالیزور پالادیم بطور معمول در سنتز ترکیبات آلی بکار گرفته می‌شود، اما سوبستراهایی وجود دارند که در حضور کاتالیزور پالادیم به خوبی جفت نمی‌شوند. از جمله آن‌ها می‌توان به آریل هالیدهای دارای استخلاف در موقعیت ارتو و یا دارای استخلاف‌های الکترون‌دهنده، الکل‌های نوع دوم، ترکیبات متیلنی فعال، هتروسیکل‌ها و ... اشاره نمود. علاوه بر این، گروه‌های عاملی مهم نظیر آمیدی، آمینی، الکی و کربوکسیلیک اسیدی [۹-۱۱] در این شرایط به سختی وارد واکنش می‌شوند. به موازات کشف واکنش‌های جفت شدن در حضور کاتالیزور پالادیم، واکنش‌های جفت شدن در حضور مس نظیر واکنش المن<sup>۱</sup>، واکنش گولدبرگ<sup>۲</sup> و واکنش کاسترو-استیونز<sup>۳</sup> نیز برای تشکیل

۱- Ullmann Reaction

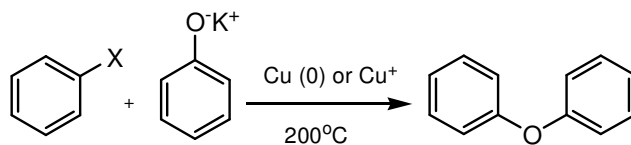
۲- Goldberg Reaction

۳- Castro- Stevens Reaction

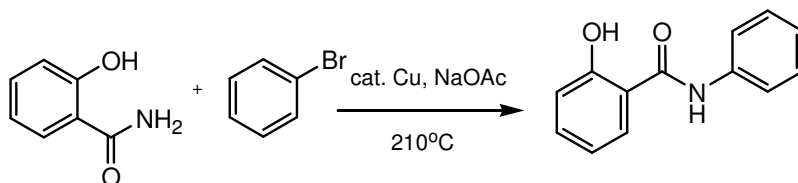
پیوندهای کربن-هترواتم و کربن-کربن مورد استفاده قرار می‌گرفتند [۱۲-۱۵] (شمای ۱-۲).

واکنش‌هایی که حدود صد سال هست برای شیمیدان‌ها آشنا می‌باشند.

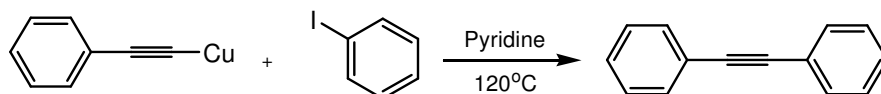
واکنش المن:



واکنش گولدرگ:



واکنش کاسترو-استیونز:



شمای ۱-۲

این واکنش‌ها دارای محدودیت‌هایی نظیر حلالیت پایین نمک‌های مس، دماهای بالاتر از ۱۸۰ درجه سانتیگراد برای انجام واکنش، نیاز به مقادیر استوکیومتری یا بیشتر از مس، تحمل پذیری پایین گروه‌های عاملی و راندمان‌های اندک [۱۶-۱۷] می‌باشند. علیرغم این معایب، واکنش‌های جفت‌شدن در حضور مس، به عنوان یک روش انتخابی برای تهیه مواد در مقیاس وسیع بکار برده می‌شوند و بطور موفقیت‌آمیز در مواردی که امکان استفاده از کاتالیزور پالادیم وجود ندارد، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶، ۱۸-۱۹]. اگر بتوان محدودیت‌های ذکر شده برای کاتالیزور مس را به طریقی برطرف نمود، می‌توان از این روش به عنوان روش ترجیحی نسبت به

کاتالیزور پالادیم برای انجام واکنش های جفت شدن استفاده نمود. به عنوان مثال اگر بتوان حلالیت نمک های مس در محیط واکنش را بگونه ای افزایش داد، آن گاه می توان از مقادیر کاتالیزوری مس برای انجام واکنش های جفت شدن استفاده نمود.

در سال ۱۹۶۴، هارولد وین گارتن<sup>۱</sup> گزارش نمود که ناخالصی موجود در حلال می تواند موجب افزایش سرعت واکنش های جفت شدن پتاسیم فنوکسید و برموبنزن شود [۲۰]. بررسی های بیشتر نشان داد که این ناخالصی یک دی استر می باشد که می تواند باعث افزایش حلالیت کاتالیزور شود. در سال ۱۹۹۷، بوخوالد واکنش جفت شدن فنول ها با آریل برمیدها را در حلال تولوئن و دمای ۱۱۰ درجه در حضور کمپلکس قابل حل مس (I) تری فلئوئورو متان سولفونات - بنزن با ۱- نفتوئیک اسید و اتیل استات به عنوان افزودنی مورد بررسی قرارداد [۲۴]. دو نکته برجسته در این مقاله قابل مشاهده است. یکی اینکه از مقادیر کاتالیزوری مس به جای مقادیر استوکیومتری آن استفاده گردید و دیگری عدم استفاده از لیگاندهای گران قیمت و حساس به هوا می باشد که معمولاً برای جفت شدن در حضور پالادیم ضروری می باشد. از آنجایی که هدف نهایی این پروژه، ارائه یک روش جدید برای تشکیل پیوندهای آمیدی با استفاده از کاتالیزور مس می باشد، در ادامه به اهمیت و سنتز آمیدها و مشتقات اوره خواهیم پرداخت.

## ۱-۱ - آمیدها

آمیدها یکی از مشتقات کربوکسیلیک اسیدها به شمار می روند که گروه هیدروکسی آن ها با گروه  $-NH_2$  جایگزین می شود، بنابراین آمیدها، حامل گروه  $-CONH_2$  می باشند. فرمول عمومی آمیدها بصورت  $RCONH_2$  برای آمیدهای نوع اول و  $RCONHR$  برای آمیدهای نوع دوم و

۱- Harold Weingarten