

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

کاربرد $SbCl_3$ در سیانوسایلیل دار کردن ترکیب‌های کربونیل دار و تهیه α -آمینو
نیتریل‌ها از آلدهیدها در شرایط بدون حلال

توسط :

حسین سلحشورنیا

استاد راهنما :

دکتر سید علی پورموسوی

شهریور ماه 1389

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

کاربرد $SbCl_3$ در سیانوسایلیل دار کردن ترکیب‌های کربونیل دار و تهیه α -آمینو

نیتریل‌ها از آلدهیدها در شرایط بدون حلال

توسط :

حسین سلحشورنیا

استاد راهنما :

دکتر سید علی پورموسوی

شهریور ماه 1389

به نام خدا

کاربرد $SbCl_3$ در سیانوسایلیل دار کردن ترکیب‌های کربونیل دار و تهیه α -آمینونتریل‌ها
از آلدهیدها در شرایط بدون حلال

به وسیله‌ی

حسین سلحشورنیا

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

..... دکتر سید علی پورموسوی، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما)

..... دکتر سید قاسم آقاپور، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور)

..... دکتر علیرضا پورعلی، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور)

..... دکتر حسین چراغچی، استادیار دانشکده فیزیک (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۸۹

کاربرد $SbCl_3$ در سیانوسایللیل دار کردن ترکیب‌های کربونیل دار و تهیه α -آمینو نیتریل‌ها از آلدهیدها در شرایط بدون حلال

به وسیله‌ی:

حسین سلحشورنیا

در سال‌های اخیر، $SbCl_3$ بعنوان یک کاتالیزور اسیدی لوئیس موثر در بسیاری از تبدیل‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته است. در این پروژه کاربرد $SbCl_3$ در سیانوسایللیل دار کردن ترکیب‌های کربونیل دار (آلدهیدها و کتون‌ها) با استفاده از تری متیل سیایللیل سیانید (TMSCN) به عنوان یک منبع سیانیددار کننده‌ی ایمن و موثر در شرایط بدون حلال و دمای اتاق بررسی شده است. در نهایت با روش ذکر شده سیانو هیدرین‌های O-سایللیل دار که حد واسطه‌های با ارزش برای سنتز α -هیدروکسی آلدهیدها، α -هیدروکسی اسیدها، β -آمینو الکل‌ها و غیره به شمار می‌آیند، در مدت زمان کم و با بازده مناسب بدست می‌آیند. همچنین کاربرد این کاتالیزور در تهیه α -آمینو نیتریل‌ها بصورت یک مرحله‌ای از تراکم سه جزئی آلدهیدها، آمین‌های نوع اول و TMSCN در شرایط بدون حلال و دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفته است. فرآورده‌های مورد نظر با بازده بسیار عالی در مدت زمان کوتاه، بدست آمدند. در این پروژه، تمامی فرآورده‌ها توسط طیف سنجی مادون قرمز (IR) و 1H -NMR شناسایی شدند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه
2	1-1- شیمی $SbCl_3$
3	1-1-1 واکنش بیجینلی کاتالیست شده توسط $SbCl_3$
4	2-1-1 آلکیل دار شدن فریدل کرافتس موثر روی حلقه هتروسیکل نیتروژن دار توسط مونت موریلونیت $SbCl_3/K-10$
5	3-1-1 سنتز تک مرحله ای α -آمینو فسفونات توسط $SbCl_3$ جذب شده روی آلومینا
6	4-1-1 سنتز هگزا هیدرو زانتنها بوسیله $SbCl_3$ جذب شده روی سیلیکاژل ($SbCl_3/SiO_2$)
7	5-1-1 استفاده از $SbCl_3$ در سنتز آمینو مالئاتها
7	2-2-1 مروری بر سیانو سایلبل دار کردن ترکیب های کربونیل دار
9	1-2-1 تری متیل سایلبل سیانید دار کردن نامتقارن آلدهیدها به وسیله کمپلکس های کایرال $(salen)Ti(IV)$
10	2-2-1 تری متیل سایلبل سیانید دار کردن نامتقارن بنزآلدهید به وسیله کمپلکس های باز شیف کایرال $Ti(IV)$
11	3-2-1 استفاده از کمپلکس $Pybox-AlCl_3$
12	4-2-1 افزایش تری متیل سایلبل سیانید به کتون های آروماتیک به وسیله محلول های آلی نمک های لیتیم

- 13 5-2-1- استفاده از کمپلکس‌های Vanadyl salen به عنوان کاتالیزور برای سیانو سایلبل دار کردن آلدهیدها در محلول‌های یونی.....
- 14 6-2-1- استفاده از LiClO_4 جامد در شرایط بدون حلال.....
- 15 7-2-1- سیانو سایلبل دار کردن کتون‌ها با استفاده از کاتالیزور آلی (TMG).....
- 17 8-2-1- استفاده از کمپلکس‌های لاتانید.....
- 18 9-2-1- $\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{PF}_6$ به عنوان یک کاتالیزور موثر در شرایط بدون حلال.....
- 19 10-2-1- سیانو سایلبل دار کردن کاتالیزوری کتون‌ها با نمک فسفونیوم ساده.....
- 20 11-2-1- استفاده از N- یدو سوکسینیمید (NIS) در سیانو سایلبل دار کردن.....
- 21 12-2-1- استفاده از کاتالیزور SmI_2 در شرایط بدون حلال.....
- 22 13-2-1- فعالسازی TMSCN توسط نمک‌های آمونیوم برای سیانید دار کردن موثر آلدهیدها و ایمین‌ها.....
- 23 14-2-1- استفاده از (TBAPINO) به عنوان یک کاتالیزور آلی.....
- 25 15-2-1- فعالسازی TMSCN توسط پتاسیم فتالیمید.....
- 27 3-1- مروری بر روش‌های سنتز آلفا آمینو نیتریل‌ها.....
- 28 1-3-1- استفاده از InCl_3 به عنوان کاتالیزور.....
- 29 2-3-1- استفاده از کاتالیزور مونت موریلونیت KSF clay.....
- 30 3-3-1- تراکم آلدهیدها، آمین‌ها و سیانیدها توسط $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ یا Et_3N
- 31 4-3-1- استفاده از اسید جامد، سلولز سولفوریک اسید به عنوان یک کاتالیزور.....
- 32 5-3-1- استفاده از اسید جامد هتروژن، سولفامیک اسید (SA) به عنوان یک کاتالیزور.....
- 33 6-3-1- واکنش استرکر برای آلدهیدها و کتون‌ها، کاتالیز شده توسط $\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{PF}_6$
- 34 7-3-1- استفاده از InI_3 در آب به عنوان کاتالیزور.....

- 35 8-3-1- استفاده از اکسید آهن فوق پارامغناطیس به عنوان یک کاتالیزور در شرایط بدون حلال.....
- 36 9-3-1- استفاده از نانو کریستال اکسید منیزیم (NAP-MgO).....
- 37 10-3-1- استفاده از تری فلورو اتانول به عنوان یک محیط هموژن.....
- 38 11-3-1- استفاده از زانتان سولفونیک اسید (XSA) به عنوان یک کاتالیزور.....
- 39 12-3-1- استفاده از کاتالیزور Al-MCM-41 برای سنتز استر کر.....
- 41 4-1- هدف تحقیق.....
- 42 فصل دوم: بخش تجربی.....
- 43 1-2- بخش عمومی.....
- 44 2-2- سیانو سایلبل دار کردن ترکیب های کربونیل دار.....
- 44 1-2-2- روش کلی سیانو سایلبل دار کردن ترکیب های کربونیل دار با استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$.
- 44 2-2-2- سیانو سایلبل دار کردن بنزآلدهید با استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$
- 45 3-2-2- سیانوسایلبل دار کردن استوفنون با استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$
- 45 3-2- تهیه α - آمینونیتریل ها از آلدهیدها.....
- 45 1-3-2- روش کلی تهیه α - آمینونیتریل ها از آلدهیدها با استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$
- 46 2-3-2- تهیه 2- (N- بنزیل آمینو)-2- فنیل استو نیتریل از واکنش بنزآلدهید و بنزیل آمین در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$
- 46 4-2- تهیه واکنشگر $SbCl_3/SiO_2$ از طریق تثبیت $SbCl_3$ روی سیلیکا.....
- 46 5-2- تهیه ایمین مربوطه از واکنش 4- متیل بنزآلدهید با 1- نفتیل آمین.....

47فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
481-3- استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$ در سنتز ترکیب های آلی.....
482-3- سیانوسایللیل دار کردن ترکیب های کربونیل دار با استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$
491-2-3- بررسی میزان TMSCN مورد استفاده در سیانوسایللیل دار کردن بنزآلدهید و استوفنون.....
512-2-3- بررسی میزان کاتالیزور مورد استفاده در سیانوسایللیل دار کردن بنزآلدهید و استوفنون.....
533-2-3- بررسی اثر حلال در سیانوسایللیل دار کردن بنزآلدهید و استوفنون.....
4-2-3- مکانیسم پیشنهادی برای سیانوسایللیل دار کردن ترکیب های کربونیل دار در مجاورت کاتالیزور
63 $SbCl_3$
5-2-3- بررسی تاثیر کاتالیزور $SbCl_3$ تثبیت شده روی سیلیکا (SiO_2) در سیانو سایللیل دار کردن ترکیب
64 های کربونیل دار.....
653-3- تهیه α - آمینو نیتریل ها از آلدهیدها با استفاده از کاتالیزور $SbCl_3$
651-3-3- بررسی میزان بنزیل آمین مورد استفاده در تهیه α - آمینو نیتریل از بنزآلدهید.....
662-3-3- بررسی میزان TMSCN استفاده شده در تهیه α - آمینونیتریل ها از آلدهیدها
673-3-3- بررسی میزان کاتالیزور استفاده شده در تهیه α - آمینو نیتریل از بنزآلدهید.....
694-3-3- بررسی اثر حلال در تهیه α - آمینو نیتریل از بنزآلدهید
5-3-3- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه α - آمینو نیتریل ها از آلدهیدها در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$
76
776-3-3- تهیه α - آمینو نیتریل ها از آلدهیدها در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ به صورت دو مرحله ای..
797-3-3- واکنش رقابتی در تهیه α - آمینو نیتریل ها بین آلدهیدها و کتون ها.....
804-3- نتیجه گیری.....
92 منابع.....

فهرست جداول

صفحه	عنوان و شماره
50	جدول (1-3): سیانوسایلیدار کردن بنزآلدهید (1 mmol) در شرایط بدون حلال، در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/04 g) در دمای اتاق با استفاده از مقادیر مختلف TMSCN.....
50	جدول (2-3): سیانوسایلیدار کردن استوفنون (1 mmol) در شرایط بدون حلال، در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/06 g) در دمای اتاق با استفاده از مقادیر مختلف TMSCN.....
51	جدول (3-3): نسبت‌های مختلف کاتالیزور $SbCl_3$ در سیانوسایلیدار کردن بنزآلدهید (1 mmol) با استفاده از TMSCN (1/5 mmol) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.....
52	جدول (4-3): نسبت‌های مختلف کاتالیزور $SbCl_3$ در سیانوسایلیدار کردن استوفنون (1 mmol) با استفاده از TMSCN (1/5 mmol) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.....
53	جدول (5-3): سیانوسایلیدار کردن بنزآلدهید (1 mmol) در حلال‌های مختلف و شرایط بدون حلال در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/04 g) و TMSCN (1/5 mmol) در دمای اتاق.....

- جدول (6-3): سیانو سایللیل دار کردن استوفنون (1 mmol) در حلال های مختلف و شرایط بدون حلال در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/06 g) و TMSCN (1/5 mmol) در دمای اتاق.....
54
- جدول (7-3): سیانوسایللیل دار کردن آلدهیدها (1 mmol) با استفاده از TMSCN (1/5 mmol) در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/04 g) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.....
55
- جدول (8-3): سیانوسایللیل دار کردن کتون ها (1 mmol) با استفاده از TMSCN (1/5 mmol) در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/06 g) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.....
57
- جدول (9-3): مقایسه نتایج بدست آمده از سیانوسایللیل دار کردن استوفنون با کاتالیزورهای مختلف...
61
- جدول (10-3): تهیه α - آمینو نیتریل مربوطه از بنزآلدهید (1 mmol)، بنزیل آمین (1 mmol) در شرایط بدون حلال در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/04 g) و در دمای اتاق با استفاده از مقادیر مختلف TMSCN.....
67
- جدول (11-3): نسبتهای مختلف کاتالیزور $SbCl_3$ در تبدیل بنزآلدهید (1 mmol) به α - آمینو نیتریل مربوطه با استفاده از بنزیل آمین (1 mmol) و TMSCN (1/2 mmol) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.....
67
- جدول (12-3): تهیه α - آمینو نیتریلها از آلدهیدها (1 mmol)، آمینها (1 mmol) و TMSCN (1 mmol) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق و بدون استفاده از کاتالیزور.....
68
- جدول (13-3): تبدیل بنزآلدهید (1 mmol) به α - آمینو نیتریل مربوطه در حلال های مختلف و شرایط بدون حلال با استفاده از واکنشگرهای بنزیل آمین (1 mmol) و TMSCN (1/2 mmol) در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/04 g) و در دمای اتاق.....
70
- جدول (14-3): تهیه α - آمینو نیتریلها از آلدهیدها (1 mmol) با استفاده از واکنشگرهای آمین نوع اول (1 mmol) و TMSCN (1/2 mmol) در مجاورت کاتالیزور $SbCl_3$ (0/04 g) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.....
71

فصل اول

مقدمه

فصل اول - مقدمه

1-1- شیمی $SbCl_3$

آنتیموان تری کلرید یک ترکیب شیمیایی با فرمول $SbCl_3$ می‌باشد. این ترکیب یک جامد نرم بی‌رنگ با بوی تند است که شیمیدان‌ها آن را با نام روغن آنتیموان می‌شناسند. جرم مولی این ترکیب در حدود $228/13 \text{ g/mol}$ و دانسیته‌ی آن $3/140 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب این ترکیب $73/4^\circ\text{C}$ و نقطه جوش آن $220/3^\circ\text{C}$ می‌باشد. این ترکیب غیر قابل اشتعال است [1].

آنتیموان تری کلرید بوسیله واکنش کلر با آنتیموان، آنتیموان تری اکسید یا آنتیموان تری سولفید تهیه می‌شود. این ترکیب همچنین ممکن است بوسیله واکنش آنتیموان تری اکسید با اسید هیدروکلریک غلیظ هم تهیه شود.

$SbCl_3$ را باید به دور از رطوبت و آب نگهداری کرد چون این ترکیب بلافاصله با آب وارد واکنش می‌شود و خصلت کاتالیزوریش از بین می‌رود [2] (شکل 1-1).



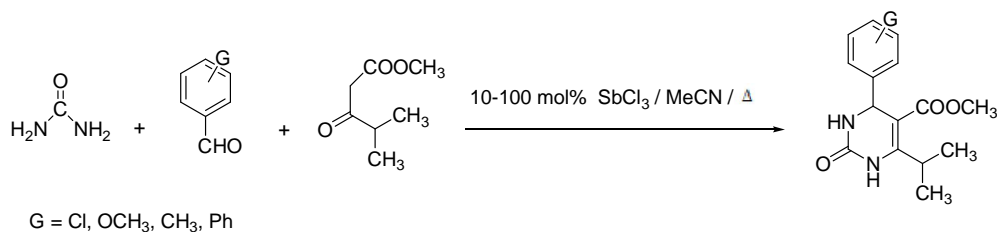
شکل (1-1)

این ماده به عنوان یک عامل برای نمایان ساختن ویتامین A و کارتنوئیدهای وابسته در تست carr-price عمل می‌کند. $SbCl_3$ با کارتنوئیدها وارد واکنش می‌شود و یک کمپلکس آبی رنگ تشکیل می‌دهد که بوسیله کلرومتری اندازه گیری می‌شود. $SbCl_3$ همچنین به عنوان یک کاتالیزور برای واکنش‌های پلیمردار کردن، هیدروکراکینگ و واکنش‌های کلردار کردن استفاده می‌شود [1].

در سال‌های اخیر $SbCl_3$ به عنوان کاتالیزور برای انواع مختلفی از تبدیل‌های آلی در سنتز مورد استفاده قرار گرفته است. این بکارگیری نه فقط به خاطر دسترسی راحت اقتصادی و ارزان بودن بلکه به خاطر بهتر عمل کردن این ترکیب نسبت به سایر هالیدهای فلزی مثل $InCl_3$ ، $TiCl_4$ و $GdCl_3$ می‌باشد [3]. در ادامه به تعدادی از واکنش‌های آلی که توسط $SbCl_3$ کاتالیز شده‌اند اشاره می‌شود.

1-1-1- واکنش بیجینلی¹ کاتالیز شده توسط $SbCl_3$

$SbCl_3$ ، واکنش بیجینلی آلدئیدهای آروماتیک، استرهای استواستات و اوره را کاتالیز می‌کند و دی‌هیدرو پیریمیدینون‌ها را بدست می‌دهد (شکل 2-1).



شکل (2-1)

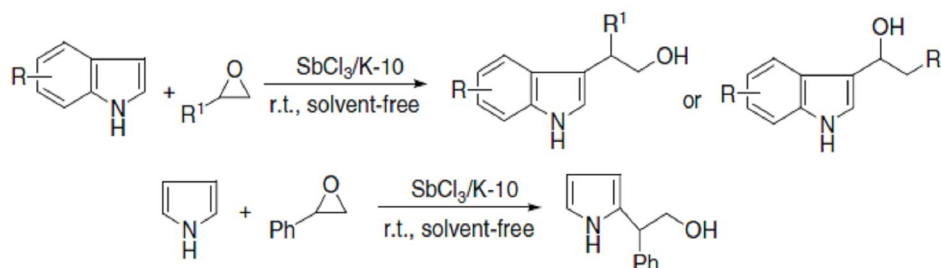
مخلوط این واکنش در تولوئن، اتانول مطلق و استونیتریل به عنوان حلال، در شرایط تقطیر برگشتی قرار گرفت. آخرین حلال یعنی استونیتریل به عنوان مؤثرترین حلال شناخته شد. در این واکنش از $SbCl_3$ به میزان 20% مولی استفاده شده و نسبت به بقیه کاتالیزورهای مورد استفاده همانند $FeCl_3$ ، $NiCl_2$ ، $BiONO_3$ ، $BiCl_3$ ، $Cu(OTf)_2$ و ... مؤثرتر بوده است. در شرایط یکسان $SbCl_3$ تقریباً فعالیت یکسانی مانند تریفلات روی و تریفلات ایتربیم دارد، منتها $SbCl_3$ نسبت به این نمک‌های تریفلات ارزان تر هستند. این روش در سال 2007 توسط ایویکا کپانک² گزارش شده است [4].

1- Biginelli

2- Ivica Cepanec

1-1-2- آلکیل دار شدن فریدل-کرافتس¹ مؤثر روی حلقه هتروسیکل نیتروژن دار توسط مونت موریلونیت² SbCl₃/K-10

یک روش ساده، کاربردی و مؤثر برای باز کردن جهت گزین اپوکسیدها با استفاده از مونت موریلونیت SbCl₃/K10 به عنوان کاتالیزور در دمای اتاق تحت شرایط بدون حلال توسط یو هنگ لی³ در سال 2009 گزارش شده است [5] (شکل 3-1).



R= Me, Br, NO₂

R¹= Alkyl, Aryl

(شکل 3-1)

نتایج نشان داد که 10% مولی از کاتالیزور برای این واکنش کافی است. به طور کلی، SbCl₃ ساپورت شده روی مونت موریلونیت K-10 یک کاتالیزور خوب برای آلکیل دار شدن فریدل کرافتس هتروسیکل های نیتروژن دار نظیر ایندولها و پیرونها توسط اپوکسیدها است. این واکنش مشتقات C-آلکیل دار شده مورد انتظار را با بازده عالی و جهت گزینی بالا بدست می دهد.

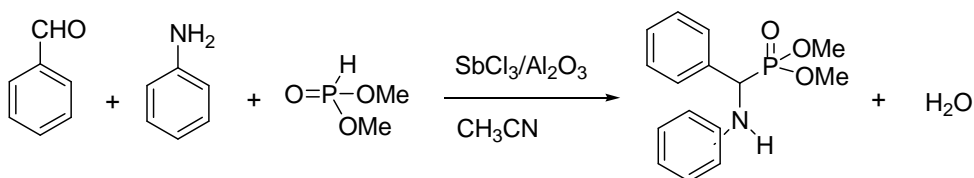
1- Friedel-Crafts

2- montmorillonite

3 -Yu- Heng Liu

1-1-3- سنتز تک مرحله ای α -آمینو فسفونات توسط $SbCl_3$ جذب شده روی آلومینا

$SbCl_3$ جذب شده روی Al_2O_3 یک کاتالیزور خوب و قابل بازیافت است که در پیشرفت واکنش های سه جزئی شامل آلدهیدها (آروماتیک و آلیفاتیک)، آمین ها (آریل آمین ها، آلیفاتیک آمین ها و استرهای α -آمینواسیدهای (S)) و دی آلکیل فسفیت ها، مؤثر است و باعث تولید α -آمینو فسفونات قابل انتظار با بازده بالا می شود [6] (شکل 4-1).



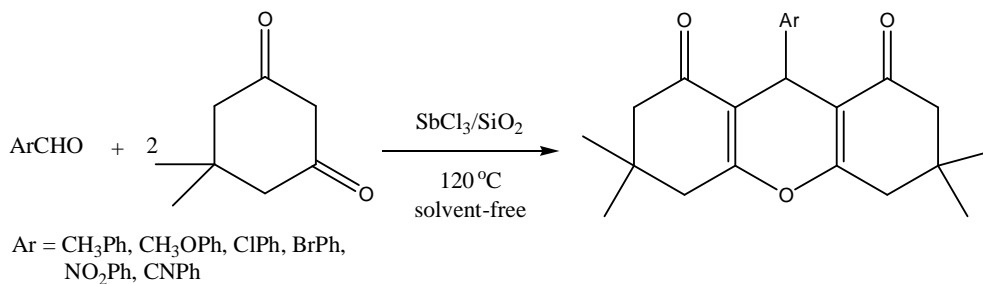
شکل (4-1)

استفاده از $SbCl_3$ ساپورت شده روی آلومینا، مزایایی شامل خالص سازی ساده، جا به جایی راحت، شرایط واکنش خوب، فرآورده های خالص، انتخاب پذیری بالا، کاهش فرآورده های فرعی و مواد زائد واکنش، افزایش سرعت واکنش و قابل بازیافت بودن کاتالیزور و استفاده مجدد (در حدود 10 بار) دارد.

این واکنش در دمای اتاق و در مجاورت 5% مولی از کاتالیزور $SbCl_3/Al_2O_3$ در مدت زمان 3 ساعت انجام شده است و از این واکنش در مجاورت Al_2O_3 تنها حتی بعد از گذشت 8 ساعت از به هم خوردن واکنش در دمای اتاق، فرآورده ای حاصل نشد. به نظر می رسد که Al_2O_3 تنها به عنوان یک ساپورت در واکنش عمل می کند و به تنهایی فعالیت کاتالیزوری ندارد.

1-1-4- سنتز هگزا هیدرو زانتنها¹ بوسیله $SbCl_3$ جذب شده روی سیلیکاژل ($SbCl_3/SiO_2$)

$SbCl_3$ جذب شده روی سیلیکاژل ($SbCl_3/SiO_2$) یک کاتالیزور خوب برای سنتز مشتق های هگزا هیدرو زانتنها از طریق واکنش تراکمی بین آلدهیدهای آروماتیک و ۵،۵- دی متیل - ۱و ۳- سیکلو هگزان دی اون در شرایط بدون حلال است که فوایدی همچون بازده بالا، زمان واکنش کم، عملکرد ساده و work up راحت دارد [7] (شکل 5-1).



شکل (5-1)

زانتنها² به خاطر داشتن خواص بیولوژیکی مختلف نظیر ضد باکتریایی، ضد ویروسی و نیز فعالیت‌های ضد اشتعالی معروف هستند [8]. بویژه مشتقات زانتن دی اون، واحد ساختاری تشکیل دهنده‌ی فرآورده های طبیعی می‌باشد و به خاطر واکنش پذیری ذاتی که در حلقه پیران وجود دارد ماده‌ی با ارزش محسوب می‌شود [9]. مشتقات زانتنها ترکیب های آلی مهم و مفیدی هستند که به عنوان رنگینه نیز استفاده می‌شوند. همچنین در تکنولوژی لیزر و مواد فلورسانس برای ردیابی ملکول‌های زیستی استفاده می‌شوند [10].

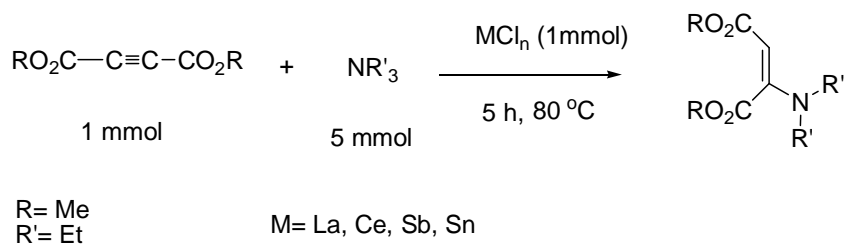
1- hexahydro xanthenes

2- Xanthene

1-1-5- استفاده از $SbCl_3$ در سنتز آمینو مالئاتها

یکی دیگر از واکنشهایی که در آن از $SbCl_3$ به عنوان کاتالیزور استفاده شده است واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها با تری آلکیل آمین ها می باشد که در سال 2005 توسط چن سیک چو¹، ارائه شده است [11].

این واکنش در مجاورت حلال دی اکسان و در دمای $80^\circ C$ انجام شده و بازده فرآورده 76% بوده که نسبت به دیگر هالیدهای فلزی مانند $LaCl_3$, $CeCl_3$, $SnCl_2$ بالاتر می باشد (شکل 6-1).



شکل (6-1)

1-2- مروری بر سیانو سایللیل دار کردن ترکیب های کربونیل دار

افزایش سیانید به آلدهیدها و کتون ها یکی از قدیمی ترین واکنش های تشکیل پیوند C-C است که اولین بار توسط وینکلر² در سال 1832 گزارش شد. فرآورده به دست آمده، سیانو هیدرین می باشد. سیانو هیدرین ها حد واسطه های سنتزی مهم و متنوعی در ترکیب های فعال زیستی و فرآورده های طبیعی هستند که کاربردهایی در داروسازی، شیمی کشاورزی و حشره کش ها و دارند [12]. از طرفی این ترکیب ها در تهیه ترکیب هایی چون α -هیدروکسی اسیدها، β -آمینوالکل ها، α -سیانوکتون ها، 1,2-دی آل ها و ... کاربرد فراوان دارند [13,14,15]. واکنش سیانیددار کردن ترکیب های کربونیل دار یکی از روش های مهم برای سنتز مولکول های چند عاملی است. سیانو هیدرین ها از واکنش بین ترکیب های کربونیل دار با منبع سیانید دار به عنوان نوکلئوفیل بدست می آیند. چندین معرف سیانیددارکننده مهم در مقالات معرفی شده

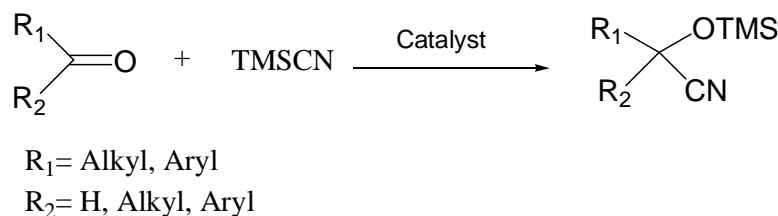
1- Chan Sik Cho

2- Winkler

[16] که در میان آنها TMS-CN یکی از مؤثرترین و ایمن ترین منبع برای افزایش نوکلئوفیلی به ترکیب‌های کربونیل‌دار می‌باشد که تولید سیانو هیدرین‌های O-سایلیل‌دار می‌کند. تری‌متیل‌سایلیل‌سیانید می‌تواند بطور همزمان هم عامل سایلیل‌دار کردن و هم عامل سیانیددار کردن باشد. استفاده از منابع دیگر مثل HCN، KCN، $(EtO)_2P(O)CN$ ، Et_2AlCN ، Bu_3SnCN به خاطر طبیعت مخاطره آمیز شان پرزحمت است. حال آنکه مراقبت و تجهیزات خاصی برای انتقال این مواد در مقیاس بزرگ نیاز است [17]. مشکل دیگری که روی بازده تهیه سیانو هیدرین‌ها اثر می‌گذارد، از وجود تعادل بین واکنشگرها و فرآورده‌ها ناشی می‌شود. برای غلبه بر این مشکلات، سیانو هیدرین‌ها از ترکیب‌های کربونیل از طریق محافظت اکسیژن به دست می‌آیند.

اسیدهای لوئیس نظیر $Yb(CN)_3$ ، $Yb(OTf)_3$ ، $Cu(OTf)_2$ ، $ZnCl_2$ ، $InBr_3$ ، $FeCl_3$ و ... هم در میزان استوکیومتری و هم در میزان کاتالیزوری و همچنین بازهای لوئیس و آلکوکسیدهای فلزی، برای کاتالیز کردن واکنش سیانید دار کردن ترکیب‌های کربونیل‌دار استفاده می‌شوند [18]. بطور کلی بدون کاتالیزور هیچ واکنشی بین TMS-CN و ترکیب‌های کربونیل‌دار رخ نمی‌دهد [18].

واکنش کلی تهیه سیانو هیدرین‌های O-سایلیل‌دار در (شکل 7-1) نشان داده شده است.

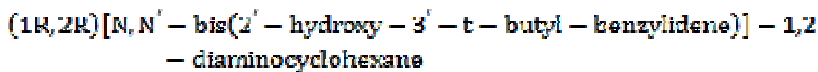


شکل (7-1)

در این بخش به مرور روش‌های مختلف سیانو سایلیل‌دار کردن ترکیب‌های کربونیل‌دار که در نوشتارهای شیمی گزارش شده می‌پردازیم.

1-2-1- تری متیل سایلایل سیانید دار کردن نامتقارن آلدهیدها به وسیله کمپلکس های کایرال (salen)Ti(IV)

یک سری آلدهیدهای آروماتیک، آلیفاتیک و α ، β غیر اشباع بطور نامتقارن بوسیله استفاده از 40-80% کاتالیزور (salen) Ti(IV)، تری متیل سایلایل سیانید دار می‌شوند این کاتالیزور از واکنش تترا ایزوپرو پوکساید تیتانیم و



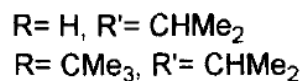
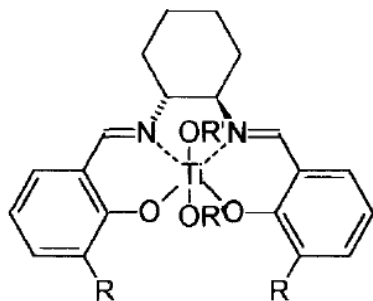
یا



تهیه می‌شود [19].

بعضی از شواهد تجربی مکانیسم واکنش را نشان می‌دهد که شامل یک مرحله کلیدی است و آن جانشینی توسط گروه کربونیل آلدهید ملکول ایزوپروپانول در فضای کئوردیناسیونی کمپلکس کاتالیزوری است. کاتالیزور مشابهی جدیداً توسط گروه یوازونگ¹ و همکارانش گزارش شده است [20].

ساختار این کاتالیزور در (شکل 8-1) نشان داده شده است.



شکل (8-1)

باز شیف ها از طریق واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید یا 3-ترشیو- بوتیل - 2- هیدروکسی بنزآلدهید با (R,R)- 1و2- سیکلو هگزان دی آمین در متانول سنتز می شوند. کمپلکس های باز

1- Yaozhong