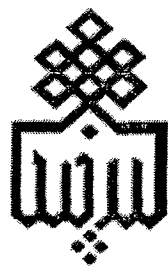


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَ
الَّذِي يُرْسِلُ الرِّيَّاحَ
تُحْمَلُهُ الْمَوَاقِبُ فَزَيَّرُوا
بِالْحَمْدِ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

١٤٤١



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز کمپلکس های جدید کایرال متالوسالن بر پایه هیدروکسی
ففتالدهید و کاربرد آن ها در اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی

استاد راهنما:

دکتر محمد علی ناصری

استاد مشاور:

دکتر معصومه جعفرپور

نگارش:

مسعود حسنی کاریزکی

توجه: اطلاعات مذکور صحیح بوده
توسط اساتید

۱۳۸۸/۱۲/۲۶

دی ماه ۱۳۸۷

۱۳۴۱۲۷

به نام خدا

فرم شماره ۵



دانشگاه بیرجند
مدیریت تحصیلات تکمیلی

تاریخ:
شماره:
پیوست:

صور تجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد آقای مسعود حسنی کاریزکی

به شماره دانشجویی: ۸۵۲۳۱۰۹۰۲۸ ، رشته: شیمی گرایش: شیمی آلی دانشکده: علوم دانشگاه بیرجند

تحت عنوان: " سنتز کمپلکس های جدید کایرال متالوسان بر پایه هیدروکسی نفتالدهید و کاربرد آنها در اکسایش

کاتالیزوری ترکیبات آلی "

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۱ روز: یکشنبه مورخ: ۸۷/۱۰/۲۹

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	آقای دکتر محمد علی ناصری	استادیار	
استاد مشاور	خانم دکتر معصومه جعفرپور	استادیار	
داور اول	آقای دکتر حیدر رئیسی	استادیار	
داور دوم	خانم دکتر سارا سبحانی	استادیار	
نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر ابراهیم قیامتی یزدی	دانشیار	

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۱۴) دفاع مجدد مردود

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

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

تقدیم به پدر و مادر عزیز و فداکارم:

ستارگان پر فروغ زندگانیم که تا همیشه نور حضور آنها روشنگر راه و گرمابخش وجودم خواهد بود. تنها خدا است که می تواند اجر و پاداش در خور این دو گوهر گرانبها و بی مثال را عنایت کند. محبت و مهربانی، تنها در چشمان این دو عزیز معنا می یابد. همیشه قدردان زحمات بی دریغ و بی انتهایشان هستم و تا ابد وامدار لطف بی ادعا و بی اندازه آنها خواهم بود.

تقدیم به برادران و خواهران خوبم:

همبازی های گذشته، حال و آینده ام. دوستان مهربان و پاکی که تا همیشه با من در این بازی زندگی همراهند. دوستشان دارم و خدا را به خاطر حضور این گل های زیبا در باغ زندگانیم شاکرم.

و تقدیم به همسر عزیز و مهربانم:

همان وجود لطیفی که گرمابخش سردی دستانم بود تا به هنگام خستگی و ناامیدی تمام
پریشانی ام را در نگاه گرم و پر مهرش به فراموشی بسپرم. سعادت و خوشبختی همان چیزی
است که در زندگی با او پیدا کردم. هم اوایی که جز محبت و امید چیزی برایم ندارد و جز
رنج و مرارت چیزی برایش ندارم.

دوست داشتنش بزرگترین موهبتی است که خداوند به من ارزانی داشت.

تقدیر و تشکر

اکنون که با یاری و عنایت خداوند متعال این توفیق حاصل شده است که یکی دیگر از دوره های تحصیل علم و ادب را با موفقیت به پایان برسانم، لازم است از عزیزانی که در این راه مر یاری رسانده اند قدر دانی نمایم.

از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر ناصری که راهنمایی اینجانب را به عهده گرفته و مرا در پیمودن این راه یاری نمودند، صمیمانه تشکر می کنم.

از سرکار خانم دکتر جعفرپور که به عنوان استاد مشاور مرا یاری نمودند، کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر رئیسی و سرکار خانم دکتر سبحانی که زحمت مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاعیه اینجانب را قبول کردند سپاسگزارم.

از استاد بزرگوار، جناب آقای دکتر رضایی فرد که از محضرشان نهایت استفاده را بردم تشکر می کنم.

از مسئولین و کارکنان بخش شیمی دانشکده علوم دانشگاه بیرجند که در طول این دوره همکاری بسیار صمیمانه و نزدیکی را با من داشتند سپاسگزارم.

از دوستان گرامی:

آقایان مرادی، دوامدار، یوسفیان، ارباب خالص و نیکودل و خانمها سلیمی، حسین آبادی و خدام محمدی و همه عزیزانی که مرا یاری رساندند متشکر و ممنونم.

چکیده:

در این مطالعه، تعدادی از سالن ها و باز های شیف کایرال جدید از طریق تراکم آلدئید ها و کتون های مختلف با ۱و۲و۳- تری متیل-۱R و ۳S- دی آمینو سیکلوپنتان با راندمان مناسب سنتز شده اند. طبق اطلاعات طیف سنجی، ساختار این ترکیبات تایید شده است. کمپلکس شدن این ترکیبات با منگنز، کروم و کبالت انجام گرفت. فعالیت کاتالیزوری کمپلکس جدید سالن- منگنز در اکسایش ترکیبات آلی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر حلال، نوع اکسیدان و مقدار کاتالیزور و اکسیدان بررسی شد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱	
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ لیگاندهای سالن.....	۳
۳-۱ سنتز کمپلکس های فلزی سالن.....	۴
۱-۳-۱ اهمیت کمپلکس های فلزی سالن.....	۶
۴-۱ واکنش اپوکسیداسیون.....	۷
۱-۴-۱ مکانیسم انتقال اکسیژن از کمپلکس به الفین برای تولید اپوکسید.....	۱۰
۵-۱ واکنش های بازگشایی حلقه اپوکسیدی.....	۱۱
۶-۱ واکنش آلکیلاسیون آلیلی.....	۱۲
۷-۱ واکنش اکسایش.....	۱۴
۸-۱ واکنش افزایش مایکل.....	۱۸
۹-۱ واکنش آنولاسیون.....	۱۹
۱۰-۱ واکنش هک.....	۲۰
۱۱-۱ واکنش سیکلو پروپان دار شدن.....	۲۱
۱۲-۱ واکنش دیلز-آلدر.....	۲۳
۱۳-۱ واکنش پلیمریزاسیون.....	۲۵
۱۴-۱ واکنش پلیمریزاسیون بازگشایی حلقه.....	۲۷
۱۵-۱ انواع اکسیدان و تاثیر آنها بر بازده و فعالیت کاتالیزورهای باز شیف.....	۲۹

- ۱-۱۵-۱ انتخاب اکسیدان..... ۲۹
- ۱-۱۵-۲ یدوسیل بنزن (PhIO)..... ۳۰
- ۱-۱۵-۳ سدیم هیپوکلریت (NaOCl)..... ۳۱
- ۱-۱۵-۴ هیدروژن پراکسید و آلکیل هیدروژن پراکسیدها..... ۳۱
- ۱-۱۵-۵ پراکسی اسیدها..... ۳۲
- ۱-۱۶ نتیجه گیری..... ۳۳

فصل ۲

- ۱-۲ بخش تجربی..... ۳۵
- ۲-۲ دستور کار خشک کردن حلال ها..... ۳۶
- ۱-۲-۲ دستور کار خشک کردن کلروفرم..... ۳۶
- ۲-۲-۲ دستور کار خشک کردن تولوئن..... ۳۶
- ۳-۲-۲ دستور کار خشک کردن دی کلرومتان..... ۳۶
- ۴-۲-۲ دستور کار خشک کردن THF (تتراهیدروفوران)..... ۳۶
- ۵-۲-۲ دستور کار خشک کردن اتانول..... ۳۷
- ۶-۲-۲ دستور کار خشک کردن استونیتریل..... ۳۷
- ۳-۲ دستور کار خالص سازی حلال ها..... ۳۷
- ۱-۳-۲ دستور کار خالص سازی نرمال هگزان، دی کلرومتان و اتیل استات..... ۳۷
- ۴-۲ سنتز مواد اولیه..... ۳۸
- ۱-۴-۲ سنتز ۱- هیدروکسی- ۲- نفتالدهید (ترکیب ۱)..... ۳۸

- ۲-۴-۲ دستور کار سنتز ۱و۲و۲- تری متیل-۱R و ۳S- دی آمینو سیکلوپنتان (ترکیب ۲) ۳۹
- ۲-۵-۲ سنتز (N,N')- بیس (۲- هیدروکسی-۱- نفتالیدن)-۱و۲و۲- تری متیل-۱R و ۳S- دی آمینو سیکلوپنتان (ترکیب ۳) ۴۱
- ۲-۶-۲ سنتز ترکیب ۴ ۴۲
- ۲-۷-۲ سنتز ترکیب ۵ ۴۳
- ۲-۸-۲ سنتز ترکیب ۶ ۴۴
- ۲-۹-۲ سنتز ترکیب ۷ ۴۵
- ۲-۱۰-۲ سنتز ترکیب ۸ ۴۷
- ۲-۱۱-۲ اکسیداسیون ۴۸
- ۲-۱۱-۱ دستور کار تهیه PhIO ۴۸
- ۲-۱۱-۲ دستور کار تهیه UHP ۴۸
- ۲-۱۱-۳ سنتز کمپلکس منگنز- سالن ۳ ۴۹
- ۲-۱۱-۴ سنتز کمپلکس کروم- سالن ۳ ۵۰
- ۲-۱۱-۵ سنتز کمپلکس کبالت- سالن ۳ ۵۱
- ۲-۱۲-۲ بررسی طیف UV کمپلکس منگنز(III) - سالن ۳ ۵۲
- ۲-۱۳-۲ اکسایش آلکن ها در حضور کمپلکس منگنز- سالن ۳ ۵۲
- ۲-۱۳-۱ اکسایش آلکن ها با استفاده از اکسید کننده PhIO ۵۲
- ۲-۱۳-۲ اکسایش آلکن ها با استفاده از اکسید کننده UHP و TBAO ۵۳
- ۲-۱۳-۳ اکسایش آلکن ها با استفاده از اکسید کننده TBHP ۵۳
- ۲-۱۴-۲ اکسایش سولفید ها در حضور کمپلکس منگنز- سالن ۳ ۵۴

- ۵۴.....۱-۱۴-۲ اکسایش سولفید ها با اکسید کننده PhIO
- ۵۴.....۲-۱۴-۲ اکسایش سولفید ها با اکسید کننده UHP و TBAO
- ۵۵.....۱۵-۲ اکسایش الکل ها در حضور کمپلکس منگنز- سالن ۳
- ۵۵.....۱-۱۵-۲ اکسایش الکل ها با اکسید کننده PhIO
- ۵۵.....۲-۱۵-۲ اکسایش الکل ها با اکسید کننده TBAO

فصل ۳

- ۵۷.....۱-۳ سنتز ۱- هیدروکسی ۲- نفتالدهید (ترکیب ۱)
- ۵۸.....۲-۳ سنتز ۱ و ۲- تری متیل- ۱R- و ۳S- دی آمینو سیکلوهپتان (ترکیب ۲)
- ۵۹.....۱-۲-۳ مکانیسم واکنش تهیه دی آمین
- ۶۰.....۳-۳ سنتز بازهای شیف
- ۶۰.....۱-۳-۳ سنتز ترکیب ۳
- ۶۱.....۲-۳-۳ سنتز ترکیب ۴
- ۶۲.....۳-۳-۳ سنتز ترکیب ۵
- ۶۳.....۴-۳-۳ سنتز ترکیب ۶
- ۶۴.....۵-۳-۳ سنتز ترکیب ۷
- ۶۵.....۶-۳-۳ سنتز ترکیب ۸
- ۶۶.....۴-۳ نتایج طیف UV کمپلکس منگنز- سالن ۳
- ۶۷.....۵-۳ کاربرد سالن و کمپلکس های فلزی آن
- ۶۷.....۱-۵-۳ بررسی واکنش های اکسایشی با استفاده از کمپلکس سالن- منگنز (III)

- ۳-۵-۲ واکنش اکسایش استیرن در حضور اکسید کننده PhIO و حلال دی کلرومتان با تغییر مقدار کاتالیزور ۶۹
- ۳-۵-۳ بررسی اثر حلال در واکنش اکسایش استیرن در حضور PhIO به عنوان اکسیدان و مقدار ثابتی از کاتالیزور ۷۰
- ۳-۵-۴ بررسی اثر نوع اکسیدان بر روی واکنش اکسایش استیرن، در حضور مقدار ثابت کاتالیزور و در حلال دی کلرومتان ۷۱
- ۳-۵-۵ بررسی تغییر مقدار اکسیدان بر روی واکنش اکسایش استیرن در حضور اکسیدان PhIO و مقدار ثابت کاتالیزور در حلال دی کلرومتان ۷۳
- ۳-۵-۶ بررسی واکنش اکسایش سولفیدها در حضور اکسید کننده هایی نظیر PhIO و TBAO و UHP با استفاده از کمپلکس منگنز (III) از سالن ۳ ۷۴
- ۳-۵-۷ بررسی واکنش اکسایش الکل ها در حضور اکسید کننده هایی نظیر PhIO و TBAO با استفاده از کمپلکس سالن - منگنز (III) ۷۵
- نتیجه گیری و پیشنهادات ۷۶

ضمیمه

- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۱..... ۷۸
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۲..... ۸۰
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۳..... ۸۲
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۴..... ۸۶
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۵..... ۸۹
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۶..... ۹۲
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۷..... ۹۵
- اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۸..... ۹۸
- طیف IR کمپلکس سالن ۳ با منگنز..... ۱۰۲
- طیف IR کمپلکس سالن ۳ با کروم..... ۱۰۳
- طیف IR کمپلکس سالن ۳ با کبالت..... ۱۰۴
- طیف UV مربوط به کمپلکس سالن ۳ با کبالت..... ۱۰۵
- طیف UV مربوط به کمپلکس سالن ۳ با کروم..... ۱۰۵
- طیف UV مربوط به افزایش مقدار منگنز در برابر مقدار ثابت سالن ۳..... ۱۰۶

ABBREVIATION

ee	Enantiomeric Excess
UHP	Urea Hydrogen Peroxide
TBHP	<i>tert</i> -Butyl Hydro Peroxide
TBAO	Tetra Butyl Ammonium Oxone
PhIO	Iodosyl Benzene
ROMP	Ring Opening Molecular Polymerization
MCPBA	Meta Chloro Perbenzoic Acid
THF	Tetra Hydro Furane
SCCO ₂	Super Critical CO ₂
MTS	Micelle Templated Silica
DTBP	Di <i>tert</i> -Butyl Phenol
TMSCN	Tri Methyl Silyl Cyanide

فصل اول

مقدمه ای بر بازهای شیف

و کاربرد آن ها در سنتز مواد آلی

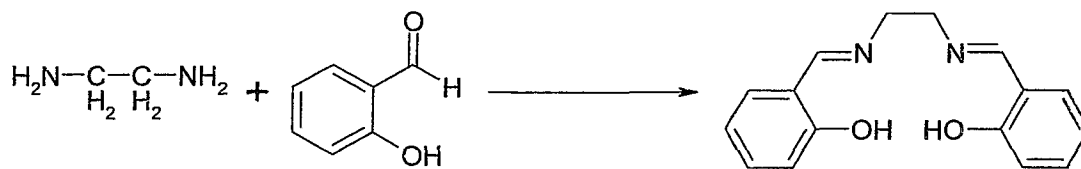
۱-۱ مقدمه

تا کنون لیگاندهای بسیار متنوعی کشف و سنتز شده اند که می توانند در واکنش های آلی نقش کاتالیزوری از خود نشان دهند. این لیگاندها وقتی اهمیت ویژه ای می یابند که بتوانند در واکنش های صنعتی و آزمایشگاهی نقش کاتالیزوری خود را ایفا کنند [۱]. از جمله مهم ترین این لیگاندها، لیگاندهای ایمینی هستند که به آن ها باز شیف نیز گفته می شود. علت نامگذاری ایمین ها به اسم باز شیف این است که در سال ۱۸۶۴ شخصی به نام هوگو شیف^۱ برای اولین بار تراکم میان یک آلدهید و یک دی آمین را انجام داد که اولین ایمین یا باز شیف را به دست آورد [۲].



شکل ۱-۱

سالن ها هم نوعی باز شیف هستند که از تراکم میان دو اکی والان سالیسیل آلدهید با یک اکی والان دی آمین به دست می آیند. در این بین دو اکی والان آب هم حاصل می شود. بدین طریق یک لیگاند چهار دندانه حاصل می گردد.



شکل ۲-۱

Salen

^۱ Hugo Schiff

در این لیگاندها حفره مناسبی برای قرار گرفتن یون های فلزی وجود دارد که توسط چهار دندانه متصل می شوند. بدین ترتیب کاتالیزوری مناسب برای انواع مشخصی از واکنش های آلی نظیر اکسایش، اپوکسیداسیون، پلیمریزاسیون و ... به دست خواهد آمد [۳].

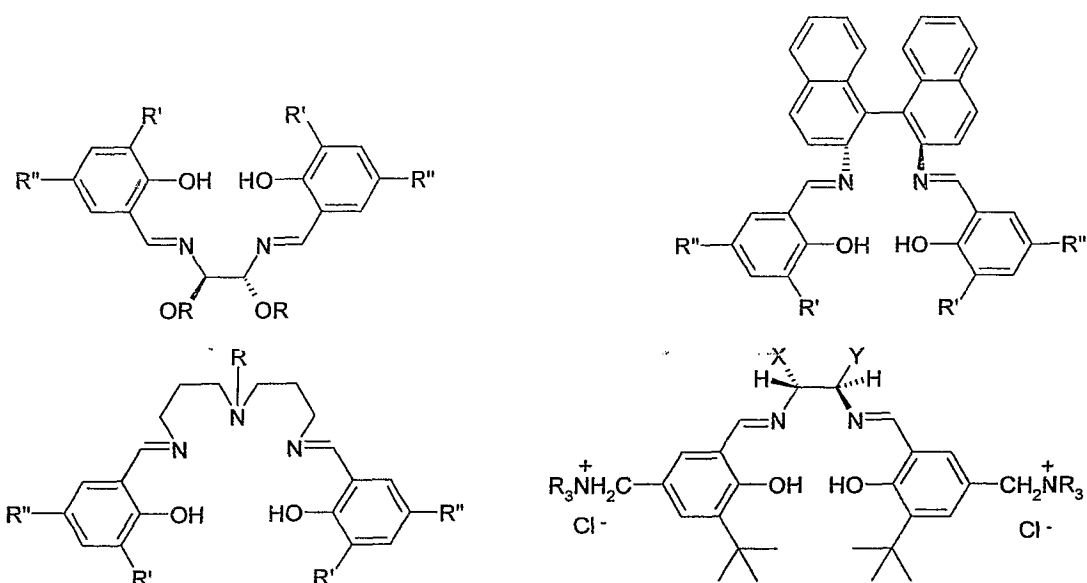
۲-۱ لیگاندهای سالن

لیگاندهای سالن مشخصا از تراکم یک مول دی آمین با دو مول سالیسیل آلدهید به وجود می آیند تا پیوند $C=N$ حاصل شود ($R^1HC=NR^2$). این لیگاندها توسط زوج الکترون روی N به یون فلزی متصل می شوند.

مشابه با آلدهیدها، کتون ها هم می توانند این تراکم را انجام دهند ولی در شرایط سخت تر این واکنش رخ می دهد، چون کتون ها ازدحام فضایی بیشتری دارند. سالن ها دارای دو جزء ایمینی هستند که دو دندانه از سالن را شامل می شوند.

سیستم های سالنی که حاوی جزء بی نفتیلی می باشند در واکنش های گوناگونی مفیدند [۴]. در

شکل ۱-۳ تعدادی از سالن های سنتز شده آورده شده است [۴-۶].

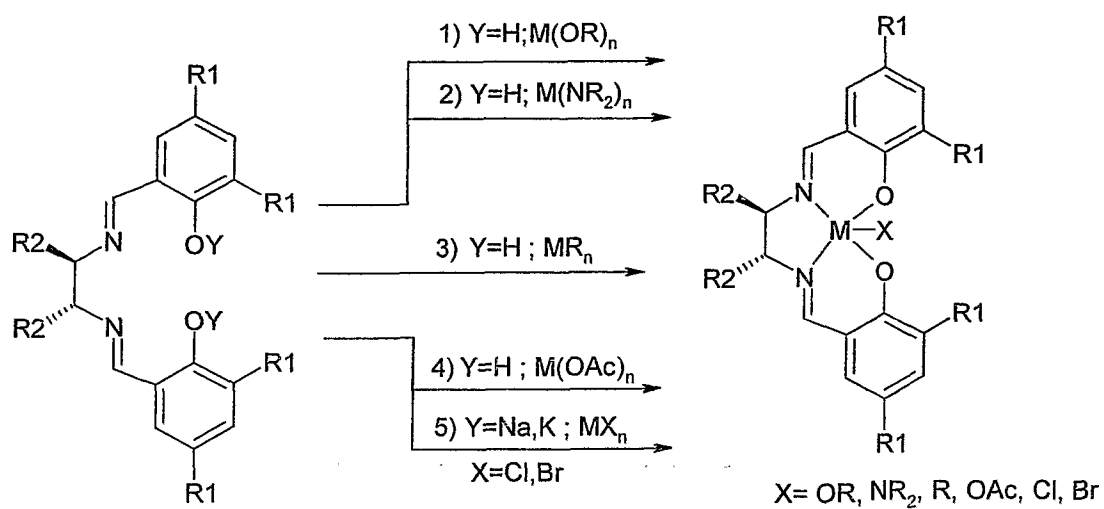


شکل ۳-۱

۳-۱ سنتز کمپلکس های فلزی سالن

این کمپلکس ها از واکنش میان بازهای شیف و معرف های فلزدار مشخصی قابل تهیه می باشند.

در شکل ۴-۱ روش های مختلف سنتز این کمپلکس ها نشان داده شده است.



شکل ۴-۱

روش اول با استفاده از آلکوکسیدهای فلزی نظیر آلکوکسیدهای Ti و Zr می باشد که به صورت تجاری در دسترس است. واکنش باز شیف با این آلکوکسیدها به صورت تعادلی است و ساختار محصولات قابل پیش بینی نمی باشد.

مقدار جزئی آب باعث می شود کمپلکس های μ -اکسید شده حاصل شود که این خود، باعث بروز مشکلاتی در نتایج واکنش های کاتالیزوری می شود.

در روش دوم که شامل استفاده از آمید های فلزی برای تشکیل کمپلکس های فلزدار بازهای شیف می باشد از معرف های $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ یا $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ و سالن هایی که دارای دو گروه بیس آمیدو هستند استفاده می شود.

کمپلکس های فلزی بازهای شیف را می توان با استفاده از واکنش میان آلکیل های فلزی (InMe_3 و AlMe_3 و GaMe_3) و سالن های مختلفی به دست آورد (روش سوم). این واکنش از نوع تبادل مستقیم می باشد.

همان طور که در روش چهارم مشخص شده است بسیاری از کمپلکسهای بازهای شیف را می توان از واکنش باز شیف با استات فلزی مناسب تحت شرایط رفلاکس تهیه کرد. کمپلکس بازهای شیف با نیکل، کبالت و مس با کمک این روش سنتز شده اند. می توان به جای استفاده از استات ها از هالیدهای فلزی کمک گرفت. در این جا از ترکیبات TiCl_4 و ZrCl_4 و ... استفاده می شود.

روش پنجم یک واکنش دو مرحله ای است که در مرحله اول پروتون از باز شیف جدا می شود و سپس یک واکنش مناسب با هالید فلزی انجام می شود. جدا کردن پروتون با کمک بازهای لیتیم دار مانند (MeLi , BuLi) امکان پذیر است. چون آلکیل لیتیم احتمالاً به گروه ایمین باز شیف هم حمله می کند، بهتر است از سدیم هیدرید یا پتاسیم هیدرید برای جدا کردن پروتون استفاده شود. این مرحله در دمای اتاق نیز سریع است، البته گرم کردن واکنش تا دمای رفلاکس سبب تجزیه شدن سالن نمی گردد.