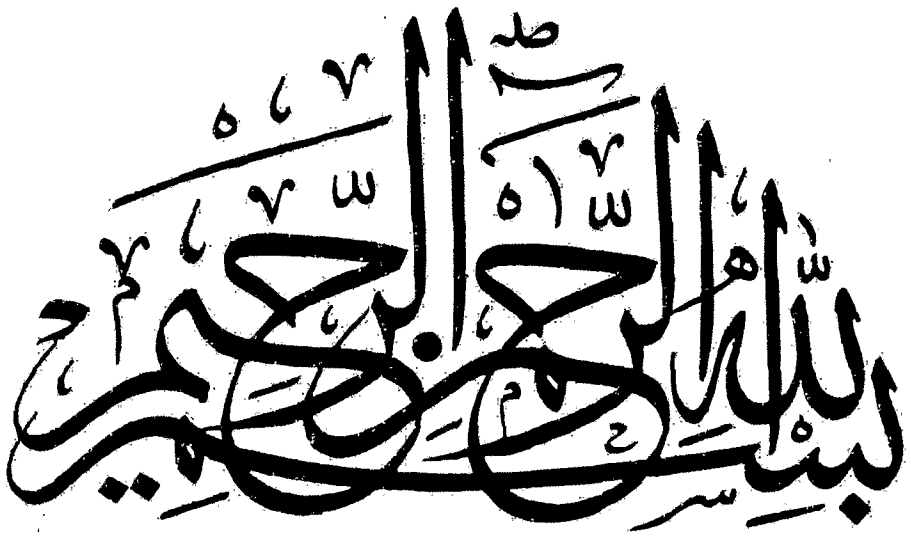


١٣٤١٤٢

دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان پایان نامه:

واکنشهای نوکلئوفیلی کاتالیزشده بوسیله زیرکونیوم تتراکیس دودسیل سولفات بعنوان یک اسید لوئیس ترکیب شده با سورفکتنت در محیط آبی

استاد راهنما :

دکتر معصومه جعفرپور

استاد مشاور:

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

۱۳۸۸/۱۲/۲۶

مرکز اطلاعات و مدارک علمی بیرجند
ثبت و مدرک

نگارش :

مرضیه علی آبادی

آذر۸۷

۱۳۴۱۴۲

به نام خدا

فرم شماره ۵

دانشگاه بیرجند
مدیریت تحصیلات تکمیلی

تاریخ : .....
شماره : .....
پیوست : .....

صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد **خانم مرضیه علی آبادی**

به شماره دانشجویی: **۸۵۲۳۱۰۹۱۰۸** رشته: **شیمی** گرایش: **شیمی آلی** دانشکده: **علوم** دانشگاه بیرجند

تحت عنوان : " واکنشهای نوکلئوفیلی کاتالیز شده به وسیله زیرکونیوم تتراکیس دودسیل سولفات به عنوان یک اسیدلوئیس ترکیب شده با سورفکتنت در محیط آبی "

به ارزش: ۸ واحد درساعت: ۱۰ روز: **شنبه** مورخ: **۸۷/۹/۲۳**

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید :

سمت	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	**خانم دکتر معصومه جعفرپور**	**استادیار**	
استاد مشاور	**آقای دکتر عبدالرضا رضائی فرد**	**استادیار**	
داور اول	**آقای دکتر عباسعلی اسماعیلی**	**دانشیار**	
داور دوم	**آقای دکتر محمدعلی ناصری**	**استادیار**	
نماینده تحصیلات تکمیلی	**آقای دکتر ابراهیم قیامتی**	**دانشیار**	

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

☐ قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۱۹٫۹۲) ☐ دفاع مجدد ☐ مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸) ۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹ - ۱۶) ۳- خوب (۱۵/۹۹ - ۱۴) ۴- قابل قبول (۱۳/۹۹ - ۱۲)

کلیه مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و..... ازپایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد. نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

"هوالعلیم"

تکیه بر جهد مکن از خدا عنایت خواه که حاصلی ندهد هیچ جهد بی توفیق

سپاس و ستایش خدای را که آدمیان را بیافرید وبه زیور عقل بیاراست . مهربانی که شکر نعمتش و سزاوار خداوندیش را جز با خواستن عذر تقصیر از درگاهش نتوان بجای آورد.

سلام خدا بر روان پاک پیامبران و امامانی که چراغ راه هدایت بشر گشتند وجهان را به نور علم آذین بستند ونسیم نوازشگر حضرتش از بوستان پر طراوت مصطفوی بر چهره عفیف زهرای مرضیه (س)، او که به منزلت والای ام ابیها دست یافته و سیادت زنان دنیا و آخرت را از آن خود ساخته ، و می تواند در عصر غربت انسان راهنما و آموزگار انسانهای گریزپاو سرگردان باشد.

ودرود خدا بر همه شهیدان این مرز وبوم که حصار تحمیلی ماده پرستی و خودخواهی را شکستند وطریق رسیدن به ملکوت انسانیت را به روی بشر گشودند. سلام خدا بر این پاره های دل ملت که دل از زندگی راحت کندند تا آرامش دل امت و امام تضمین شود، مرگ را استقبال کردند تا اسلام زنده بماند. داوطلبانه به خاک افتادند تا ایران سربلند گردد. یاد تمامی اوج نشینان قله کمال بالاخص **"شهید ابراهیم نامنی"** را گرامی داشته وبر تمامی مشتاقان کوی حق درود می فرستیم.

به یاری دانای بی همتا و هدایت اساتید محترم و عنایت والدین عزیزم این ناچیز اگر در پیشگاه رحمت بی منتهایش اجری باشد،

تماما نثار روح بزرگ **حضرت صاحب الامر "عج"**

و سرباز کویش **شهید ابراهیم نامنی** میدارم.

و همچنین به **پدر و مادر عزیزم :**

اولین معلمان مهربانم،

آنانکه راستی قامتم در شکستگی قامتشان تجلی یافت ،

توانشان رفت تا به توانایی برسم و

با تحمل لحظات پردغدغه ، زندگیم را لبریز از مهر و نشاط نمودند.

و **آموزگار سال اول دبستانم:**

آنکه نخستین پنجره های دانایی را به رویم گشود.

و **همسر عزیز و بزرگوارم:**

آن هم پیمان مهربان،

که همواره همراهم بود تا سختیها و مرارتها در سایه سار کلام صادقانه

و نگاه مشتاقانه اش به شیرینی و پیروزی پیوند خورد.

تقدیم می نمایم

"تقدیر وتشکر"

خداوند متعال را شاکرم که توفیق مرحمت فرمود که پس از چندی با راهنمایی و تشویق اساتید محترم ، مجموعه حاضر به پایان رسید. این مجموعه با این کیفیت برای ما نوپایان که تجربه وتخصصی در خور نبود جز با راهنمایی مداوم وتشویق اساتید و سروران گرامیم که همواره مدیون بزرگواری آنان خواهم بود و هر کدام به نوعی در بثمر رسیدن این مجموعه سهمی داشته اند، ممکن نبود

بدین وسیله از زحمات بی دریغ، بی وقفه و صبورانه استاد راهنمای عزیزم **"سرکار خانم دکتر جعفرپور"** و استاد مشاور ارجمندم **"جناب آقای دکتر رضایی فرد"** تشکر و قدردانی می نمایم و از درگاه خداوند متعال سربلندی و موفقیت روزافزون را برای ایشان خواستارم.

از اساتید محترم داورم "جناب آقای دکتر اسماعیلی" که افتخار شاگردی ایشان را نیز داشتم و "جناب آقای دکتر ناصری"که در تصحیح و بازنگری پایان نامه مرا یاری رساندند کمال تشکر را دارم.

و از تمامی دوستان، همکاران، همکلاسی ها و هم خوابگاهی های گرانقدرم خانمها: حیدری، گلشنی، توتونچی، کافی، خسروی، منادی، نعیمی، لعلی، صادقیان، تشریفی، وفایی، خدام، میرزایی، وهابی، مقیمیان، دانشگر، دلدار، غلامی، غفاریان، تختی، کلاهی، یاری، قوامی، آقای حداد و دیگر دوستان که نامشان از قلم افتاده ،که در این راه مرا یاری رساندند تشکر مینمایم.

و همچنین از خواهر و برادران عزیزم که در این سالها مشوق بنده در راه تحصیل علم بوده اند تشکر و قدردانی مینمایم و از درگاه خداوند منان هر چه خیر وخوبی است، برایشان میخواهم.

اختصارات

LASC..... Lewis acid surfactant combined catalyst

CMC..... Critical micellar concentration

SDS.....Sodium dodecyl sulfate.

CTAB..... Cetyl trimethyl ammonium bromide

DS..... Dodecyl sulfate

EWG.....Electron withdrawing group

BASC.....Brqnsted acid surfactant-combined

DBSA..... p-dodecyl beuzen sulfonic acid.

LD50 =The LD_{50} is a standardized measure for expressing and comparing the toxicity of chemicals.

The LD_{50} is the dose that kills half (50%) of the animals tested (LD = "lethal dose"). The animals are usually rats or mice, although rabbits, guinea pigs, hamsters, and so on are sometimes used.

چکیده

در این مطالعه یک روش کاتالیزوری سازگار با محیط زیست برای تشکیل پیوند C-C و C-N از طریق افزایش مایکل آمین های آروماتیک و ایندولها به اولفینهای دارای کمبود الکترون با استفاده از نمک زیرکونیوم تتراکیس دودسیل سولفات ($Zr(DS)_4$) بعنوان یک اسید لوئیس ترکیب شده با سورفکتنت تحت شرایط ملایم ارائه شده است. بازده و گزینش پذیری این روش بسیار بالا است.

همچنین، $Zr(DS)_4$بعنوان یک کاتالیزور بسیار موثر برای واکنشهای باز شدن نوکلئوفیلی اپوکسیدها با الکلهای آلیفاتیک متفاوت، آب ، سدیم آزید و سدیم سیانید معرفی شده است.

امکان استفاده مجدد این کاتالیزور بطور موفقیت آمیزی در تمام واکنشها ارزیابی شده است.

این روش کاتالیزوری بعلت شرایط ساده واکنش، منطقه گزینی و انتخابگری شیمیایی بالا،قابل دسترس بودن، سادگی بازیابی و بی خطربودن سیستم بر دیگر روشهای گزارش شده ارجحیت دارد.

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول

مقدمه ۲

۱-۱ کاتالیزورهای اسید لوئیس حساس به آب در حلال آلی..... ۴

۱-۲ کاتالیزورهای اسید لوئیس سازگار به آب در حلال آبی/آلی..... ۶

۱-۳ کاتالیزورهای اسید لوئیس به همراه سورفکتنت..... ۷

۱-۳-۱ سورفکتنت ها ۷

۱-۴ کاتالیزورهای اسید لوئیس ترکیب شده با سورفکتنت درمحیط آبی ۱۳

۱-۵ کاتالیزورهای اسید برونشتد–سورفکتنت ۱۷

۱-۶ کاتالیزورهای نامتقارن اسید لوئیس..... ۲۱

۱-۶-۱ کاتالیزورهای اسید لوئیس به همراه لیگاند کایرال در حلال آلی..... ۲۱

۱-۶-۲ کاتالیزورهای اسید لوئیس به همراه لیگاند کایرال در حلال آلی و آبی..... ۲۳

۱-۶-۳ کاتالیزورهای اسید لوئیس–سورفکتنت به همراه لیگاندهای کایرال در حلال آب..... ۲۶

۱-۷ مروری بر استفاده از نمک های زیرکونیوم به عنوان اسید لوئیس در واکنش های آلی ۲۷

۱-۸ مروری بر واکنش های افزایشی مایکل انجام شده توسط اسیدهای لوئیس و نمک های زیرکونیوم..... ۲۸

۱-۹ واکنش های اپوکسیدها در حضور نمکهای زیرکونیوم..... ۳۰

۱-۱۰ مروری بر واکنشهای انجام شده توسط $Zr(DS)_4$ ۳۱

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱مواد و دستگاههای مورد استفاده..... ۳۵

۲-۲ تهیه $Zr(DS)_4$ از $Zr(NO_3)_4$ و سدیم دودسیل سولفات ۳۵

۲-۳ روش عمومی برای افزایش مایکل آمین ها به ترکیبات کربونیلی β , α غیر اشباع..... ۳۶

۲-۴ روش نمونه برای افزایش مایکل P-نیترو آنیلین به متیل وینیل کتون..... ۳۶

۲-۵ روش عمومی برای افزایش مایکل ایندول ها به ترکیبات کربونیلی β , α غیر اشباع..... ۳۷

۲-۶ روش نمونه برای افزایش مایکل ایندول به متیل وینیل کتون..... ۳۷

۲-۷ روش عمومی برای باز شدن اپوکسی توسط الکلهای مختلف..... ۳۸

۲-۸ روش نمونه برای باز شدن اپوکسی۲و۳ فنیل اتر توسط الکل اتانول ۳۸

۲-۹ روش عمومی برای باز شدن اپوکسید توسط آب..... ۳۹

۲-۱۰ روش نمونه برای باز شدن فنیل گلایسیدیل اتر توسط آب ۳۹

۲-۱۱روش عمومی برای باز شدن اپوکسی توسط نمک NaN_3,NaCN..... ۴۰

۲-۱۲ روش نمونه برای باز شدن اپوکسی۲و۳ فنیل اتر توسط نمکNaCN..... ۴۰

۲-۱۳ روش نمونه برای باز شدن اپوکسی۲و۳ فنیل اتر توسط نمک NaN_3..... ۴۱

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ افزایش مایکل آمین ها و ایندول ها به کتونهای β , α غیر اشباع..... ۴۳

۳-۲ واکنش های باز شدن اپوکسیدها توسط نوکلئوفیل های مختلف..... ۵۰

۳-۲-۱الکولیز و هیدرولیز اپوکسیدها کاتالیز شده توسط $Zr(DS)_4$ ۵۱

۳-۲-۲ آزیدولیز و سیانولیز اپوکسیدها کاتالیز شده توسط نمک $Zr(DS)_4$ ۵۸

۳-۳ نتیجه گیری کلی ۶۲

ضمیمه

طیفها ۶۵

فصل اول

مقدمه

مقدمه

بعلت مشکلات زیست محیطی دانشمندان سعی دارند که در صورت امکان در انجام واکنشهای آلی حلالهای آلی را حذف کنند. استفاده از آب بعنوان یک محیط واکنش در سنتز مواد آلی بعلت مزایایی از جمله سازگاری با محیط، سالم بودن و ارزان بودن مورد توجه قرار گرفته است، همچنین آب بدلیل خواص فیزیکی وشیمیایی بی نظیر مانند ثابت دی الکتریک و دانسیته بالا قادر است انتخابگری و فعالیت را در واکنشهای آلی افزایش دهد. در صورتیکه ممکن است در حلالهای آلی این مشخصه ها دیده نشود. همچنین اثرات هیدروفوبی و پیوند هیدروزنی آب در واکنش های آلی قابل قیاس با حلال های آلی است و حتی واکنش های آنزیمی در بدن موجود زنده بدلیل این خصلت بی نظیر آب انجام می شود و در بیرون بدن موجود زنده واکنش ها با راندمان وانتخابگری بالا صورت می گیرد.

ولی باوجود مزایای ذکر شده برای حلال آب، استفاده ازآب در واکنشهای آلی بدلایل زیر محدود شده است:

۱. نامحلول بودن ترکیبات آلی درآب

۲. تجزیه وتخریب شدن بیشتر سابستریتهای فعال وکاتالیزورها در آب

اسیدهای لوئیس ازجمله کاتالیزورهایی هستند که در گستره‌ء وسیعی از واکنشهای آلی مورد استفاده قرار میگیرند ، ولی بسیاری از آنهابدلیل حساسیت به آب محدود به شرایط بدون آب هستند ، از جمله

آنها می توان به $TiCl_4$، $SnCl_4$، $AlCl_3$ و $ZrCl_4$ اشاره کرد. برای برطرف کردن این مشکل مشتقاتی از بعضی آنها مانند تری فلیت های فلزی ساخته شده است [۱]. که به عنوان کاتالیزورهای سازگار باآ ب شناخته شده اند، اما این کاتالیزورها نیز مشکلات زیر را به همراه دارند:

۱. گران بودن

۲. نیاز به داشتن نسبتی از حلالهای آلی مضر مانند THF و استونیتریل با آب برای پیشرفت واکنش[۲]

در سالهای اخیر برای اجتناب از استفاده حلالهای آلی همراه آب، واکنشها رادر حضور ترکیباتی بنام سورفکتنت درآب انجام داده اند.

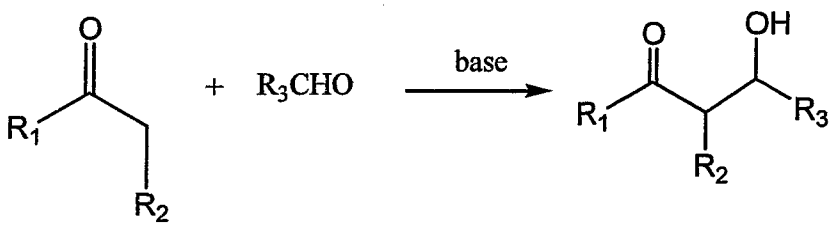
سورفکتنت ها یک محیط مایسلی تشکیل می دهندکه کاتالیزورهای اسید لوئیس در این محیط واکنش را بطور موثری کاتالیز می کنند [۱].

بدنبال استفاده از محیط مایسلی دانشمندان سعی کردند اسید لوئیس را باسورفکتنت ها ادغام، و کاتالیزور های جدیدی بسازند. این کار با موفقیت انجام شد و کاتالیزورهای اسید لوئیس-سورفکتنت ها(LASC) سنتز شدند [۱]. این کاتالیزورها در آب سیستم کلوئیدی پایدار تشکیل می دهند که بطور موثری واکنشها را کاتالیز می کنند. در زیر در مقدمهء این پایان نامه بطور خلاصه از سیر کاربرد کاتالیزورهای اسید لوئیس از محیط آلی تامحیط آبی آورده شده است.

۱-انواع کاتالیزورهای اسید لوئیس

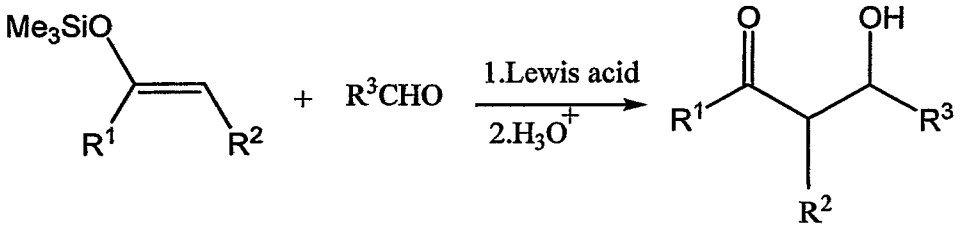
۱-۱کاتالیزورهای اسید لوئیس حساس به آب در حلال آلی

واکنشهای آلدولی یکی از مهمترین واکنشهای تشکیل پیوند C-C در سنتزهای آلی هستند (شمای۱-۱).



شمای۱-۱: واکنش آلدولی

واکنش ماکایاما[1] یکی از انواع واکنشهای آلدولی است که درآن یک سیلیل انول اتر با ترکیب کربونیلی در حضور اسیدهای لوئیس ، محصول آلدولی با دو مرکز کایرال می دهد(شمای۱-۲) [۳].

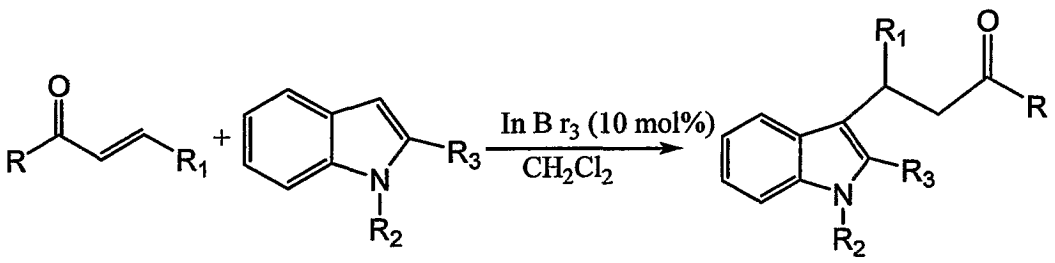


شمای۱-۲: واکنش آلدولی ماکایاما

انواع اسیدهای لوئیس که در این واکنش مورد استفاده قرار گرفته شامل اسیدهای لوئیس بورن [۴]، قلع [۵] ، پالادیوم [۶]، تیتانیوم [۷] و مس [۸] می باشند که بسیاری از این اسیدهای لوئیس در حضور آب به سرعت غیرفعال می شوند و باید در شرایط بدون آب استفاده شوند.

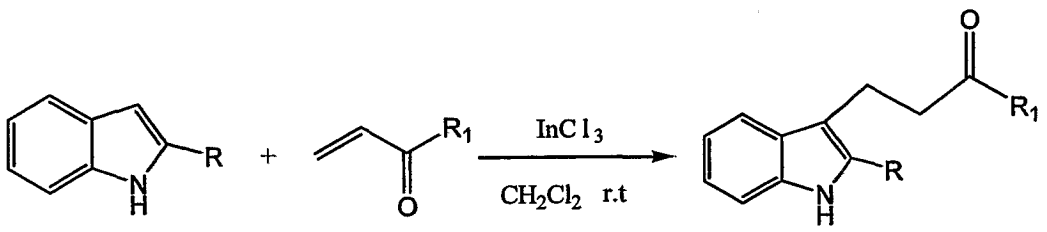
1. Mukaiyam

در سال۲۰۰۲ توسط مارکو بندینی[1]، واکنش فریدل کرافتس[2] بین ترکیبات آروماتیک الکترون دهنده نظیر ایندول ها و انونهای غیر اشباع در حضور مقدار کاتالیستی اسید لوئیس حساس به آب نظیر $InBr_3$ با استوکیومتری ۱۰mol % در حلال دی کلرومتان ودر دمای محیط با راندمان های بالا انجام شده است. محصولات مورد نظر β-ایندولیل-کتون ها می باشند که در سنتز ترکیبات فعال زیستی وطبیعی مورد استفاده قرار می گیرند (شمای۱-۳) [۹].



شمای۱-۳: واکنش فریدل کرافتس ایندول ها با انون هادر حضور $InBr_3$

همچنین واکنتش مشابهی در حضور $InCl_3$ و در حلال دی کلرومتان انجام شده است (شمای۱-۴) [۱۰].



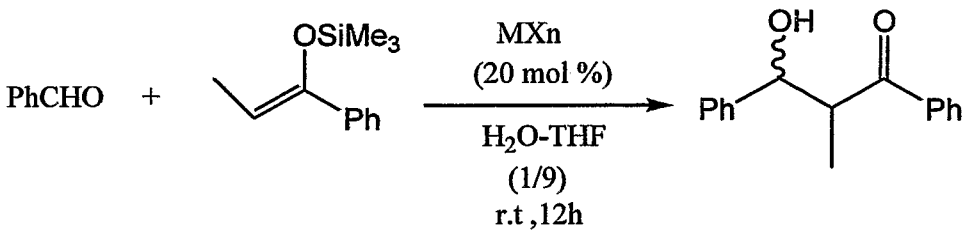
شمای۱-۴: واکنش فریدل کرافتس ایندول ها به انون ها در حضور $InCl_3$

1. Marco Bandini
2. Fridle crafts

۱-۲ کاتالیزورهای اسید لوئیس سازگار با آب در حلال آبی/آلی

دانشمندان برای حذف حلال های آلی مضر قدم به قدم پیش رفتند. ابتدا کاتالیزورهای سازگار به آب سنتز شدند. برای این منظور در آغاز درصدی از حلال آب به حلال آلی اضافه کردند. در این واکنشها از حلال آلی به منظور حلالیت سابستریتهای آلی در محیط واکنش استفاده شد. اولین بار کوبایاشی[1] در سال ۱۹۹۱ اسید های لوئیس سازگار به آب را گزارش کرد. او در اولین گزارش خود تری فلیت های لانتانیدی ($Ln(OTf)_3$) را سنتز کرد وسپس در گزارشات بعدی علاوه بر تری فلیت های فلزی نظیر La, Gd , Eu , Sm , Nd ,Ce , Pr و....بلکه تری فلیت های اسکاندیوم (Sc) و ایریوم (Y) را نیز به عنوان کاتالیزور سازگار با آب معرفی کرد [۱۱].

کوبایاشی آزمایشی برای یافتن اسید های لوئیس سازگار با محیط آب انجام داد. به این ترتیب که گروهی از کلریدها، پرکلراتهاو تری فلیت های فلزی را در واکنش آلدولی ماکایاما زیر که در آن یک بنزآلدهید با سیلیل انول اتر در حلال آب و THF به نسبت ۱ به ۹ واکنش می دهند، مورد استفاده قرار داد (شمای ۱-۵) [۱۲].



شمای۱-۵: واکنش آلدولی ماکایاما در حضور کلرید، پرکلرات و تری فلیت های مختلف

نتایج این آزمایش نشان داد که علاوه بر کاتیونهای Sc(III)، Y(III)و In(IV)، کاتیون های فلزی Fe(II)، Cu(II)، Zn(II)، Cd(II)و pb(II) نیز می توانند به عنوان اسید های لوئیس سازگار با آب معرفی شوند

1. Kobayashi

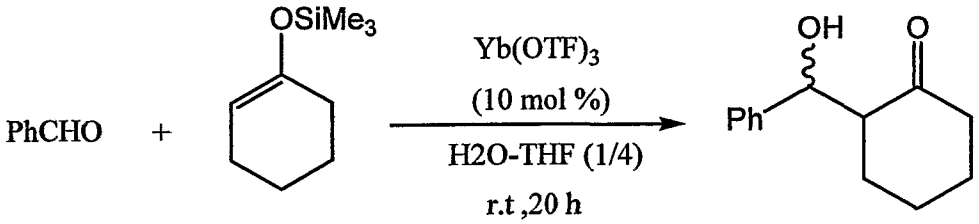
زیرا واکنش ها را به خوبی و با راندمان های بالا کاتالیز می کنند.

در نتیجه این کاتالیزورها به دو دسته تقسیم می شوند:

۱. تری فلیت های فلزات نادر خاکی

۲. کلرید و پرکلرات وتری فلیت‌های فلزات دیگر نظیر Fe(II)، Cu(II)، Zn(II)، Cd(II)، Ag(I)،Ni(II) ،Mn(II) ، pb(II).....

همچنین واکنش آلدولی ماکایاما بین بترآلدهید و سیلیل در حضور کاتالیزور $Yb(OTf)_3$، در حلال (H_2O:THF) به نسبت (۱:۴)، با بهره بالا انجام شده است (شمای۱-۶) [۱۳].



شمای۱-۶: واکنش آلدولی ماکایاما کاتالیز شده با $Yb(OTf)_3$

در حالیکه وقتی این واکنش در حلال THF بدون آب انجام می شود راندمان واکنش پایین است. بنابراین این کاتالیزور نه تنها سازگار با آب است بلکه با آب فعالتر شده است و همچنین به آسانی قابل بازیافت می باشد.

۱-۳ کاتالیزورهای اسید لوئیس به همراه سورفکتنت

۱-۳-۱ سورفکتنت ها

این ترکیبات دارای دم شامل زنجیره هیدروکربنی غیر قطبی با ماهیت چربی دوست و یک سر یونی آب دوست هستند (شکل۱-۱)[۱۴].

$$CH_3(CH_2)_nCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3^{-1}Na^{+1}$$

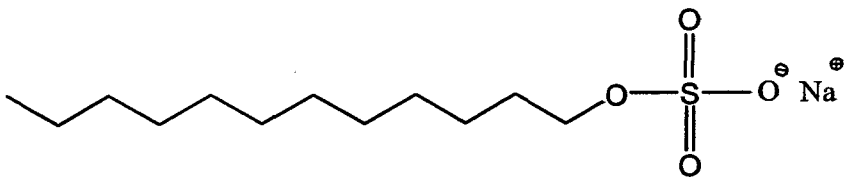
شکل۱-۱: نمونه یک سورفکتنت

سورفکتنت ها بر اساس قطبیت سر به سه دسته زیر تقسیم می شوند.

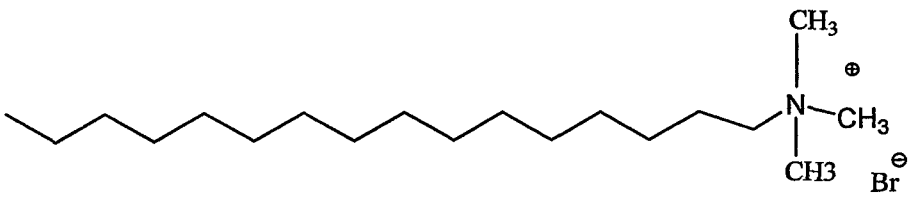
۱. آنیونی نظیر سدیم دو دسیل سولفات (SDS) (شکل۱-۲)

۲. کاتیونی نظیر ستیل تری متیل آمونیوم بروماید(CTAB) (شکل۱-۳)

۳. خنثی نظیر تریتون X-100 (شکل۱-۴)



شکل۱-۲: سدیم دو دسیل سولفات (SDS)



شکل۱-۳: ستیل تری متیل متیل آمونیوم بروماید(CTAB)