



جامعة الملك سعود

كلية العلوم

قسم الكيمياء

ميكانيكية الحفز لتفاعلات أسيلة فريدل-كرافتس

باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي

*Mechanism of Catalysis for Friedel-Crafts Acylation Reaction
Using NMR Spectroscopy*

قدمت هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات درجة الماجستير
في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة الملك سعود.

إعداد

الطالب / مشاري بن عياد العتيبي

إشراف

الدكتور/ محمد رفيع صديقي

إشراف مساعد

الدكتور/ ضيف الله بن محمد الضعيان

١٤٢٨هـ - ٢٠٠٧م

ملخص البحث

يهدف هذا البحث إلى استنتاج ميكانيكية تفاعلات أسيلة فريدل-كرافتس المحفزة وذلك باستخدام نوع من الأحماض متعددة الأنبيونات غير المتجانسة يسمى dodeca-phosphotungstic acid ($H_3PO_4 \cdot 12WO_3 + 24H_2O$) وبعض الأنواع من الزيوليتات البروتونية (ZSM-5, Mordenite and Zeolite Beta) كعوامل حفزة وذلك باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي. وقد اشتملت الرسالة على ثلاثة فصول على النحو التالي:

الفصل الأول: المقدمة والدراسات السابقة

يشمل هذا الفصل الأول أهداف البحث ومقدمات عامة عن الزيوليتات (Zeolites) وخواصها وأهم تطبيقاتها الحفزية، والأحماض متعددة الأنبيونات غير المتجانسة (Heteropolyacids) وأهم أشكالها البنائية، وأنواع الأنبيونات عديدة عدم التجانس (Heteropolyanions) وأهم خواصها ومميزاتها، ثم تعريفًا لتفاعلات فريدل-كرافتس (Friedel-Crafts reaction) وبعض عيوبها وبدائل الحفز الممكنة لأسيلة فريدل-كرافتس. كما اشتمل هذا الفصل على مسح أدبي لأهم الأبحاث التي نشرها الباحثون والمتعلقة باستخدام الأحماض متعددة الأنبيونات غير المتجانسة والزيوليتات البروتونية في أسيلة فريدل-كرافتس (Friedel-Crafts acylation reaction) متضمنًا الحديث عن استخدام أطياف الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance (NMR) وحيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction (XRD) وغيرها من التقنيات التي استخدمها الباحثون للتعرف على نتائج أبحاثهم.

الفصل الثاني: الجزء العملي

اشتمل هذا الفصل على ذكر المواد الكيميائية والأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث، وطرق تحضير الحفازات بأنواعها المختلفة التي استخدمت في البحث، كما اشتمل على وصف لخطوات إجراء التفاعل مع رسم توضيحي للجهاز المصمم لهذا الغرض. ثم شرح موجز لبعض طرق التحليل المستخدمة في البحث.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

اشتمل هذا الفصل على تحليل النتائج التي تم الحصول عليها ومناقشتها حسب التسلسل التالي:

أولاً: استنتاج ميكانيكية الحفز لتفاعل أسيلة فريدل-كرافتس للتولين والأنيسول باستخدام الأحماض متعددة الأنبيونات غير المتجانسة عن طريق طيف الكربون- ^{13}C -NMR وطيف البروتون ^1H -NMR.

ثانياً: استنتاج ميكانيكية الحفز لتفاعل أسيلة فريدل-كرافتس باستخدام بعض الأنواع من الزيوليتات البروتونية عن طريق طيف الكربون- ^{13}C -NMR وطيف البروتون ^1H -NMR.

ثالثاً: تحليل ودراسة حيود الأشعة السينية (XRD) للزيوليتات المستخدمة في البحث.

رابعاً: تحليل ودراسة المسح الإلكتروني المجهر Scanning Electronic Microscope (SEM) للزيوليتات المستخدمة في البحث.

خامساً: تحليل ودراسة أطياف الأشعة السينية لتحليل الطاقة المتشتتة Energy Disperse Analysis X-ray (EDAX) للزيوليتات المستخدمة في البحث.

سادسا: دراسة منحنيات التحول باستخدام الحمض متعدد الأنيونات غير المتجانسة.

سابعا: دراسة منحنيات التحول باستخدام أنواع من الزيوليتات البروتونية.

واختتم الفصل بتلخيص لأهم النتائج التي تم التوصل إليها إضافة إلى التوصيات المستقبلية.

كما اشتملت الرسالة على 8 جداول و 67 شكلا، و 104 مرجعا.

Kingdom of Saudi Arabia
King Saud University
College of Science
Chemistry Department



***Mechanism of Catalysis for Friedel-Crafts Acylation
Reaction
Using NMR Spectroscopy***

Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements of
M.Sc. Degree in Chemistry

By

Mshari Ayad Al-Otaibi

Supervisor

Dr. Mohammed R. Siddiqui

Supervisor

Dr. Deifalla M. Al-Dhiayan

M.Sc. Thesis

1428H-2007G

Summary

This thesis aims to deduce a mechanism for Friedel-Crafts acylation catalyzed using the heteropolyacid: dodeca-tungstophosphoric acid ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$) and three types of protonated Zeolites (ZSM-5, Mordenite and Zeolite β) as catalysts through *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) spectroscopic studies.

The thesis has three chapters as follows:

CHAPTER ONE: INTRODUCTION AND PREVIOUS STUDIES

This chapter includes the aims of our study, general introduction about Zeolites, its properties and catalytic applications, hetropolyacids, its structures, heteropolyanions and its properties and advantages, Friedel-Crafts reactions and other substituent catalysts available for Friedel-Crafts acylation. It also includes the literature survey about using hetropolyacids and protonated Zeolites in Friedel-Crafts acylation reaction, using NMR spectra, *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electronic Microscope* (SEM) and other techniques.

CHAPTER TWO: EXPERIMENTAL

It includes the chemicals and instruments used during our study, different methods for preparing catalysts, description of reaction and the used apparatus, then a brief demonstration about methods of analysis used during our study.

CHAPTER THREE: RESULTS AND DISCUSSION

This chapter included the analysis of obtained results, and discussing it as follows:

- 1) Deducing the mechanism for catalysis of Friedel-Crafts acylation for toluene and anisole using heteropolyacids through ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectra.
- 2) Deducing the mechanism for catalysis of Friedel-Crafts acylation for toluene and anisole using protonated Zeolites through ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectra.
- 3) Analysis and study of *X-Ray Diffraction* (XRD) for Zeolites used during our study.
- 4) Analysis and study of *Scanning Electronic Microscope* (SEM) for Zeolites used during our study.
- 5) Analysis and study of *Energy Disperse Analysis X-Ray* (EDAX) for Zeolites used during our study.
- 6) Study of conversion using heteropolyacids.
- 7) Study of conversion using protonated Zeolites.

We ended the chapter with the most important results obtained, and recommendations for future studies.

The thesis included 8 tables, 67 figures and 104 references.