

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (آلی)

تبدیل الکل‌ها و اکسیم‌ها به سایلایل‌اترها و اکسیم‌ها به تتراهیدروپیرانیل‌اترها
با استفاده از ۲،۳-دی‌کلرو-۵،۶-دی‌سیانو بنزوکینون به عنوان کاتالیزور

توسط:

نرگس چشم آذر

استاد راهنما :

دکتر سید قاسم آقاپور

شهریور ۱۳۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تعهدنامه‌ی اصالت پایان نامه دانشگاه دامغان

اینجانب نرگس چشم آذر دانش‌آموخته‌ی مقطع کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی دانشکده‌ی شیمی دانشگاه دامغان به شماره دانشجویی ۹۰۳۳۳۴۰۰۲ که در تاریخ ۱۳۹۲/۶/۲۰ از پایان نامه تحصیلی خود تحت عنوان تبدیل الکل‌ها و اکسیم‌ها به سایلین‌اترها و اکسیم‌ها به تتراهیدروپیرانیل‌اترها با استفاده از ۳،۲-دی‌کلرو-۵،۶-دی‌سیانو بنزوکینون به عنوان کاتالیزور دفاع نموده‌ام، متعهد می‌شوم که:

- این پایان نامه را قبلاً برای دریافت هیچگونه مدرک تحصیلی یا به عنوان هرگونه فعالیت پژوهشی در سایر دانشگاه‌ها و مؤسسات آموزشی و پژوهشی داخل و خارج از کشور ارائه ننموده‌ام.
- این پایان نامه، حاصل پژوهش انجام شده توسط اینجانب می‌باشد و در موارد استفاده از نتایج دیگران به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاق علمی رعایت شده است.
- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده یا هر گونه بهره برداری اعم از نشر کتاب، ثبت اختراع و... از این پایان نامه را داشته باشم، از حوزه‌ی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان، مجوزهای لازم را اخذ نمایم.
- در صورت ارائه‌ی مقاله‌ی مستخرج از این پایان نامه در همایش‌ها، کنفرانس‌ها، سمینارها، گردهمایی‌ها و انواع مجلات، نام دانشگاه دامغان را در کنار نام نویسندگان (دانشجو و اساتید راهنما و مشاور) ذکر نمایم.
- چنانچه در هر مقطع زمانی، خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن (من جمله ابطال مدرک تحصیلی، طرح شکایت توسط دانشگاه و...) را می‌پذیرم و دانشگاه دامغان را مجاز میدانم با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات مربوطه رفتار نماید.
- مسئولیت صحت و سقم تمامی مندرجات پایان‌نامه‌ی تحصیلی خود را بر عهده می‌گیرم.

نام و نام خانوادگی دانشجو: نرگس چشم آذر

امضاء:

تاریخ:

تمامی حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج، ابتکارات، اختراعات، کتاب و نرم افزار حاصل از انجام این پایان نامه، متعلق به دانشگاه دامغان می‌باشد. نقل مطلب از این اثر، با رعایت مقررات مربوطه و ذکر منبع بلامانع است.

به نام خدا

تبدیل الکل‌ها و اکسیم‌ها به سایلایل‌اترها و اکسیم‌ها به تتراهیدروپیرانیل‌اترها با استفاده از
۲،۳-دی‌کلرو-۵،۶-دی‌سیانو بنزوکینون به عنوان کاتالیزور

به وسیله‌ی:

نرگس چشم آذر

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

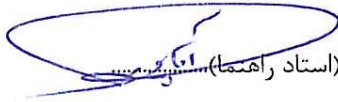
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان


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



دکتر سید قاسم آقاپور، استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

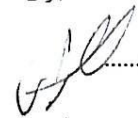


دکتر علیرضا پور علی، دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)



دکتر حمزه کیانی، استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر سید احمد نبوی، استادیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات



تکمیلی)

شهریور ۹۲

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آلام زمینی است.

استوارترین تکیه گاهم دستان پر مهر پدرم

سبزترین نگاه زندگیم چشمان سبز مادرم

به خاطر زحمات بی دریغشان که تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز

آنهاست.

و تقدیم به خواهر عزیزم

به پاس همدلی اش.

سپاس بی‌کران پروردگاری که بستی مان بخشید و به طریق علم و دانش را همونمان شد و به بهشتینی و روحوان علم و دانش مستخرمان نمود و

خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

سپاس فراوان و خالصانه به محبت بی‌دیغ پدر و مادرم که هرگز فروکش نمی‌کند و در مسیر این پژوهش همراه من بودند و خانواده عزیزم که

وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من می‌باشد.

نمی‌توانم معنایی بالاتر از تقدیم و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استاد

دلسوز و دانشمند جناب آقای دکتر سید قاسم آقا پور آشکار نمایم که راهنمایی و هدایت این پژوهش را به عهده داشته‌اند و

دلسوزانه و بی‌دیغ مرارانه‌ای نموده‌اند.

از اساتید محترم مدعو جناب آقای دکتر حمزه کیانی و جناب آقای دکتر علی رضا پور علی به دلیل قرأت این پایان نامه و

حضور در جلسه دفاعیه کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر سید احمد نبوی ناینده محترم تحصیلات تکمیلی که در جلسه دفاعیه بنده حضور داشتند نیز تشکر می‌کنم.

و با سپاس بی‌دیغ خدمت دوست عزیزم خانم نسیره ابوحسنی که مرا صمیمانه و مشتاقانه یاری داده‌اند.

چکیده

تبدیل الکل‌ها و اکسیم‌ها به سایلبل‌اترها و اکسیم‌ها به تتراهیدروپیرانیل‌اترها با استفاده از ۳،۲-

دی‌کلرو-۶،۵-دی‌سیانو بنزوکینون به عنوان کاتالیزور

به وسیله‌ی:

نرگس چشم آذر

محافظت از الکل‌ها، فنل‌ها و اکسیم‌ها به خاطر کاربردهای متعدد در سنتزهای آلی بسیار مهم تلقی می‌شود. در این راستا گروه‌های هیدروکسیل سایلبله و یا تتراهیدروپیرانیله شده به‌خاطر تفاوت در خواص نسبت به گروه‌های هیدروکسیل آزاد و نیز سهولت برداشتن گروه محافظ بسیار مورد توجه می‌باشند. از این جهت در این پایان‌نامه روش موثری برای سایلبل‌اسیون الکل‌ها و اکسیم‌ها و نیز تتراهیدروپیرانیلاسیون اکسیم‌ها با استفاده از به ترتیب هگزامتیل‌دی‌سیلازان (HMDS) و ۴،۳-دی‌هیدرو-۲H-پیران (DHP) در حضور مقدار کاتالیزوری از ۳،۲-دی‌کلرو-۶،۵-دی‌سیانو بنزوکینون (DDQ) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق ارائه می‌شود.

رعایت برخی از مولفه‌های شیمی سبز، مانند اجرای کاتالیزوری آن‌هم در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق و همچنین دستیابی به بهره‌های بالای محصول آن‌هم در زمان‌های کوتاه و به شیوه شیمی‌گزین در هریک از تبدیلات فوق بر اهمیت آن‌ها می‌افزاید.

کلمات کلیدی: ۳،۲-دی‌کلرو-۶،۵-دی‌سیانو بنزوکینون، اکسیم، الکل، فنل، تتراهیدروپیرانیلاسیون، سایلبل‌اسیون.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱-۳،۲- دی کلرو ۶،۵- دی سیانو بنزو کینون (DDQ) ۲

۲-۱- محافظت گروه‌های عاملی ۳

۱-۲-۱- نقش گروه‌های محافظت کننده در سنتزهای آلی ۳

۲-۲-۱- ویژگی‌های گروه‌های محافظت کننده ۴

۳-۲-۱- روش‌های محافظت گروه هیدروکسی ۵

۱-۳-۲-۱- مروری بر خواص تری متیل سایللیل اترها و روشهای سنتز آنها ۵

۲-۳-۲-۱- مروری بر خواص و روشهای سنتز تتراهیدروپیرانیل اترها (THP اترها) ۲۰

۳-۱- شیمی سبز ۳۵

۱-۳-۱- استفاده از کاتالیزورها به جای واکنشگرهای استوکیومتری در انجام واکنش‌های شیمیایی ۳۷

۲-۳-۱- انجام واکنش‌ها بدون استفاده از حلال ۳۷

۳-۳-۱- اقتصادی بودن واکنش و افزایش بهره‌وری از مواد شیمیایی ۳۹

۳۹	۴-۱- هدف از انجام این مطالعه
۴۰	فصل دوم: بخش تجربی
۴۱	۱-۲- بخش عمومی
۴۲	۲-۲- روش کلی واکنش سایلیلاسیون الکل‌ها و فنل‌ها توسط کاتالیزور DDQ در مجاورت هگزامتیل دی سیلازان (HMDS).
۴۲	۱-۲-۲- تهیه فنیل تری متیل سایلیلوکسی متان از بنزیل الکل توسط کاتالیزور DDQ در مجاورت هگزامتیل دی سیلازان (HMDS).
۴۳	۳-۲- روش کلی واکنش سایلیلاسیون اکسیم‌ها توسط کاتالیزور DDQ و هگزامتیل دی سیلازان (HMDS).
۴۳	۱-۳-۲- سایلیلاسیون استوفنون اکسیم توسط کاتالیزور DDQ و HMDS.
۴۴	۴-۲- روش کلی واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون اکسیم‌ها توسط کاتالیزور DDQ و ۴،۳-دی هیدرو-۲H-پیران (DHP).
۴۵	۱-۴-۲- تهیه ۴-نیتروبنزآلدهید اکسیم O-THP اثر از ۴-نیتروبنزآلدهید اکسیم با استفاده از کاتالیزور DDQ و DHP.
۴۶	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۸	۱-۳- واکنش سایلیلاسیون الکل‌ها و فنل‌ها به کمک HMDS و کاتالیزور DDQ.
۵۷	۲-۳- سایلیلاسیون اکسیم‌ها به کمک HMDS و کاتالیزور DDQ.

۳-۳ - تتراهیدروپیرانیلاسیون اکسیمها به کمک DHP و کاتالیزور DDQ ۶۴

منابع ۷۳

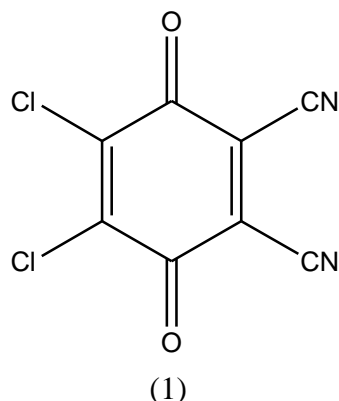
پیوست ۷۹

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: سایلیلاسیون بنزیل الکل به کمک HMDS و کاتالیزور DDQ در دمای اتاق و در شرایط بدون حلال. ۴۸
- جدول ۲-۳: تبدیل الکلها و فنلها به سایلیل اترها به کمک HMDS (۰/۷ eq.) و DDQ (mol %) (۵) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق. ۵۰
- جدول ۳-۳: تبدیل استوفنون اکسیم به استوفنون-O-تری متیل سایلیل اکسیم با استفاده از DDQ به عنوان کاتالیزور در مجاورت HMDS در دمای اتاق و در شرایط بدون حلال. ۵۸
- جدول ۴-۳: تبدیل اکسیمها به O-تری متیل سایلیل اکسیمها به کمک کاتالیزور DDQ (mol %) (۶) و در مجاورت HMDS (۱/۳ eq.) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق. ۶۰
- جدول ۵-۳: تبدیل بدون حلال ۴-نیتروبنزالدهید اکسیم به ۴-نیتروبنزالدهید اکسیم THP-O اتر با استفاده از DDQ به عنوان کاتالیزور و در مجاورت DHP در دمای اتاق و در شرایط مختلف. ۶۵
- جدول ۶-۳: تبدیل اکسیمها به THP-O اترهای متناظرشان به کمک کاتالیزور DDQ (mol %) (۶) در مجاورت DHP (۱/۵ eq.) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق. ۶۷

فصل اول: مقدمه

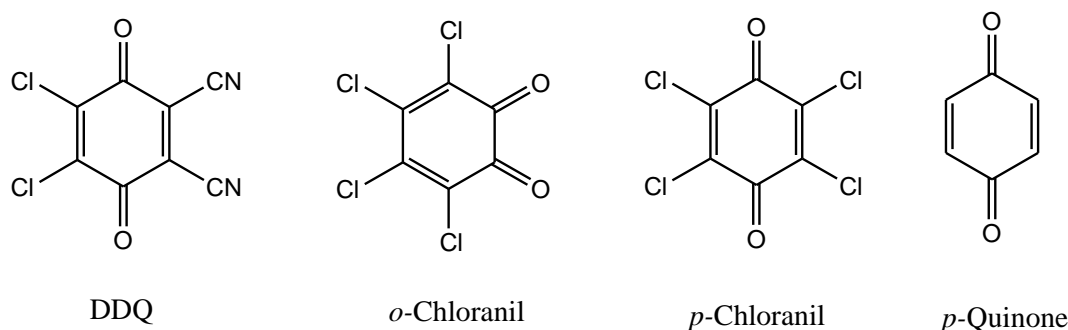
۱-۱-۳،۲-دی کلرو ۵،۶-دی سیانو بنزو کینون (DDQ)



شکل ۱-۱: 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

از ۳،۲-دی کلرو ۵،۶-دی سیانو بنزو کینون بطور وسیع در زمینه اکسیداسیون الکلها استفاده شده است [۴-۱].

در واقع امروزه در میان ترکیبات کینونی (شکل ۱-۲)، تنها DDQ برای اکسیداسیون الکل-های غیر اشباع بصورت استوکیومتری ترجیح داده می شود [۵] زیرا پتانسیل اکسیداسیون این ترکیب بسیار بالا می باشد بطوریکه اکسیداسیون را بسیار سریع و با بهره بالا انجام می دهد. این اکسیداسیون در دمای اتاق و یا تحت حرارت ملایم انجام می شود. الکل های اشباع نسبت به انجام این واکنش مقاوم هستند و نیازمند حرارت دهی طولانی مدت در دمای بالاتر می باشند [۶، ۷].



شکل ۱-۲: برخی از ترکیبات کینونی.

رسوب هیدروکینون DDQ، به راحتی بعد از عمل اکسیداسیون قابل جداسازی است. روش عملی و مفید برای بازیافت DDQ، اکسید کردن هیدروکینون مربوطه به وسیله اسید نیتریک است [۸].

۲-۱- محافظت گروه‌های عاملی

۱-۲-۱- نقش گروه‌های محافظت کننده در سنتزهای آلی

در سنتزهای چند مرحله‌ای گروه‌های محافظت کننده نقش اساسی می‌توانند ایفا نمایند. در مواردی که هدف سنتز یک مولکول نسبتاً پیچیده است نیاز به طراحی یک سری واکنش‌ها است تا به کمک آنها محصول مطلوب ایجاد شود. در حال حاضر سنتزهایی که نیاز به پانزده تا بیست مرحله واکنش متوالی دارند رایج می‌باشند. در طراحی و اجرای چنین واکنش‌هایی نکته قابل توجه و مهم این است که گروه‌های عاملی که در مولکول وجود دارند با واکنش مورد نظر در مراحل مختلف رقابت می‌کنند. گاهی اوقات محافظت از یک گروه عاملی به منظور جلوگیری از تداخل با برخی واکنش‌ها در توالی سنتزی ضروری است با این توصیف که پس از انجام واکنش اصلی گروه محافظت کننده در نهایت برداشته می‌شود [۹].

یکی از شرایط متداول در سنتز، آن است که در آن‌ها گروه هیدروکسی به صورت یک مشتق فاقد پروتون باید محافظت شود. مثال‌هایی از این شرایط عبارتند از: واکنش‌هایی که در آن‌ها واکنشگر گرینیارد یا سایر واکنشگرهای آلی فلزی حضور دارند از این جهت که پروتون اسیدی گروه هیدروکسی یک هم‌ارز مولی از واکنشگر آلی فلزی را از بین می‌برد. همچنین در برخی از موارد محافظت گروه هیدروکسی انحلال‌پذیری الکل‌ها در حلال‌های غیر قطبی را افزایش می‌دهد و یا این که در برخی موارد دیگر گروه محافظ، گروه هیدروکسی را در مقابل اکسایش محافظت می‌کند.

۱-۲-۲- ویژگی‌های گروه‌های محافظت‌کننده

نکاتی را در انتخاب یک گروه محافظت‌کننده باید توجه نمود:

- ماهیت گروه محافظت‌شونده.
- گروه محافظت‌کننده در دسترس و ترجیحاً غیر سمی باید بتواند به آسانی، به صورت انتخابی و با بهره‌بالاتر واکنش دهد تا محصول محافظت‌شده پایدار را در شرایط واکنش ایجاد نماید.
- گروه محافظت‌کننده باید مشتقی را ایجاد کند که به آسانی از محصولات جانبی تجمع‌یافته هنگام تشکیل یا تجزیه، بتواند جدا شود.
- گروه محافظت‌کننده باید حداقل گروه‌های عاملی اضافی را داشته باشد، تا از واکنش‌های جانبی ناخواسته، پرهیز شود.
- گروه محافظت‌کننده پس از انجام واکنش‌های اصلی مورد نظر به آسانی و با بهره‌بالاتر واکنش‌های ترجیحاً غیر سمی قابل برداشت باشد آن‌هم به گونه‌ای

که امکان حمله این واکنشگرها به گروه‌های عاملی تازه آزاد شده وجود نداشته - باشد.

با توجه به موارد مطرح شده به نظر می‌رسد که هیچ یک از گروه‌های محافظت کننده، ایده آل نیستند و بنابراین دانش و هنر سنتز آلی برای رسیدن به جایگاهی مطلوب هنوز راهی طولانی را باید بپیماید [۹].

۱-۲-۳- روش‌های محافظت گروه هیدروکسی

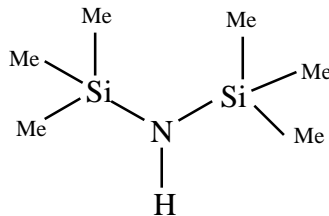
روش‌های مختلفی برای محافظت گروه هیدروکسی وجود دارد در عین حال واکنش‌های تتراهیدروپیرانیلاسیون و سایلیلاسیون از مهمترین، عمومی‌ترین و پرکاربردترین این روش‌ها می‌باشد که در قسمتهای بعدی توضیح داده خواهند شد.

۱-۲-۳-۱- مروری بر خواص تری متیل سایلیل اترها و روش‌های سنتز آنها

یک روش عمومی در محافظت از گروه هیدروکسیل الکل‌ها، فنل‌ها و پلی‌ال‌ها سایلیل‌دار کردن آنها است. سایلیل اترها دارای خصوصیات مفیدی هستند که از آن جمله می‌توان به حلالیت بالا در حلال‌های غیر قطبی و پایداری در مقابل اغلب واکنش‌گرهای غیر اسیدی اشاره نمود.

روش عمومی تهیه سایلیل اترها، واکنش بین الکل با سایلیل‌هالیدها یا سایلیل‌تری‌فلات‌ها در مجاورت مقدار استوکیومتری از یک باز مثل ایمیدازول [۱۰]، ۴-(N,N-دی متیل آمینو)پیریدین [۱۱]، و یا غیره می‌باشد. به هر حال این روش‌های سایلیل‌دار کردن کاتالیز شده

با بازها با مشکلاتی مانند جداسازی نمک‌های آمونیوم حاصل از واکنش بازها با محصولات جانبی اسیدی که در طول واکنش سایلیلاسیون ایجاد می‌شوند، روبرو هستند. از طرف دیگر استفاده از ۱،۱،۱،۳،۳،۳-هگزامتیل‌دی‌سیلازان (شکل ۱-۳)،



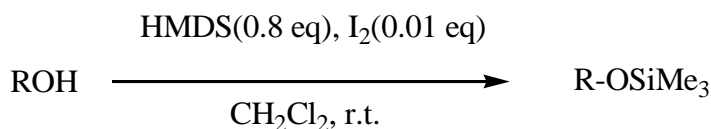
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane(HMDS)

شکل ۱-۳: مولکول ۱،۱،۱،۳،۳،۳-هگزامتیل‌دی‌سیلازان.

یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تهیه تری‌متیل‌سایلیل‌اترها می‌باشد. زیرا HMDS ارزان، پایدار و در دسترس است. در ضمن به عنوان محصول جانبی فقط آمونیاک تولید می‌کند که حذف آن از محیط واکنش سایلیلاسیون به راحتی امکانپذیر است و به این ترتیب مراحل جداسازی محصول ساده‌تر می‌شود [۱۲].

تعدادی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر برای تبدیل الکل‌ها به تری‌متیل‌سایلیل‌اترها گزارش شده است در ادامه آمده است.

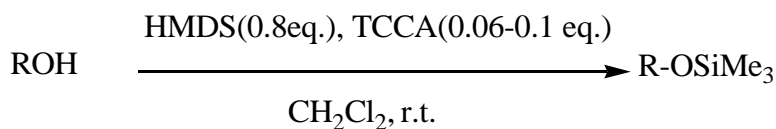
در سال ۲۰۰۰ کریمی و همکارانش برای تهیه سایلیل‌اترها از الکل‌ها از مقدار کاتالیزوری از HMDS در حلال دی‌کلرومتان و در دمای اتاق استفاده کردند (شکل ۱-۴) [۱۳].



شکل ۱-۴: کاربرد کاتالیزور ید در واکنش تری متیل سایلیلاسیون الکل‌ها.

اگر چه مکانیسم این واکنش واضح نیست اما به نظر می‌رسد که I_2 از طریق برهم‌کنش با نیتروژن، پیوند Si-N را در HMDS پلاریزه کرده و به این ترتیب واکنش‌گر سایلیل‌دار کننده فعالی را تولید می‌کند.

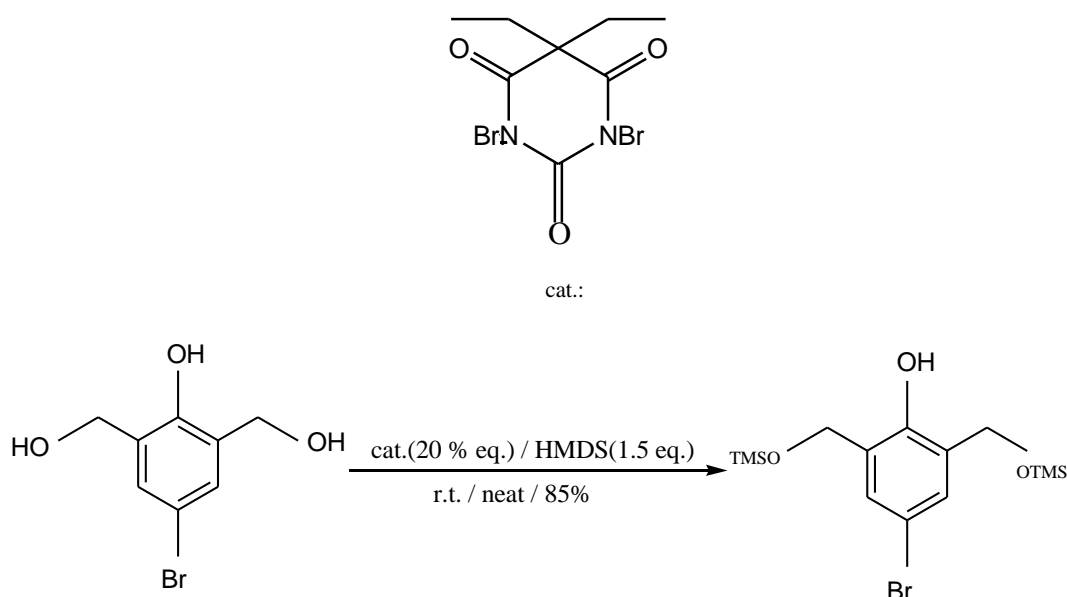
در سال ۲۰۰۷، خزایی و همکارانش روش موثری را برای تری متیل سایلیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از HMDS در مجاورت کاتالیزور تری کلرو ایزو سیانوریک اسید TCCA و در شرایط ناهمگن گزارش کردند (شکل ۱-۵) [۱۴].



شکل ۱-۵: نقش TCCA در تری متیل سایلیل‌دار کردن الکل‌ها.

در این روش انواع مختلفی از الکل‌ها و فنل‌ها در حلال دی‌کلرومتان و در دمای اتاق، با استفاده از HMDS و مقدار کاتالیزوری از TCCA سایلیل‌اتر متناظرشان را با بهره‌های عالی تولید کردند. در این روش الکل‌های نوع اول و دوم به طور انتخابی در مجاورت الکل‌های نوع

سوم به تری متیل سایللیل اتر خود تبدیل می شوند. همچنین این کاتالیزور می تواند به صورت کاملاً شیمی گزین فنل ها را در مجاورت آنیلین و تیوفنل به سایللیل اتر متناظرشان تبدیل کند. در همین سال همین پژوهشگر و همکارانش، ۱،۳-دی برم-۵،۵-دی اتیل باربیتوریک اسید را نیز به عنوان یک کاتالیزور برای واکنش سایللیل دار کردن الکل ها به کمک HMDS معرفی کردند (شکل ۱-۶) [۱۵].



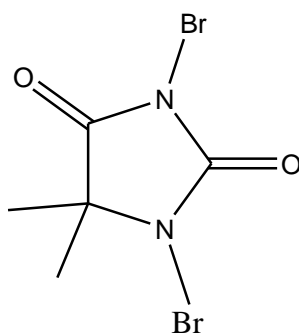
شکل ۱-۶: استفاده از مشتق باربیتوریک اسید در تری متیل سایللیل دار کردن الکل ها.

این کاتالیزور پایدار، به صورت آسان، مؤثر و انتخابی تبدیل الکل های مختلف به سایللیل-اترهای مربوطه را در غیاب حلال انجام می دهد. از مزیت های دیگر این روش می توان به اجرا در دمای اتاق و نیز سایللیل دار کردن الکل های نوع سوم با بهره بالا اشاره نمود.

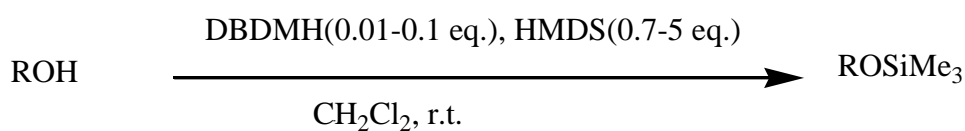
به هر حال سرعت کم این روش، و استفاده از مقدار نسبتاً زیاد کاتالیزور و در دسترس نبودن آن (تجاری نبودن) از معایب این روش به شمار می‌آیند.

دوباره در همین سال همین پژوهشگر و همکارانش، از ۳،۱-دی برمو-۵،۵-دی متیل هیدانتیون (DBDMH) به عنوان کاتالیزور در تبدیل الکل‌ها و فنل‌ها به سایلیل اترها به کمک HMDS استفاده کردند [۱۶].

در این واکنش در گستره ۰/۰۱ تا ۰/۱ هم ارز مولی از این کاتالیزور (DBDMH) در دمای اتاق و در حلال دی‌کلرومتان مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۷-۱).



DBDMH



R=Alkyl, Aryl

شکل ۷-۱: استفاده از DBDMH در سایلیلیاسیون الکل‌ها.

از مزایای این واکنش می‌توان به سرعت زیاد در مورد فنل‌ها، بهره‌های بالا، شیمی‌گزینی مطلوب و قیمت پایین کاتالیزور مورد استفاده اشاره نمود. به هر حال سرعت کم واکنش در