

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه خلیفان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز ترکیبات آلی جدید توسط کاتالیز گره‌مکن نمک  
روتینیم از طریق واکنش‌های تراکمی

از:

تورج افتخاری خرشتمی

استاد راهنما:

دکتر خلیل طباطبائیان

استاد مشاور:

دکتر نصرت اله محمودی

۱۳۸۸ / ۳ / ۳

برای اطلاعات بیشتر  
تماس بگیرید



بهمن ۱۳۸۷

۱۱۳۵۸۸

پایان نامه ام را تقدیم می کنم به:

عزیزترین عزیزانم یعنی

پدر و مادر مهربانم

و با سپاس فراوان از:

تمام اعضاء خانواده ام

با تقدیر فراوان از:

- استاد عزیز و ارجمند جناب آقای **دکتر طباطبائیان** که راهنمایی‌ها و نظارت دقیق، مشفقانه و تذکرات به موقع ایشان باعث به انجام رسیدن این پروژه بوده است.
- استاد مهربان و دلسوز جناب آقای **دکتر محمودی** که با مشاوره‌ها و مساعدتهای بی دریغشان در تمام مراحل این پروژه یاریگرم بوده اند.
- اساتید بزرگوار جناب آقای **دکتر مامقانی** (که از راهنمایی‌های کاربردی ایشان استفاده‌های فراوانی نموده‌ام) و جناب آقای **دکتر فلاح شجاعی** که زحمت داوری این پروژه را بر عهده گرفتند.
- استاد گرامی جناب آقای **دکتر قلمی** نماینده محترم تحصیلات تکمیلی

با تشکر صمیمانه از:

- راهنمایی‌ها و کمک‌های بسیار ارزشمند دوست عزیزم جناب آقای خورشیدی
- کمکهای بی دریغ جناب آقای کیانی
- محبت و یاریگریهای خانمها، کشاورز و خیراندیش
- همراهی و همدلی دوستان عزیزم در مقاطع دکتری و کارشناسی ارشد تمامی گرایشها، به خصوص آقایان، داداشی، شرافتی، یوسفی، فلاح، پورامیر، موسی زاده و خانمها، غلامی تقی زاده، مسعودی فر، میرصفا

عنوان..... صفحه

چکیده فارسی..... ر

چکیده انگلیسی..... ز

### فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه..... ۱

۲-۱- چرا روتیم یکی از بهترین کاتالیزورهای فلزی در انواع سنتزها می باشد..... ۱

۱-۲-۱- واکنشهای همگن..... ۲

۲-۲-۱- هیدروژن دار کردن و هیدروژن دار کردن انتقالی..... ۳

۱-۲-۲-۱- هیدروژن دار کردن..... ۴

۱-۲-۲-۱- الف- اولفین های فاقد گروههای عاملی..... ۴

۱-۲-۲-۱- ب- اولفین های دارای گروههای عاملی..... ۵

۱-۲-۲-۱- ج- کتونها و آلدهید های فاقد گروههای عاملی..... ۶

۱-۲-۲-۱- د- کتونهای دارای گروههای عاملی..... ۷

۱-۲-۲-۱- ه- ایمین ها..... ۷

۱-۲-۲-۱- و- هیدروژن دار کردن دیگر ترکیبات..... ۸

۲-۲-۲-۱- هیدروژن دار کردن انتقالی..... ۸

۳-۲-۱- واکنشهای اکسایشی..... ۱۰

۱-۳-۲-۱- اکسایش الکل ها..... ۱۱

۴-۲-۱- تشکیل پیوند کربن- کربن با حد واسط های روتنا سیکل..... ۱۲

۵-۲-۱- تشکیل پیوند کربن- کربن از طریق حد واسط های  $\pi$ -آلیل روتیم..... ۱۲

۶-۲-۱- متاثر اولفینی کاتالیز شده توسط روتیم..... ۱۳

۱-۶-۲-۱- کاتالیزورهای روتیم در متاثر اولفینی..... ۱۴

۲-۶-۲-۱- کاربرد های متاثر اولفینی کاتالیز شده توسط روتیم در سنتزهای آلی..... ۱۴

عنوان.....	صفحه.....
۷-۲-۱- واکنشهای کاتالیزی- روتنیم بعنوان اسید لوئیس.....	۱۶.....
۳-۱- ایندول ها.....	۱۷.....
۱-۳-۱- تاریخچه.....	۲۰.....
۲-۳-۱- سنتزهای ایندول.....	۲۱.....
۱-۲-۳-۱- سنتز ایندول، لایم گروبر- باتچو.....	۲۱.....
۲-۲-۳-۱- سنتز ایندول به روش فیشر.....	۲۱.....
۳-۳-۱- واکنشهای شیمیایی ایندول.....	۲۲.....
۱-۳-۳-۱- خاصیت بازی نیتروژن.....	۲۲.....
۲-۳-۳-۱- جانشینی الکتروفیلی.....	۲۲.....
۳-۳-۳-۱- خاصیت اسیدی هیدروژن متصل به نیتروژن و کمپلکس های آنیونی آلی فلزی ایندول.....	۲۳.....
۴-۳-۳-۱- خاصیت اسیدی کربن و موقعیت C-2.....	۲۳.....
۵-۳-۳-۱- اکسایش ایندول.....	۲۴.....
۶-۳-۳-۱- حلقه زایی ایندول.....	۲۴.....
۷-۳-۳-۱- کاربرد ها.....	۲۴.....
۴-۱- بیس (ایندولیل) متانها و طریقه سنتز آنها.....	۲۵.....

### فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۲- هدف تحقیق.....	۲۸.....
۲-۲- سنتز ۳، ۳'- بیس (ایندولیل)- ۱- نفتالن متان.....	۳۱.....
۳-۲- سنتز ۳، ۳'- بیس (۲- متیل- ایندولیل)- ۱- نفتالن متان.....	۳۳.....
۴-۲- سنتز ۳، ۳'- بیس (ایندولیل)(۳- (۲- نیترو فنیل)آلیل) متان.....	۳۴.....
۵-۲- سنتز ۳، ۳'- بیس (۲- متیل- ایندولیل)(۳- (۲- نیترو فنیل)آلیل) متان.....	۳۶.....
۶-۲- سنتز ۴، ۱- بیس {۲- [۳، ۳'- بیس (ایندولیل)- متیل]افنوکسی متیل} بنزن.....	۳۷.....
۷-۲- سنتز ۴، ۱- بیس {۲- [۳، ۳'- بیس (۲- متیل- ایندولیل)- متیل]افنوکسی متیل} بنزن.....	۳۹.....

عنوان.....	صفحه.....
۸-۲ سنتز ۴،۱- بیس {۴- [۳، ۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۴۰.....
۹-۲ سنتز ۴،۱- بیس {۴- [۳، ۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۴۲.....
۱۰-۲ سنتز ۴،۱- بیس {۴- [۳، ۳- بیس (۱- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۴۳.....
۱۱-۲- نتیجه گیری.....	۴۵.....
۱۲-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده.....	۴۶.....

## فصل سوم: کارهای تجربی

۱-۳- تکنیکهای عمومی.....	۴۸.....
۲-۳- سنتز ۳،۳- بیس (ایندولیل)-۱- نفتالن متان.....	۴۸.....
۳-۳- سنتز ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)-۱- نفتالن متان.....	۴۹.....
۴-۳- سنتز ۳،۳- بیس (ایندولیل)(۳- [۲- نیترو فنیل] آلیل) متان.....	۴۹.....
۵-۳- سنتز ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)(۳- [۲- نیترو فنیل] آلیل) متان.....	۵۰.....
۶-۳- سنتز ۴،۱- بیس {۲- [۳، ۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۵۱.....
۷-۳- سنتز ۴،۱- بیس {۲- [۳، ۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۵۱.....
۸-۳- سنتز ۴،۱- بیس {۴- [۳، ۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۵۲.....
۹-۳- سنتز ۴،۱- بیس {۴- [۳، ۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۵۲.....
۱۰-۳- سنتز ۴،۱- بیس {۴- [۳، ۳- بیس (۱- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۵۳.....

## فصل چهارم: طیفها

طیف FTIR ترکیب ۳،۳- بیس (ایندولیل)-۱- نفتالن متان.....	۵۵.....
طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳،۳- بیس (ایندولیل)-۱- نفتالن متان.....	۵۶.....
طیف FTIR ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)-۱- نفتالن متان.....	۵۸.....
طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)-۱- نفتالن متان.....	۵۹.....
طیف FTIR ترکیب ۳،۳- بیس (ایندولیل)(۳- [۲- نیترو فنیل] آلیل) متان.....	۶۱.....
طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳،۳- بیس (ایندولیل)(۳- [۲- نیترو فنیل] آلیل) متان.....	۶۲.....

عنوان.....	صفحه.....
طیف FTIR ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)(۳- (۲- نیترو فنیل) آلیل) متان.....	۶۵.....
طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)(۳- (۲- نیترو فنیل) آلیل) متان.....	۶۵.....
طیف FTIR ترکیب ۴،۱- بیس {۲- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۶۹.....
طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۲- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۷۰.....
طیف <sup>13</sup> C NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۲- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۷۲.....
طیف FTIR ترکیب ۴،۱- بیس {۲- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۷۶.....
طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۲- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۷۷.....
طیف FTIR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۷۹.....
طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۸۰.....
طیف FTIR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۸۳.....
طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۸۴.....
طیف FTIR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (۱- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۸۷.....
طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (۱- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۸۸.....
طیف <sup>13</sup> C NMR ترکیب ۴،۱- بیس {۴- [۳،۳- بیس (۱- متیل- ایندولیل)- متیل] فنوکسی متیل} بنزن.....	۹۱.....
طیف FTIR محصول جانبی ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)- ۱- نفتالن متان.....	۹۶.....
طیف FTIR محصول جانبی ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)(۳- (۲- نیترو فنیل) آلیل) متان (A).....	۹۷.....
طیف FTIR محصول جانبی ترکیب ۳،۳- بیس (۲- متیل- ایندولیل)(۳- (۲- نیترو فنیل) آلیل) متان (C).....	۹۸.....
مراجع.....	۹۹.....



عنوان.....صفحه

جدول (۱-۲): مقایسه مشتقات بیس (ایندولیل) متانهای سنتز شده..... ۴۶

عنوان..... صفحه

## فصل اول

- شمای (۱-۱): تعدادی از لیگاندهای تشکیل دهنده کمپلکسهای روتیم..... ۴
- شمای (۲-۱): هیدروژن دار شدن اولفین پرو کایرال دواستخلافی  $\alpha$ ..... ۵
- شمای (۳-۱): اشباع کتونهای غیر اشباع  $\alpha$  و  $\beta$  توسط کمپلکس های Ru..... ۶
- شمای (۴-۱): هیدروژن دار کردن کتونها تحت شرایط مطلوب..... ۶
- شمای (۵-۱): دیا ستروگزینی در هیدروژن دار کردن کتونها..... ۷
- شمای (۶-۱): انا تئوگزینی در هیدروژن دار کردن استو فنون..... ۷
- شمای (۷-۱): کاهش  $\gamma$ -کتو کربوکسیلیک اسید به  $\gamma$ -لاکتون مربوطه..... ۷
- شمای (۸-۱): هیدروژن دار کردن ایمینها و تبدیل آنها به آمین ها..... ۸
- شمای (۹-۱): هیدروژن دار کردن کینولین و تبدیل آن به ۴،۳،۲،۱ ترا هیدرو کینولین..... ۸
- شمای (۱۰-۱): هیدروژن دار کردن انتقالی اولفین ها..... ۹
- شمای (۱۱-۱): کاهش کتونها و آلدئیدهای بدون عاملی..... ۹
- شمای (۱۲-۱): هیدروژن دار کردن انتقالی کتو استرها..... ۹
- شمای (۱۳-۱): مراحل کلی اکسایش توام با هیدروژن زدایی الکل ها..... ۱۰
- شمای (۱۴-۱): مراحل کلی اکسایش تحت مجاورت با  $\text{RuO}_4$ ، فلز-اکسو..... ۱۱
- شمای (۱۵-۱): واکنش الکل های نوع اول..... ۱۱
- شمای (۱۶-۱): اکسایش هوازی الکل های نوع دوم..... ۱۱
- شمای (۱۷-۱): انواع کلی متاتز اولفینی..... ۱۳
- شمای (۱۸-۱): کاتالیزورهای اولفینی متاتز اولفینی..... ۱۴
- شمای (۱۹-۱): متاتز بسته شدن حلقه..... ۱۵
- شمای (۲۰-۱): متاتز متقاطع..... ۱۵
- شمای (۲۱-۱): متاتز ترکیبی..... ۱۶
- شمای (۲۲-۱): بسته شدن مرحله ای حلقه در متاتز اولفینی..... ۱۶

## عنوان..... صفحه

- شمای (۱-۲۳): خواص زیستی اکسیندول ها..... ۱۸
- شمای (۱-۲۴): خواص ضد ویروسی و آبله مشتقات ایندول..... ۱۹
- شمای (۱-۲۵): خاصیت درمانی حملات صرع مشتق ایندول..... ۱۹
- شمای (۱-۲۶): خواص ضد ویروس ایدز تعدادی از مشتقات ایندول..... ۱۹
- شمای (۱-۲۷): خاصیت درمان میگرن مشتق ایندول..... ۲۰
- شمای (۱-۲۸): سنتز ایندول، لایم گروپر- باتچو..... ۲۱
- شمای (۱-۲۹): سنتز ایندول به روش فیشر..... ۲۱
- شمای (۱-۳۰): سنتز ایندول توسط کمپلکس روتیم..... ۲۲
- شمای (۱-۳۱): فرمیلاسیون ویلز میر-هاک..... ۲۲
- شمای (۱-۳۲): سنتز حد واسط گرامین..... ۲۲
- شمای (۱-۳۳): C, N آلکیل شدن ایندول..... ۲۳
- شمای (۱-۳۴): تکنیک برگمان-ونمالم..... ۲۳
- شمای (۱-۳۵): اکسایش انتخابی ایندول..... ۲۴
- شمای (۱-۳۶): حلقه زایی ایندول..... ۲۴
- شمای (۱-۳۷): سنتز بیس (ایندولیل) متانها..... ۲۵
- شمای (۱-۳۸): سنتز بیس (ایندولیل) متانهای بی تقارن..... ۲۷

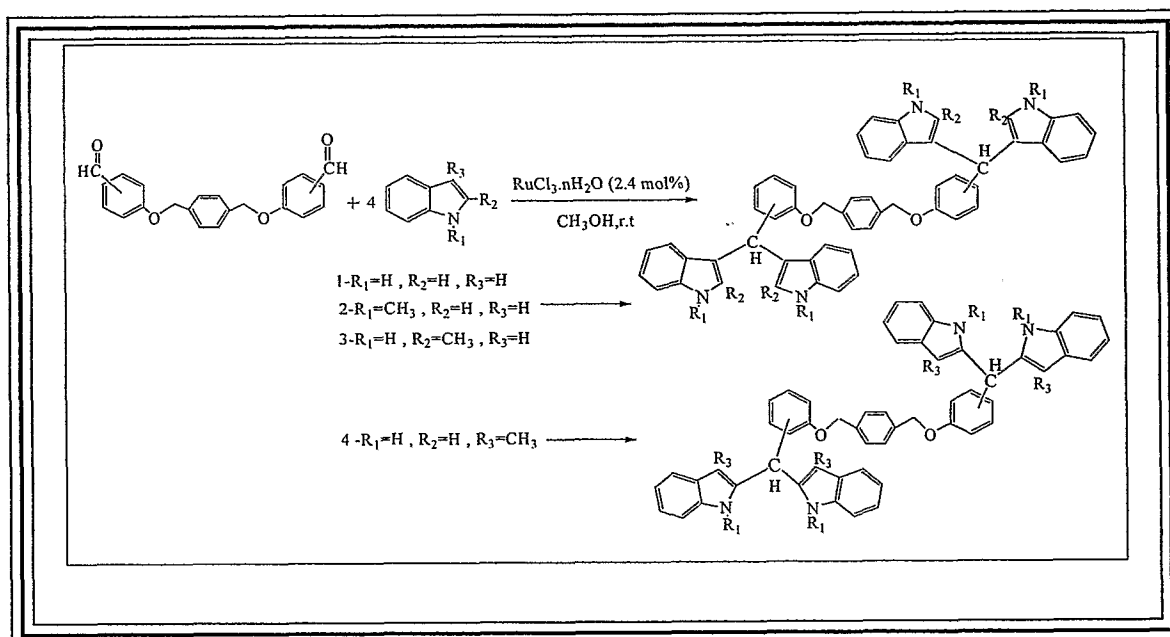
## فصل دوم

- شمای (۱-۲): حالات میانی حاصل از حمله الکترون دوستی روی کربن ۲ و ۳..... ۲۸
- شمای (۲-۲): واکنش مشتقات ایندول با آلدهیدهای یک عاملی..... ۲۹
- شمای (۲-۳): واکنش ایندول با دی آلدهیدهای اتری..... ۳۰
- شمای (۲-۴): شکل ساده مراحل تشکیل بیس (ایندولیل) متانها..... ۳۰
- شمای (۲-۵): مکانیسم پیشنهادی واکنش جانشینی الکتروفیلی ایندول با ترکیبات کربونیل دار..... ۳۱
- شمای (۲-۶): واکنش نفتالدهید و ایندول..... ۳۲

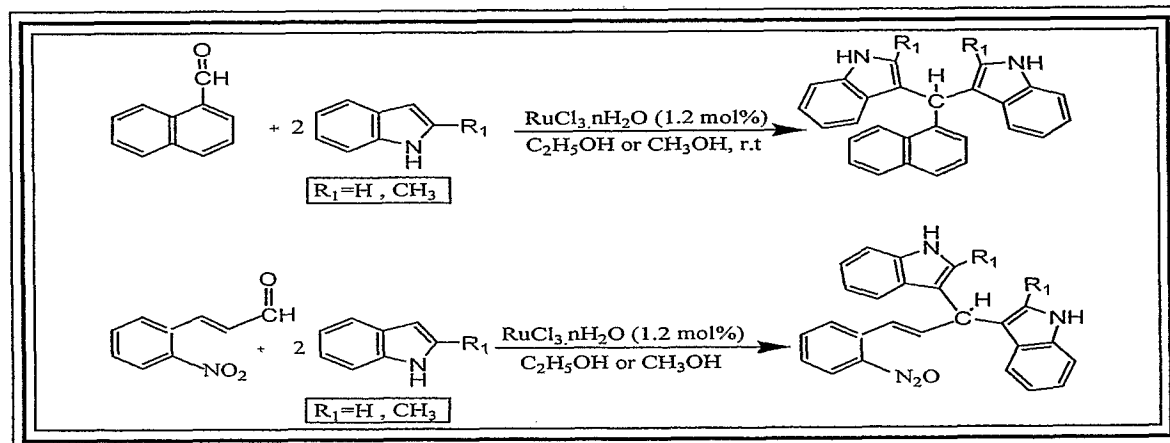
عنوان.....	صفحه.....
شمای (۷-۲): واکنش نفتالدهید و ۲- متیل ایندول.....	۳۳.....
شمای (۸-۲): واکنش ۲- نیترو سنامالدهید و ایندول.....	۳۴.....
شمای (۹-۲): موقعیت غنی از الکترون در ایندول.....	۳۵.....
شمای (۱۰-۲): واکنش ۲- نیترو سینامالدهید و ۲- متیل ایندول.....	۳۶.....
شمای (۱۱-۲): واکنش ۱،۴- بیس [۲- فرمیل فنوکسی متیل] بنزن و ایندول.....	۳۷.....
شمای (۱۲-۲): واکنش ۱،۴- بیس [۲- فرمیل فنوکسی متیل] بنزن و ۲- متیل ایندول.....	۳۹.....
شمای (۱۳-۲): واکنش ۱،۴- بیس [۴- فرمیل فنوکسی متیل] بنزن و ایندول.....	۴۱.....
شمای (۱۴-۲): واکنش ۱،۴- بیس [۴- فرمیل فنوکسی متیل] بنزن و ۲- متیل ایندول.....	۴۲.....
شمای (۱۵-۲): واکنش ۱،۴- بیس [۴- فرمیل فنوکسی متیل] بنزن و ۱- متیل ایندول.....	۴۳.....

## سنتر ترکیبات آلی جدید توسط کاتالیز گره‌مکن نمک روتنیم از طریق واکنش‌های تراکمی تورج افتخاری خورشیدی

مشتقات ایندول به دارا بودن خواص بیولوژیکی (فعال زیستی) متنوعی شامل، خواص ضد باکتری، سم زدایی، آنتی‌اکسیدان و فعالیت‌های دفع حشرات شناخته شده‌اند، تعدادی از مشتقات ایندول بعنوان آنتی‌بیوتیک‌ها در داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از میان این مشتقات، بیس (ایندولیل) متانها (BIMs) دسته مهمی از بیواکتیوهای متابولسمی می‌باشند. (BIMs) برای جلوگیری از سرطان بسیار مؤثر هستند، که این توانایی تعدیل سرطان قطعی، بواسطه تنظیم متابولسم‌های استروژن است. در این تحقیق تعدادی از بیس (ایندولیل) متانهای جدید از تراکم آلدهیدهای مختلف و ایندولها در دمای اتاق در حضور غلظت کم کاتالیزور  $Ru^{III}$  در مدت زمانی کوتاه بازده خوب در شرایط بسیار ملایم سنتر شدند (شماهای ۱ و ۲).



(شماهی ۱)



(شماهی ۲)

ساختار تمام محصولات توسط اسپکتروسکوپی IR،  $^{13}C$  NMR،  $^1H$  مورد تأیید قرار گرفت.

**کلید واژه:** ایندول، روتنیم، آلدهید، بیس (ایندولیل) متان

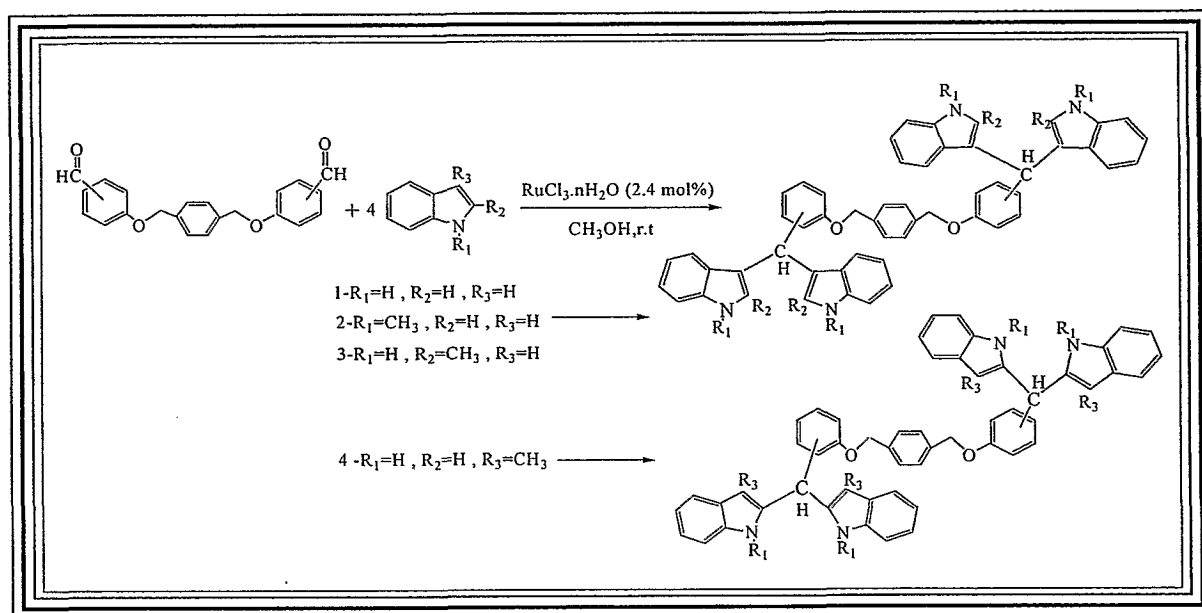
**Abstract:**

**Synthesis of Novel Organic Compounds by Ruthenium Salt as Homogeneous Catalyst Via Condensation Reactions**  
**Tooraj Eftekhari Kharashtomi**

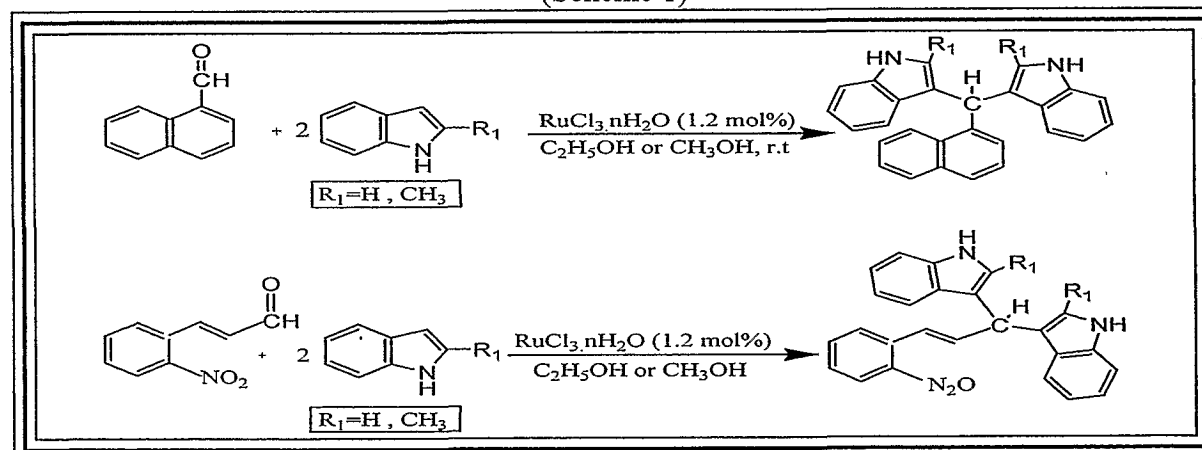
Indole derivatives are known to possess various biological properties including antibacterial, cytotoxic, antioxidative and insecticidal activities, many indole derivatives are used as antibiotics in pharmaceuticals.

Among them, bis(indolyl)methanes (BIMs) are important class of bioactive metabolite. BIM is effective in the prevention of cancer due to its ability to modulate certain cancer causing estrogen metabolites.

The scope of this research is synthesis of new bis(indolyl)methanes from the condensation of various aldehydes and indoles at room temperature in the presence of low concentration of Ru<sup>III</sup> catalyst in the short time under very mild conditions, and with good yields (Schemes 1 and 2).



(Scheme 1)



(Scheme 2)

All products were confirmed by IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

**Key words:** Indole, Ruthenium, Aldehyde, Bis(indolyl)methane

فصل اول

مقدمه و تئوری

## ۱-۱- مقدمه:

در سالهای اخیر، شیمی روتنیم تاثیر زیادی را در سنتزهای آلی و ارتقاء کنونی آن داشته است. با وجود اینکه مقادیر بسیار ناچیزی از آن در واکنش های کاتالیزوری مختلف استفاده می شود اما بسیار موثر و کارا بوده و محصولاتی با انتخاب پذیری بالا را تولید می کنند. شیمی روتنیم علاوه بر جذابیت آکادمیکی، از جنبه های صنعتی، زیست محیطی و اقتصادی نیز از اهمیت بسزایی برخوردار است. به همین علت نیاز به بسط و توسعه فناوری در این زمینه احساس می شود [۱].

## ۱-۲- چرا روتنیم یکی از بهترین کاتالیزورهای فلزی در انواع سنتزها می باشد:

روتنیم از خانواده فلزات واسطه گروه ۸ با عدد اتمی ۴۴ و جرم اتمی  $101.07 \text{ g/mol}$  و آرایش الکترونی  $[\text{Kr}] 4d^7, 5s^1$  است، و نقش کاتالیزوری بسیار مهمی را در انواع سنتزهای آلی بازی می کند. اگر چه شیمی روتنیم عموماً بعد از فلزات واسطه دیگر از قبیل پالادیم می آید، اما کمپلکسهای روتنیم دارای خصوصیات برجسته ای نظیر توانایی زیاد در انتقال الکترون، قابلیت بالای کوئوردینه شدن به هترواتم ها، خاصیت اسید لوئیس، پتانسیل های ردوکس پائین و واکنش پذیری منحصر بفرد گونه فلزی و حد واسطه هایی مثل اکسو-فلزات، متالاسیکلها و کمپلکسهای کاربن هستند.

روتنیم در مقایسه با سایر فلزات واسطه گروه ۸ مثل رودیم، نسبتاً ارزان بوده و برای تهیه اکثر کمپلکس های آن اغلب از  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  بعنوان ماده اولیه استفاده می شود [۱].

بطور کلی کمپلکس های روتنیم بر اساس لیگاندهای متصل به آنها به ۵ گروه تقسیم بندی می شوند، که عبارتند از:

۱- کربونیل ها ۲- ترسیوفسفین ها ۳- سیکلو پنتا دی نیل ها ۴- آرنها / دی انها ۵- کاربنها

بسته به نوع این لیگاندها، در واکنش های اختصاصی بعنوان عوامل فعال کننده تاثیر خواهند داشت [۱].

روتنیم از معدود فلزات واسطه ایست که بعنوان کاتالیزور، در واکنشهای همگن و ناهمگن بکار برده میشود. ولی به لحاظ

اهمیت آن در واکنشهای همگن، مختصری از این نوع واکنش ها در ادامه آورده می شود.



## ۱-۲-۱- واکنش های همگن:

یک واکنش همگن واکنشی است که در آن همه اجزاء واکنش در یک فاز قرار دارند. وقتیکه صحبت از کاتالیزورهای همگن است آنچه معمولاً اتفاق می افتد اینست که همه اجزاء واکنش و البته کاتالیزور، بصورت یک فاز مایع، یعنی بصورت محلول حضور دارند. بعلاوه کاتالیزور یک گونه مستقل است، یعنی در مورد کاتالیزورهای همگن فلز واسطه یک کمپلکس فلز واسطه یا ترکیبی از کمپلکس هاست. با یک کاتالیزور همگن فلز واسطه، عموماً فقط یک نوع موضع فعال همراه است، بنابراین برحسب فعالیت نسبت به تعداد مراکز فلزی، کاتالیزورهای همگن معمولاً فعالند و همچنین قادرند که گزینشی عمل کنند. این خصایص بویژه در زمانیکه صنایع شیمیایی و جوامع بطور اعم، در جستجوی راههای صرفه جویی در انرژی و استفاده بهینه از منابع موجود می باشند، بسیار مهم می باشد.

اغلب واکنشهای همگن در محلول رخ می دهند و در بر دارنده کمپلکس های مجزا هستند. بنابراین معقول تر است که آنها را با استفاده از IR بررسی کنیم و مخصوصاً در مورد کمپلکس های دیا مغناطیس از NMR بهره بگیریم. هر دو این تکنیکها بطور گسترده ای در دسترسند و می توانند برای مطالعه واکنش های کاتالیزوری، به همان صورتیکه رخ می دهند بکار گرفته شوند. توانایی مطالعه سیستمهای کاتالیزور همگن تا این حد از جزئیات، اجازه داده است که اثرات تغییر در لیگاندها و یا شرایط واکنش را بتوان بطور دقیق پیگیری نمود و این منجر به درک مبسوط تری از سیستم های کاتالیزور همگن می شود.

دلایل اصلی انتخاب سیستم های همگن را می توان بصورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- گزینش پذیری
- ۲- فعالیت
- ۳- سهولت تغییر پذیری
- ۴- سهولت مطالعه

در جهانی که در آن از حیث کاربرد منابع، نیاز فزاینده ای به انتخاب بهترین گزینه ها ست، کاتالیزورهای همگن نقش با

اهمیتی را بازی می کنند [۲].

۱-۲-۲- هیدروژن دار کردن و هیدروژن دار کردن انتقالی<sup>۱</sup>:

هیدروژن دار کردن و هیدروژن دار کردن انتقالی ترکیبات غیر اشباع، از جمله با اهمیت ترین واکنش های سستیکی می باشند که نه تنها از نظر تحقیقاتی، بلکه از جنبه صنعتی بابت سادگی و قابلیت استفاده، دوستار طبیعت و به صرفه بودن نیز از اهمیت زیادی برخوردارند[۳].

یک دهنده هیدروژن مانند هیدروژن ملکولی، الکل یا اسید فرمیک بوسیله فلزات یا کمپلکس های فلزی مناسب از نظر کاتالیزوری فعال شده و سپس این واسطه با دادن دو اتم هیدروژن به پیوندهای غیر اشباع یک ترکیب، در نهایت محصولات احیاء شده را تولید می کند.

کشف  $[RuO_2]$  [۴] و  $[RuCl_2 \{P(C_6H_5)_3\}_3]$  [۵] بعنوان کاتالیزور هیدروژن دار کردن انتخابی، انگیزه ای برای ایجاد و توسعه کاتالیزورهایی بر پایه Ru شد.

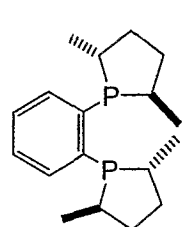
اکنون تعداد زیادی از ترکیبات Ru که در زمینه احیاء، در فاز همگن و نا همگن با سوبستراهای مختلف شامل: اولفینهای مزدوج و غیر مزدوج، کتونها، آلدئیدها، ترکیبات دیگر کربونیل دار، ایمین ها، نیتریل ها و ترکیبات نیترو موثرند، شناخته شده اند [۶]. کمپلکس های Ru در مقایسه با کمپلکس های Co, Ir, Rh فعالیت نسبتاً پائین تری دارند، که در بیشتر اوقات منجر به درک شیمی انتخابی و فضا گزینی واکنش شده و با انتخاب لیگاندهای مناسب، واکنش در شرایط بسیار بهتری انجام می شود.

بعلاوه با الحاق لیگاندهای فعال نوری به کمپلکس های Ru، ترکیبات فعال نوری مختلفی بوجود می آید که کاربرد و اهمیت زیادی در صنایع دارویی و شیمیایی دارد [۷]. امروزه اهمیت شیمی Ru در زمینه احیاء بی تقارن دورنمای رو به رشدی را دارد، ولیگاندهای آلی فعال نوری در محدوده وسیعی استفاده می شوند [۸].

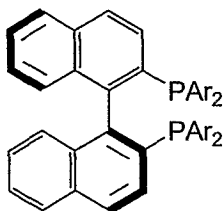
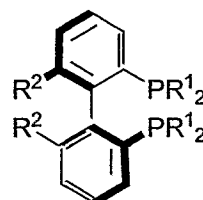
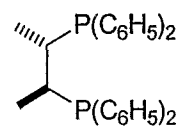
۱- واکنش های هیدروژن دار کردن بدین شکل می باشد  $A + H_2 \longrightarrow AH_2$ ، که هیدروژن بصورت ملکولی استفاده می شود.

نوع دیگری از هیدروژن دار کردن وجود دارد که بدین صورت انجام می شود،  $A + DH_2 \longrightarrow AH_2 + D$  که در آن هیدروژن توسط یک مولکول هیدروژن دهنده بصورت  $(DH_2)$  فراهم میشود که خودش در طی واکنش متحمل هیدروژن زدایی می گردد. عموماً مولکولهای هیدروژن دهنده بصورت حلال حضور دارند، زیرا مقادیر بالای آنها نسبت به مولکول سیر نشده A نوعی مزیت محسوب میشود. لیکن این امر برای واکنش، یک پیش نیاز نیست. اساساً مولکول های دهنده مناسب آنهایی هستند که قادر به دادن هیدروژن باشند.

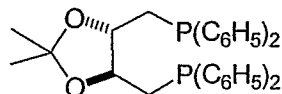
در اینجا بطور گذرا، هیدروژن دار کردن و هیدروژن دار کردن انتقالی توسط کمپلکس های Ru را بررسی می کنیم و توجه اصلی مان را بر واکنشهای بی تقارن، روی سوبستراهای طبقه بندی شده شامل: اولفین ها، کتن ها، آلدهید ها، ایمین ها و بعضی موارد دیگر می گذاریم. تعدادی از لیگاندهای مورد استفاده، در شمای (۱-۱) نشان داده شده است.



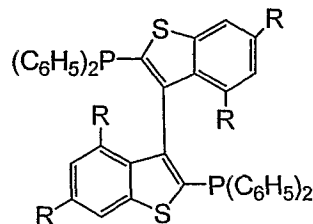
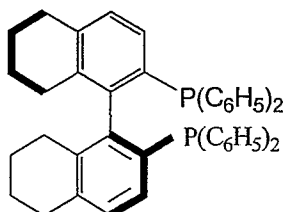
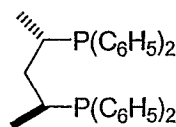
1, Me-DuPHOS

2, (S) - BINAP  
BINAP; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
ToIBINAP; Ar = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
XyBINAP; Ar = 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>3, (S) - BIPHEMP  
BIPHEMP; R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
MeO-BIPHEP; R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>O  
BICHEP; R<sup>1</sup> = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

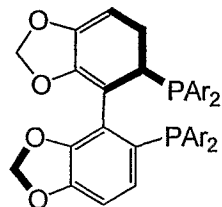
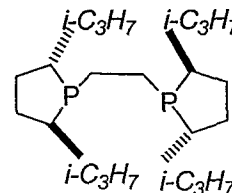
4, (S,S)-CHIRAPHOS



5, (S, S) - DIOP

6, BITIANP  
BITIANP; R = H  
tetraMe-BITIANP; R = CH<sub>3</sub>  
(absolute configuration unknown)7, (S) - H<sub>8</sub>-BINAP

8, (S, S) - BDPP

9, (R)-SEGPHOS; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

10, i - Pr-BPE

( شمای ۱-۱، تعدادی از لیگاندهای تشکیل دهنده کمپلکسهای روتنیم )

### ۱-۲-۲-۱- هیدروژن دار کردن:

#### الف- اولفین های فاقد گروههای عاملی:

$\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$  یک پیش کاتالیزور فعال برای هیدروژن دار کردن، ۱- آلکن ها در حضور متانول، اتانول یا

تری اتیل آمین می باشد، که در عمل بصورت  $\text{RuClH}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$  در آمده و شکل فعال آن می باشد [۱۲، ۱۱، ۱۰، ۹، ۵].

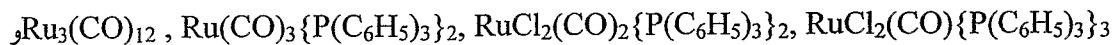
واکنش پذیری آلکن های داخلی و سیکلو آلکن ها خیلی پائین تر از نوع انتهایی بوده، که منجر به اشباع انتخابی می شود.

فعالیت کاتالیزور وقتی که در معرض هوا یا اکسیژن قرار می گیرد، با تشکیل کمپلکس های اکسید فسفین سبز رنگ از بین

می رود [۱۴، ۱۳].

کلاسترهای روتنیم آنیونی مانند  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCO})]^-$  فعال بوده و بعنوان یک کاتالیزور موثر برای واکنش آلکن های غیر

عاملی تحت شرایط ملایم عمل می کند [۱۵].



$\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})$  کاتالیزورهایی هستند که در باره آنها در زمینه هیدروژن دار کردن شیمی گزینی الفین های ترانس در

تری ان های حلقوی و تعدادی از دی ان ها و در هیدروژن دار کردن ۱- هگزن مطالعات زیادی انجام شده است.

سرعت کاهش به ترتیب زیر می باشد [۱۶، ۶].

آلکن های میانی > آلکن های انتهایی > دی ان های غیر مزدوج > دی ان های مزدوج

$\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ ، ۱- پتن را در معرض تابش UV نزدیک، به n- پنتان هیدروژنه می کند [۱۷].

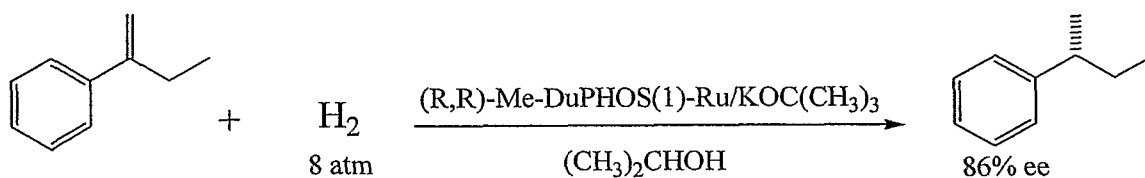
کنترل هیدروژن دار کردن انانتیو گزین اولفینهای فاقد گروه عاملی با کمپلکس های Ru کایرال تا به امروز کار ساده ای نبوده و

فقط تعداد کمی نمونه های موفق گزارش شده است.

۲- فنیل-۱- بوتن، ساده ترین اولفین پرو کایرال دو استخلافی -α می باشد، که در یک سیستم کاتالیزوری شامل

$\text{RuCl}\{(\text{R,R})\text{-Me-duphos}\}(\text{dmf})_n/\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ ، هیدروژن دار شده و محصول R را با فزونی انانتیومری ۸۶٪ تولید

می کند [۱۸] (شمای ۲-۱).



(شمای ۲-۱، هیدروژن دار شدن اولفین پرو کایرال دو استخلافی -α)

### ب- اولفین های دارای گروههای عاملی:

محلول  $\text{Ru}(\text{OH})_2$  آبی رنگ که از احیاء واکنش  $\text{RuCl}_3$  در آب بدست آورده می شود، بعنوان کاتالیزور هیدروژن دار

کردن اولفین های عامل دار مانند مالئیک و فوماریک اسیدها بکار برده می شود [۱۹، ۶]. این یکی از اولین نمونه های بارز هیدروژن

دار کردن همگن کاتالیز شده توسط کمپلکس های Ru می باشد [۲۰].