

١٠٢٨٠٨



دانشگاه سبزگان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی (M.Sc)

سنتز لیگاندهای آلی حاوی نیتروژن ، اکسیژن و  
گوگرد با استفاده از واکنشهای چند جزئی

مهدی بهرامی

استاد راهنما:

دکتر علی رضانی

اساتید مشاور:

دکتر مختار علی نیا - نادر نوشیران زاده

استاد راهنما  
دکتر علی رضانی

۱۳۸۶ / ۱۷ / ۱

شهریور ۱۳۸۶

۱ ۵ ۳ ۸ ۹ ۱

شماره: ۱۲۶۷۶  
تاریخ: ۱۵/۶/۸۶  
پیوست:

بسمه تعالی



## صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای خانم مهدی بهرامی رشته شیمی گرایش آلی با عنوان:

« سنتز لیگاندهای آلی ماوی نیتروژن ، اکسیژن و گوگرد با استفاده از واکنشهای پند جزئی »

با حضور اعضای هیأت محترم داوران در محل دانشکده علوم دانشگاه زنجان در تاریخ ۱۳۸۶/۶/۲۵ برگزار شد.

به موجب آیین نامه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد، ارزشیابی هیأت داوران به شرح زیر است:

- قبول (با درجه عالی امتیاز: ۱۹/۷۴) □ دفاع مجدد □ مردود
۱. عالی (۱۸-۲۰) *خوبه و هفتاد و چهار صد م*
  ۲. بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹)
  ۳. خوب (۱۴-۱۵/۹۹)
  ۴. قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱. استاد راهنما	آقای دکتر علی رمضانی	استاد	
۲. استاد مشاور	آقای دکتر مختار علی نیا	استادیار	
۳. استاد مشاور	آقای نادر نوشیران زاده	مربی	
۴. استاد ممتحن داخلی	آقای دکتر نعمت اله ارشدی	استادیار	
۵. استاد ممتحن خارجی	آقای دکتر اسماعیل وصالی	استادیار	
۶. نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر نعمت اله ارشدی	استادیار	

دکتر نعمت اله ارشدی  
مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

**تقدیم بہ:**

**پدر عزیز و مادر بسیار مہربانم**

## با تشکر و قدردانی از :

- استاد راهنمای گرامی ام جناب آقای دکتر علی رضانی که در به پایان رساندن این رساله از راهنمایی ایشان بهره‌مند بوده‌ام. امیدوارم باز هم توفیق کسب علم و فیض از محضر ایشان را داشته باشم.

- اساتید مشاور جناب آقای دکتر مختار علی نیا و جناب آقای نادر نوشیران زاده..

- اساتید مدعو آقای دکتر ارشدی و آقای دکتر وصالی.

- از سایر اساتید محترم و کارکنان بخش های مختلف در گروه شیمی.

- دوستان عزیزم آقایان بهنام رضازاده، محسن ولی زاده، امیر تفگچی و سایر دوستانی که جای جای این پایان‌نامه، نشانی از حضور پاک و صمیمی آنهاست و امیدوارم که همیشه موفق و سربلند باشند.

- همچنین از خانواده عزیزم که در این راه با تمام وجود کمک و راهنمایییم کردند.

## چکیده

سنتز یک مرحله ای لیگاندهای هتروسیکل حاوی نیتروژن با راندمان بالا با استفاده از واکنشهای تراکمی گزارش شده اند، ساختار این ترکیبات توسط روشهای طیف سنجی  $^{13}\text{Cnmr}$ ،  $^1\text{H nmr}$  و IR مورد تأیید قرار گرفته اند. بعضی از این محصولات می توانند به عنوان لیگاند در جداسازی کاتیونهای فلزی و همچنین تشکیل کمپلکسهای فلزی جدید به کار روند. ترکیبات هتروسیکل دارای NH اسیدی، می توانند در واکنشهای افزایشی به استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین به عنوان کاتالیست شرکت کنند که واکنش بطور کامل فضا گزین و جهت گزین می باشد.

کلمات کلیدی:

افزایش مایکل، NH اسیدی، نمکهای وینیل تری فنیل فسفین، استرهای استیلنی، لیگاند، فضا گزین، جهت گزین.

## فهرست مطالب

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱	۱-۱) سنتز لیگاندهای دهنده ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد
۱	۱-۱-۱) مقدمه ای بر شیمی لیگاندها
۲	۱-۱-۲) انواع لیگاندها و کاربردهای آن در سنتز مواد آلی
۲	۱-۲-۱-۱) لیگاندهای دهنده ی نیتروژن و اکسیژن
۲	۱-۲-۱-۲) لیگاندهای آمینو الکل
۳	۱-۲-۱-۳) کربوکسیلات ها
۳	۱-۲-۱-۴) لیگاندهای ایمینی
۴	۱) افزایش دی اتیل زینک
۴	۲) افزایش سیانید
۵	۳) اپوکسایش
۶	۴) آزا-دیلز-آلدر
۶	۵) هیدروسلیل دار شدن نامتقارن
۶	۱-۲-۲-۱-۱) لیگاندهای فسفین دار
۶	۱-۲-۲-۱-۲) آلیل دار کردن
۷	۱-۲-۲-۱-۳) واکنش آلدول
۷	۱-۲-۲-۱-۴) افزایش معرف گرینیارد
۷	۱-۲-۲-۱-۵) سیکلو پروپونیشن
۸	۲-۱) کاربرد لیگاندهای دهنده نیتروژن و اکسیژن در واکنشهای N-وینیلایونیون
۸	۱-۲-۱) مروری بر شیمی فسفر و کاربرد آن در سنتز مواد آلی
۱۰	۲-۲-۱) ایلیدهای فسفر
۱۱	۱-۲-۲-۱) سنتز ایلیدهای فسفر
۱۳	۳-۲-۱) واکنشهای ایلیدهای فسفر
۱۷	۴-۲-۱) انواع واکنش ویتینگ
۱۷	۱-۴-۲-۱) واکنش ویتینگ بین مولکولی

- ۱۸ ۲-۴-۱ واکنش ویتیک درون مولکولی
- ۱۹ ۳-۴-۱ واکنش بیس ویتیک
- ۱۹ ۵-۲-۱ مروری بر واکنشهای وینیلایون
- ۱۹ ۶-۲-۱ تری فنیل فسفین در نقش کاتالیزور
- ۲۰ ۱-۶-۲-۱ سنتز محصولات دی آلکیل-۲- (۳-استیل-۴-هیدروکسی-۱- نفتیل)-۲- بوتن دیوتها
- ۲۱ ۲-۶-۲-۱ واکنش افزایش الکلها به  $\alpha$  و  $\beta$ - آلکینیک اسید استرهای غیر اشباع
- ۲۲ ۷-۲-۱-N وینیلایون ایمیدها توسط کاتالیزور  $Bu_3P$

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۵ ۱-۲ کلیات مواد، دستگاهها و روشهای مورد استفاده
- ۲۵ ۲-۲ سنتز فتالازینون ها
- ۲۵ ۱-۲-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای ۲ و ۴-دی فنیل-۱-(۲H)-فتالازینون
- ۲۶ ۲-۲-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای ۴-فنیل-۱-(۲H)-فتالازینون
- ۲۷ ۳-۲ سنتز مشتقات ۲,۶-دی آمینو پیریدین
- ۲۷ ۱-۲-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای  $N^1$ -[۶-(بنزوئیل آمینو)-۲-پیریدیل] بنزآمید
- ۲۷ ۲-۳-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای  $N^1$ -[۶-(استیل آمینو)-۲-پیریدیل] استناآمید
- ۲۷ ۳-۳-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای ۱۶، ۱۱، ۲-تری آزا تری سیکلو [۱۰، ۳، ۱، ۰، ۴، ۹] هگزادکا-۱(۱۶)، ۴(۹)، ۱۴، ۱۲، ۷، ۵-هگزاین-۱۰، ۳-دی اون
- ۲۸ ۱-۳-۳-۲ مکانیسم واکنش
- ۲۸ ۴-۲ سنتز N- وینیل ایمیدها
- ۲۹ ۵-۲ N- وینیلایون فتالازینون
- ۳۱ ۱-۵-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای آلکیل ۲- [۱- آکسو-۴- فنیل- ۲(H) فتالازینیل] آکریلات
- ۳۱ ۱-۱-۵-۲ مکانیسم واکنش
- ۳۲ ۲-۵-۲ روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله ای اتیل (Z)-۲- [۱- آکسو-۴- فنیل- ۲(H) فتالازینیل] -۳- فنیل-۲- پروپنات
- ۳۳



- ۳۳ ۲-۵-۱) مکانیسم واکنش
- ۳۴ N-۶-۲) وینیل‌سیون دی فنیل هیدانتوئین
- ۳۴ ۲-۶-۱) روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله‌ای دی‌آلکیل (Z)-۲-۲) (۲، ۵) - دی‌آکسو
- ۳۴ ۴، ۴- دی فنیل - ۱- ایمیدازولیدینیل) - ۲- بوتن دیوآت
- ۳۵ ۲-۶-۱) مکانیسم واکنش
- ۳۶ ۲-۶-۲) روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله‌ای آلکیل ۲- (۵و۲) - دی‌آکسو ۴، ۴- دی فنیل - ۱- ایمیدازولیدینیل) آکریلات
- ۳۶ ۲-۶-۱) مکانیسم واکنش
- ۳۷ ۲-۷-۱) روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله‌ای اتیل (Z)-۲- (۵و۲) - دی‌آکسو ۴، ۴- دی فنیل - ایمیدازولیدینیل) - ۳- فنیل - ۲- پروپنات
- ۳۷ ۲-۷-۱) مکانیسم واکنش

#### فصل سوم: خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی

- ۳۹ ۱-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ۲و۴- دی فنیل - ۱- (۲H) - فتالازینون
- ۴۵ ۲-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی - فنیل - ۱- (۲H) - فتالازینون
- ۵۲ ۳-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی  $N^1$  - ۶- (بنزوئیل آمینو) - ۲- پیریدیل [ بنز آمید
- ۵۹ ۴-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی  $N^1$  - ۶- (استیل آمینو) - ۲- پیریدیل [ استا آمید
- ۶۵ ۳-۵- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ۱۶، ۱۱، ۲- تری آزا تری سیکلو [۱، ۳، ۱۰، ۴، ۹] هگزادکا- (۱۶)، ۴، (۹)، ۱۴، ۱۲، ۷، ۵- هگزاین - ۳، ۱۰- دی اون
- ۷۱ ۳-۶- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی اتیل ۲- [۱- آکسو- ۴- فنیل - ۲ (۱H) فتالازینیل] آکریلات
- ۷۹ ۳-۷- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی متیل ۲- [۱- آکسو- ۴- فنیل - ۲ (۱H) فتالازینیل] آکریلات
- ۸۷ ۳-۸- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی اتیل (Z)-۲- [۱- آکسو- ۴- فنیل - ۲ (۱H) فتالازینیل] - ۳- فنیل - ۲- پروپنات
- ۹۵ ۳-۹- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی متیل (Z)-۲- (۲، ۵) - دی‌آکسو ۴، ۴- دی فنیل - ۱- ایمیدازولیدینیل) - ۲- بوتن دیوآت
- ۱۰۳ ۳-۱۰- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی اتیل (Z)-۲- (۲، ۵) - دی‌آکسو ۴، ۴- دی فنیل - ۱- ایمیدازولیدینیل) - ۲- بوتن دیوآت

۱۱۱	۱۱-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی اتیل-۲- (۵و۲)- دی آکسو ۴،۴- دی فنیل-۱- ایمیدازولیدینیل) آکریلات
۱۱۹	۱۲-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی متیل-۲- (۵و۲)- دی آکسو ۴،۴- دی فنیل-۱- ایمیدازولیدینیل) آکریلات
۱۲۸	۱۳-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی اتیل (Z)-۲- (۵و۲)- دی آکسو ۴،۴- دی فنیل-۱- ایمیدازولیدینیل) -۳- فنیل-۲- پروپنات
۱۳۸	مراجع

### فهرست اشکال فصل سوم

۴۰	شکل (۱-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب a
۴۱	شکل (۲-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب a
۴۲	شکل (۳-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب a
۴۳	شکل (۴-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب a
۴۴	شکل (۵-۳) طیف IR ترکیب a
۴۶	شکل (۶-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب b
۴۷	شکل (۷-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب b
۴۸	شکل (۸-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب b
۴۹	شکل (۹-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب b
۵۰	شکل (۱۰-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب b
۵۱	شکل (۱۱-۳) طیف IR ترکیب b
۵۳	شکل (۱۲-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب c
۵۴	شکل (۱۳-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب c
۵۵	شکل (۱۴-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب c
۵۶	شکل (۱۵-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب c
۵۷	شکل (۱۶-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب c
۵۸	شکل (۱۷-۳) طیف IR ترکیب c
۶۰	شکل (۱۸-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب d

٦١	شکل (٣-١٩) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب d
٦٢	شکل (٣-٢٠) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب d
٦٣	شکل (٣-٢١) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب d
٦٤	شکل (٣-٢٢) طیف IR ترکیب d
٦٥	شکل (٣-٢٣) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب e
٦٧	شکل (٣-٢٤) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب e
٦٨	شکل (٣-٢٥) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب e
٦٩	شکل (٣-٢٦) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب e
٧٠	شکل (٣-٢٧) طیف IR ترکیب e
٧٢	شکل (٣-٢٨) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب f
٧٣	شکل (٣-٢٩) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب f
٧٤	شکل (٣-٣٠) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب f
٧٥	شکل (٣-٣١) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب f
٧٦	شکل (٣-٣٢) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب f
٧٧	شکل (٣-٣٣) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب f
٧٨	شکل (٣-٣٤) طیف IR ترکیب f
٨٠	شکل (٣-٣٥) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب g
٨١	شکل (٣-٣٦) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب g
٨٢	شکل (٣-٣٧) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب g
٨٣	شکل (٣-٣٨) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب g
٨٤	شکل (٣-٣٩) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب g
٨٥	شکل (٣-٤٠) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب g
٨٦	شکل (٣-٤١) طیف IR ترکیب g
٨٨	شکل (٣-٤٢) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب h
٨٩	شکل (٣-٤٣) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب h
٩٠	شکل (٣-٤٤) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب h
٩١	شکل (٣-٤٥) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب h
٩٢	شکل (٣-٤٦) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب h
٩٣	شکل (٣-٤٧) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب h
٩٤	شکل (٣-٤٨) طیف IR ترکیب h

٩٦	شکل (٣-٤٩) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب i
٩٧	شکل (٣-٥٠) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب i
٩٨	شکل (٣-٥١) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب i
٩٩	شکل (٣-٥٢) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب i
١٠٠	شکل (٣-٥٣) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب i
١٠١	شکل (٣-٥٤) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب i
١٠٢	شکل (٣-٥٥) طیف IR ترکیب i
١٠٤	شکل (٣-٥٦) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب j
١٠٥	شکل (٣-٥٧) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب j
١٠٦	شکل (٣-٥٨) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب j
١٠٧	شکل (٣-٥٩) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب j
١٠٨	شکل (٣-٦٠) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب j
١٠٩	شکل (٣-٦١) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب j
١١٠	شکل (٣-٦٢) طیف IR ترکیب j
١١٢	شکل (٣-٦٣) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب k
١١٣	شکل (٣-٦٤) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب k
١١٤	شکل (٣-٦٥) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب k
١١٥	شکل (٣-٦٦) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب k
١١٦	شکل (٣-٦٧) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب k
١١٧	شکل (٣-٦٨) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب k
١١٨	شکل (٣-٦٩) طیف IR ترکیب k
١٢٠	شکل (٣-٧٠) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢١	شکل (٣-٧١) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢٢	شکل (٣-٧٢) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢٣	شکل (٣-٧٣) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢٤	شکل (٣-٧٤) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢٥	شکل (٣-٧٥) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢٦	شکل (٣-٧٦) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب l
١٢٧	شکل (٣-٧٧) طیف IR ترکیب l
١٢٩	شکل (٣-٧٨) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m

۱۳۰	شکل (۷۹-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۱	شکل (۸۰-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۲	شکل (۸۱-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250.13MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۳	شکل (۸۲-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۴	شکل (۸۳-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۵	شکل (۸۴-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۶	شکل (۸۵-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.89MHz)( $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب m
۱۳۷	شکل (۸۵-۳) طیف IR ترکیب m

فصل اول :

مقدمه

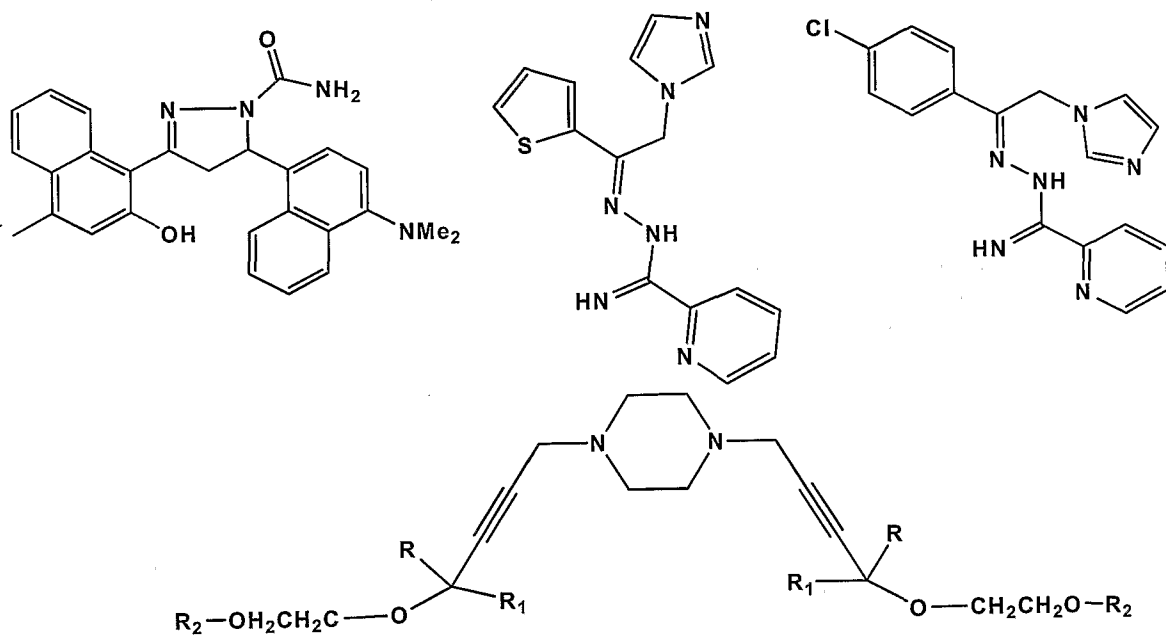
## ۱-۱) سنتز لیگاندهای دهنده ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد

### ۱-۱-۱) مقدمه ای بر شیمی لیگاندها

برهمکنش بین لیگاندها و فلز بستگی به جهت گیری اربیتال های آنها دارد. بر طبق همین بر همکنش ها لیگاندها به سه نوع دهنده ی سیگما، دهنده ی پای و پذیرنده ی پای تقسیم بندی می شوند، علاوه بر آن لیگاندها ی چند دندانه توانایی تشکیل حلقه ی کیلیت با اتم فلز را دارند، این توانایی کوردینه شدن منجر به شیمی غنی و تشکیل پایه بسیار مهمی در فرایندهای کاتالیستی صنعتی شده است. برای مثال کمپلکسهای مشتقات متیل بای پیریدین به عنوان کاتالیست در انتقال اتم پلی مریزاسیون رادیکالی استایرن و آکریلاتها کاربرد دارد.

بسیاری از لیگاندها خواص آنتی بیوتیکی و بیولوژیکی از خود نشان می دهند. برای مثال پیرازولینها به عنوان معرفهای بیولوژیکی توجه خاصی را به خود جلب کرده اند، این ترکیبات خواص دارویی زیادی از جمله ضد درد، ضد قارچ، ضد ویروس و ضد حساسیت از خود نشان می دهند [۴-۱]، و بعضی از مشتقات آن نیز به عنوان حشره کش و بیهوش کننده استفاده می شوند [۵]. بسیاری از مشتقات ایمیدازول خواص ضد باکتری قوی از خود نشان می دهند و به عنوان ضد عفونی کننده کاربرد زیادی دارند [۶].

پی پیریدین هسته ی ساختاری بسیاری از ترکیبات طبیعی می باشد و بعضی از مشتقات بنزیل پی پیریدین به عنوان گشاد کننده عروق به کار می رود [۷]. شکل (۱-۱) بخش کوچکی از لیگاندها که دارای خواص بیولوژیکی هستند را نشان می دهد.



شکل (۱-۱)

## ۱-۱-۲) انواع لیگاند و کاربردهای آن در سنتز مواد آلی

انانتیوسلکتیویتی یک فرایند کاتالیزی وابسته به حالت گذار مساعد سینتیکی می باشد، که اغلب بسیار حساس به اثر های استروالکترونیک اعمال شده توسط لیگاند و جزء مورد عمل می باشد. لیگاندها بسیاری از واکنشهای آلی را کاتالیز کرده و واکنش را همراه با سلکتیویتی پیش می برند. با تغییر ساختار لیگاند می توان سلکتیویتی یک واکنش را بهبود بخشید.

### ۱-۱-۲-۱) لیگاندهای دهنده ی نیتروژن و اکسیژن

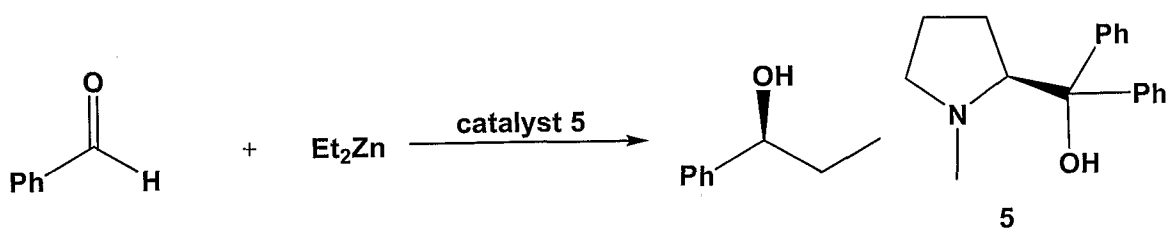
#### ۱-۱-۲-۱-۱) لیگاندهای آمینو الکل

افزایش دی آلکیل زینک به آلدهیدها یا کتونها بسیار وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است، واکنش همراه با انانتیوسلکتیویتی و تولید الکل های کایرال می باشد. بسیاری از لیگاندهای کایرال تنها در حضور اسید لوئیس



برای این منظور استفاده شده اند. برای مثال هیدروکسی پیریدین، هیدروکسی کربوکسیلیک اسید،  $\alpha$ -آمینو آمیدها،  $\alpha$ -هیدروکسی آمیدها، هیدروکسی سولفانامیدها و آمینو الکلها برای کاتالیز کردن و کنترل استرئو سلکتیویتهی این واکنش بکار می روند [۸].

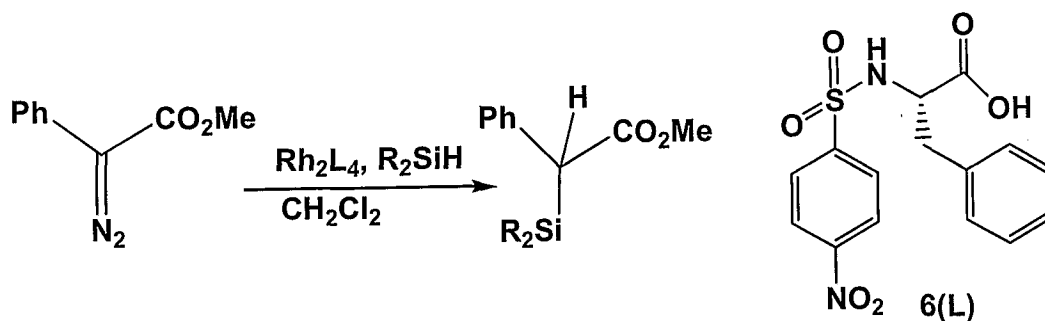
برای نمونه افزایش دی اتیل زینک به بنزالدهید توسط لیگاند آمینو الکل (۵) کاتالیز می شود شکل (۲-۱).



شکل (۲-۱)

#### ۲-۱-۲-۱-۱) کربوکسیلات ها

لیگاندهایی که دارای گروه عاملی کربوکسیلات در ساختارشان می باشند، بطور وسیع برای کاتالیز واکنشهای جایگیری (insertion) کاربن استفاده شده اند. برای نمونه، این نوع لیگاندها جایگیری کاربنوئید را به پیوند Si-H کاتالیز کرده و واکنش را بطور سلکتیو جلو می برند شکل (۳-۱) [۹].



شکل (۳-۱)

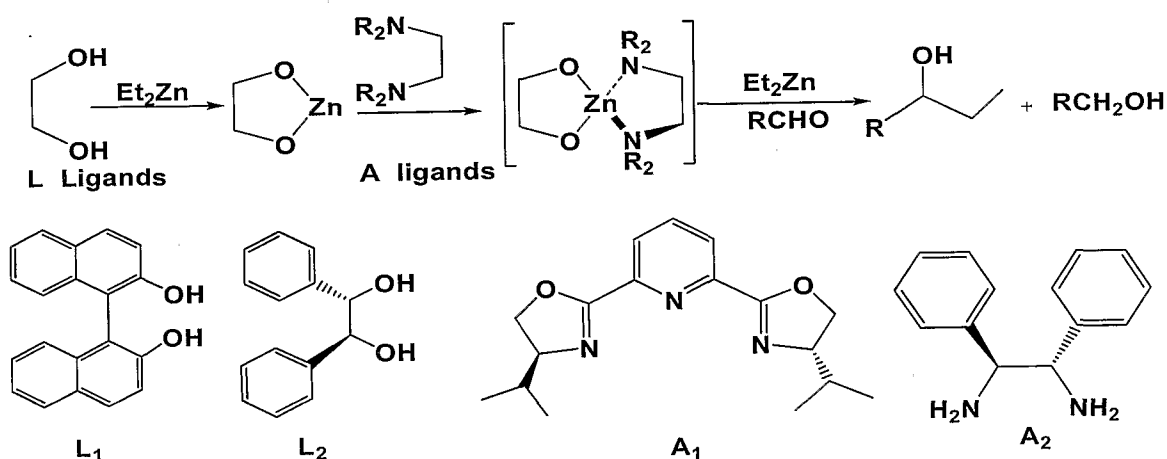
#### ۳-۱-۲-۱-۱) لیگاندهای ایمینی

از نقطه نظر تاریخی لیگاندهای ایمینی بیشترین استفاده را در واکنشهای آلی داشته اند، چون ایمینها به راحتی از واکنش یک آلدئید با آمین نوع اول یا دوم سنتز می شود، و از آنجایی که تعداد زیادی از آلدئیدها

و آمینها در دسترس هستند، لذا لیگاندهای متنوع ایمینی موجود می باشند که بسیاری از فرایندهای مختلف را کatalیز می کنند. نمونه هایی از واکنشهایی که توسط لیگاندهای ایمینی کatalیز می شوند شامل :

### (۱) افزایش دی اتیل زینک

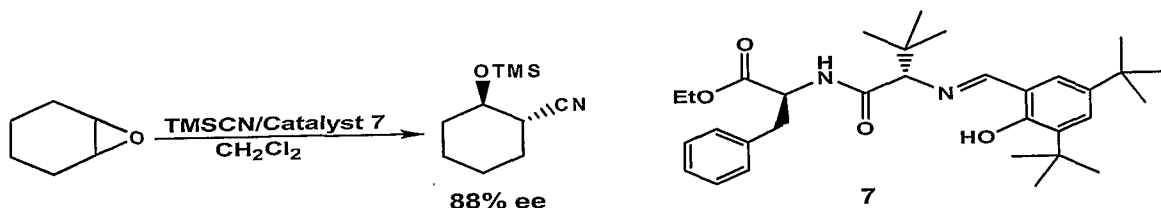
میکامی<sup>۱</sup> و همکارانش روشهایی را برای بهینه کردن افزایش کatalیز شده ی دی اتیل زینک به آلدئیدها استفاده کرده و اثر افزایش دی ایمین و دی انامین های کایرال به کمپلکسهای دی اول زینک را بررسی نمودند شکل (۴-۱) [۱۰].



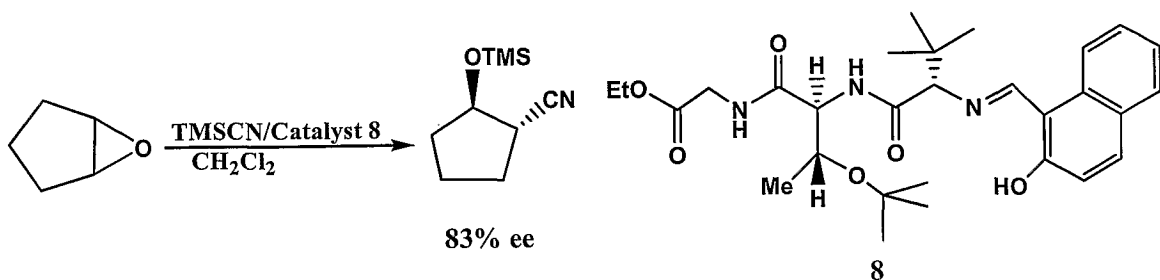
شکل (۴-۱)

### (۲) افزایش سیانید

اخیرا هویدا<sup>۲</sup> و همکارانش کatalیزورهایی را برای تبدیل مزو اپوکسیدها به  $\beta$ -سیانو هیدرین های کایرال گزارش نموده اند. بعد از نتایج اولیه مشاهده شد که برای هر نوع اپوکسید لیگاند خاصی واکنش را با سلکتیویتی بالا پیش می برد و کatalیز می کند شکل (۵-۱) [۱۱].



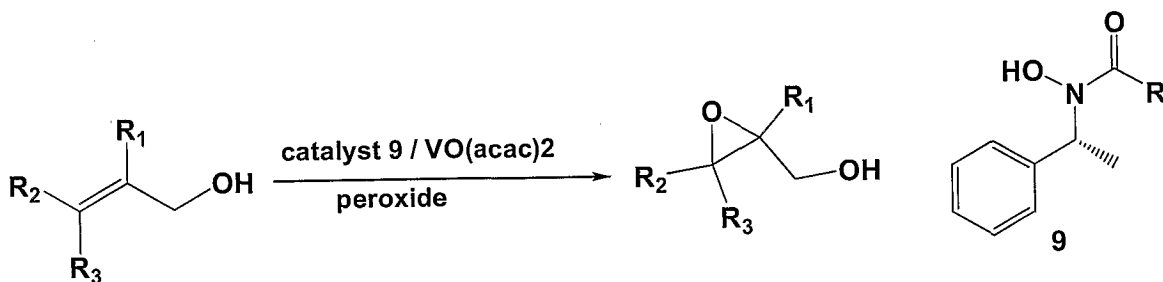
<sup>1</sup> Mikami  
<sup>2</sup> Hoveyda



شکل (۵-۱)

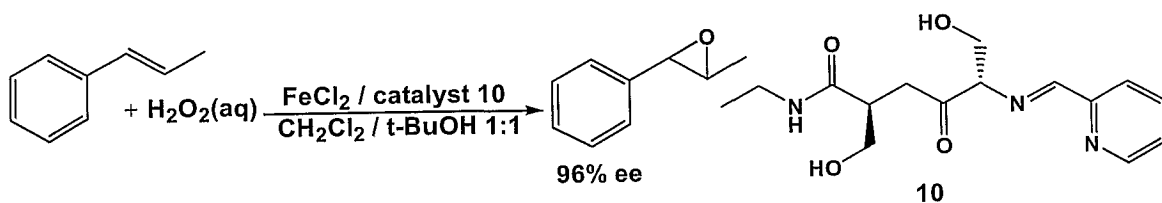
### ۳ اپوکسایش

اسیدهای هیدروکسامید کایرال (۹) به عنوان لیگاند برای اپوکسایش نامتقارن الکلهای آللیک کاتالیز شده با وانادیم به کار می روند شکل (۶-۱). تحقیقات وسیع شکل گرفته در زمینه اکسایش نامتقارن توسط شارپلس<sup>۱</sup> انجام گرفته شده است [۱۲].



شکل (۶-۱)

جاکوبسن<sup>۲</sup> و همکارانش نیز بر روی لیگاندهایی که ساختار ایمینی دارند و واکنشهای اپوکسایش را کاتالیز می کنند، تحقیقاتی انجام دادند. جاکوبسن متوجه شد که لیگاندهای ایمینی که در یک سرشان گروه پیریدینی دارند، بهترین سیستم برای کاتالیز چنین واکنشهایی می باشند شکل (۷-۱) [۱۳].

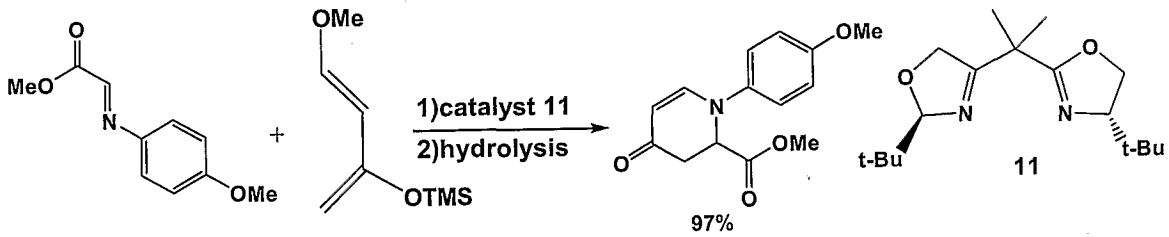


شکل (۷-۱)

<sup>1</sup> Sharpless

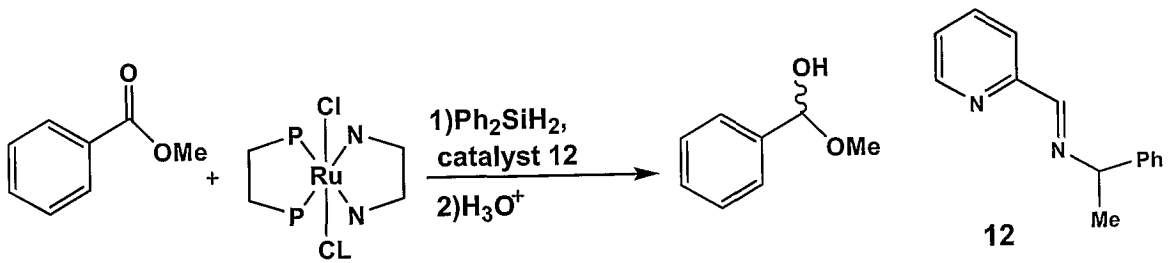
<sup>2</sup> Jacobsen

(۴) آزا-دیلز-آلدر



شکل (۸-۱)

(۵) هیدروسیلیل دار شدن نامتقارن



شکل (۹-۱)

(۲-۲-۱-۱) لیگاندهای فسفین دار

لیگاندهای فسفین دار یکی از رایج ترین انواع لیگاندهای آلی می باشند که در شیمی کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته اند، که شامل آمینو فسفین، بیس فسفین، مونو فسفین و فسفینیت ها می باشد. در زیر اشاره ای به واکنشهای لیگاندهای فسفین دار می شود.

(۱-۲-۲-۱-۱) آلیل دار کردن

