

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

کاربرد کمپلکس آلی فلزی پالادیم با ساختارهای دیمر و مونومر در سنتز و شناسایی محصول واکنش‌های سونوگاشیرا و سوزوکی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

حنانه رحیمی

استاد راهنما

پروفسور عبدالرضا حاجی‌پور

مشکر و قدردانی

پروردگارم را شکر کنم که دست یاری او هر لحظه در نشیب و فراز صخره های سخت زندگی مرا از اندیشه های پر نگاه های ناپاسی و گذشته است و چگونه می توان شکر او به جای آورد حال آنکه توفیق سپاس گزاری از او خود محتاج شکر دیگر است و با کدام زبان به سپاس سپردارم که کردش زبان به سپاس خود نیازمند شکر است.

بی کران ترین سپاس هاشار پدر و مادر مهربانم، به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه های ایشار و از خودگذشتگی. صمیمانه ترین سپاس ها تقدیم به همسر عزیزم، به پاس عاطفه ای سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است.

و اما زال ترین سپاس ها تقدیم به استاد بزرگوارم جناب آقای پروفور عبدالرضا حاجی پور که درس آموختن در کتب ایشان را میله ای مباحث خویش می دانم. و همچنین مراتب اتنان خویش را به جناب آقای پروفور عبدالحسین دباغ تقدیم می کنم. و از دو استاد ارجمندم آقایان دکتر امیر عبدالملکی و دکتر حسین توکل که بازخوانی و داوری پایان نامه ای حاضر توسط این دو بزرگوار میله ای افتخار اینجانب است، شکر می کنم. همچنین بر خود لازم می دانم از زحمات بی دریغ سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده، جناب آقای پروفور بشیر بخشی، کمال شکر و قدردانی را داشته باشم. در خاتمه از هم آزمایشگاهی های عزیزم و هم اتاقی های خوبم که مخطاتم بی- وجودشان رنگی نداشت، صمیمانه سپاس گزارم.

خانم رحیمی

زمستان ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه (رساله)
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

وجود پاک پدرم

که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی،
ایستادگی را تجربه کنم؛

مادرم

دریای بیکران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه
رنج بود و وجودش برایم همه مهر؛

همراهان دیروز و امروزم، خواهر و برادر مهربانم
که شوق پیمودن این راه را در من زنده کردند؛

و

همسرم،

اسطوره زندگیم، پناه خستگی و امید بودنم.

چکیده

کاربرد گسترده واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن در زمینه‌های مختلف از جمله در سنتز ترکیب‌های پیچیده از مواد اولیه ساده‌تر، از اهمیت بسزایی برخوردار است. به همین دلیل در سال‌های اخیر این واکنش‌ها به ابزاری قدرتمند در شیمی آلی تبدیل شده‌اند. از کارآمدترین این واکنش‌ها می‌توان به واکنش‌های سونوگاشیرا و سوزوکی اشاره کرد. کاتالیزورهای مورد استفاده در این واکنش‌ها نمک‌های پالادیم یا کمپلکسی از پالادیم با لیگاندهای متفاوت می‌باشند. ترکیب‌های پالاداسیکل یک دسته مهم از این کمپلکس‌ها به شمار می‌آیند. پالاداسیکل‌ها را می‌توان به صورت ترکیب‌های هتروسیکلی معرفی کرد که یکی از هترواتم‌ها در آن پالادیم است. از زمان کشف پالاداسیکل در اواسط سال ۱۹۶۰ کاربرد آن‌ها به عنوان حدواسط‌های فعال در سنتزهای آلی مورد توجه قرار گرفت. در ادامه، استفاده از این ترکیب‌ها به عنوان کاتالیزورهای یکنواخت در تشکیل پیوندهای کربن-کربن اهمیت پیدا کرد.

در این پروژه کاربرد کمپلکس پالاداسیکل همووراتریل‌آمین با ساختارهای مونومر و دیمر به عنوان پیش‌کاتالیزور، در ساخت پیوندهای کربن-کربن تحت شرایط حرارتی در حمام روغن مورد بررسی قرار گرفت.

در ابتدا فعالیت کمپلکس دیمر همووراتریل‌آمین $[Pd\{C_6H_2(CH_2CH_2NH_2)-(OMe)_{2,3,4}\}(\mu-Br)_2]$ (۳)، در واکنش جفت-شدن سونوگاشیرا بررسی شد. سیستم کاتالیتیکی به کار رفته در این واکنش فعالیت خوبی از خود نشان داد. راندمان‌های به دست آمده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از *N*-متیل-۲-پیرولیدون به عنوان حلال بهینه و پی‌پیریدین به عنوان بهترین باز، بسیار خوب بود. به منظور بررسی تفاوت در کارایی کاتالیتیکی کمپلکس دیمر $[Pd\{C_6H_2(CH_2CH_2NH_2)-(OMe)_{2,3,4}\}(\mu-Br)_2]$ (۳) و مونومر $[Pd\{C_6H_2(CH_2CH_2NH_2)-(OMe)_{2,3,4}\}Br(PPh_3)]$ (۳a)، در قسمت دوم این پروژه، واکنش جفت‌شدن سوزوکی با شرایط یکسان به وسیله این دو کاتالیزور انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که کمپلکس پالاداسیکل با ساختار مونومر در این واکنش کارایی بالاتری دارد. بنابراین در ادامه واکنش جفت‌شدن سوزوکی آریل‌هالیدهای مختلف در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در حضور اتانول به عنوان حلال و باز پتاسیم کربنات، به وسیله کاتالیزور مونومر انجام شد. در این مورد نیز راندمان‌های بسیار خوب تا عالی در زمان‌های کوتاه به دست آمد. در این واکنش‌ها تکنیک‌های مختلف ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ و FT-IR برای شناسایی ساختار ترکیب‌ها استفاده شد.

کلمات کلیدی: پالاداسیکل، هتروسیکل، *N*-متیل-۲-پیرولیدون، کاتالیزور، واکنش سونوگاشیرا، واکنش سوزوکی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- تعریف کاتالیزور
۳	۲-۱- انواع کاتالیزور
۴	۳-۱- ویژگی‌های کاتالیزور
۴	۴-۱- چگونگی عمل کاتالیزور
۵	۵-۱- شیمی آلی فلزی
۶	۱-۵-۱- خواص ترکیب‌های آلی فلزی
۶	۲-۵-۱- برخی از کاربردهای ترکیب‌های آلی فلزی
۶	۳-۵-۱- طبقه‌بندی ترکیب‌های آلی فلزی
۶	۳-۵-۱- الف مشتق عناصر گروه اصلی
۶	۳-۵-۱- ب مشتق عناصر گروه واسطه
۶	۶-۱- شیمی فلزهای واسطه
۸	۷-۱- پالادیم
۸	۱-۷-۱- کشف
۸	۲-۷-۱- مشخصات
۹	۳-۷-۱- ایزوتوپ‌های پالادیم
۹	۴-۷-۱- کاربردها
۹	۵-۷-۱- منابع
۹	۶-۷-۱- پالادیم به عنوان کاتالیزور
۱۰	۷-۷-۱- ترکیب‌های پالادیم

- ۱-۸- متالاسیکل ها ۱۱
- ۱-۹- اورتوفلزدار شدن ۱۱
- ۱-۱۰- روش های تشکیل پیوند کربن-فلز واسطه ۱۲
- ۱-۱۰-۱ واکنش تبادلی ۱۲
- ۱-۱۰-۲ واکنش های افزایشی-اکسایشی ۱۲
- ۱-۱۰-۳ آلکیلاسیون آنیون ها ۱۳
- ۱-۱۰-۴ واکنش فلزدار شدن ۱۴
- ۱-۱۱- معرفی کمپلکس های پالاداسیکل ۱۴
- ۱-۱۲- طبقه بندی پالاداسیکل ها ۱۶
- ۱-۱۲-۱- کمپلکس های آنیونی چهار الکترونی (CY) ۱۷
- ۱-۱۲-۲- کمپلکس های آنیونی شش الکترونی (YCY) ۱۸
- ۱-۱۳- ویژگی های ساختاری پالاداسیکل ها ۲۰
- ۱-۱۴- روش کلی سنتز کمپلکس های اورتوپالادیت ۲۰
- ۱-۱۵- واکنش پذیری کمپلکس های اورتوپالادیت ۲۲
- ۱-۱۵-۱ واکنش های جانشینی ۲۲
- ۱-۱۵-۲ واکنش با هالوژن ۲۲
- ۱-۱۶- واکنش های جفت شدن ۲۳
- ۱-۱۶-۱ واکنش های جفت شدن متقاطع ۲۳
- ۱-۱۶-۲ واکنش های هموکوپلینگ ۲۳
- ۱-۱۷- کاربرد کمپلکس های اورتوپالادیت به عنوان کاتالیزور جهت انجام واکنش های جفت شدن کربن-کربن ۲۳
- ۱-۱۸- واکنش سونوگاشیرا ۲۵
- ۱-۱۹- کاربرد ترکیب های پالاداسیکل حاوی اتم نیتروژن، فسفر و گوگرد در واکنش سونوگاشیرا ۲۷
- ۱-۲۰- واکنش سوزوکی ۲۹
- ۱-۲۱- اهداف کار ۳۰

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده..... ۳۱
- ۲-۲- روش کلی سنتز کمپلکس دیمربا پل استات (۲)..... ۳۲
- ۱-۲-۲- شناسایی کمپلکس (۲)..... ۳۲
- ۳-۲- روش کلی سنتز کمپلکس دیمربا پل برم (۳)..... ۳۲
- ۱-۳-۲- سنتز نمونه کمپلکس (۳)..... ۳۳
- ۲-۳-۲- شناسایی کمپلکس (۳)..... ۳۳
- ۴-۲- روش کلی سنتز کمپلکس مونومر (۳a)..... ۳۳
- ۱-۴-۲- سنتز نمونه کمپلکس (۳a)..... ۳۳
- ۲-۴-۲- شناسایی کمپلکس (۳a)..... ۳۳
- ۵-۲- استفاده از کمپلکس پالاداسیکل دیمیری و مونومری همووراتریل آمین در واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن ۳۴
- ۱-۵-۲- روش کلی استفاده از کمپلکس پالاداسیکل دیمیری همووراتریل آمین (۳) در واکنش سونوگاشیرا تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۴
- ۱-۵-۲- الف روش سنتز نمونه ترکیب (پارا-متوکسی فنیل) فنیل استیلین با استفاده از فنیل استیلین و ۱-یدو-۴-متوکسی-بنزن در حضور کمپلکس پالاداسیکل با ساختار دیمیر (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۵
- ۱-۵-۲- ب شناسایی طیفی محصول‌های تولید شده از واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۵
- ۲-۵-۲- روش کلی استفاده از کمپلکس پالاداسیکل با ساختار مونومر (۳a) در واکنش سوزوکی تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۶
- ۲-۵-۲- الف روش سنتز نمونه ترکیب ۴-کلرو-۱،۱-بی فنیل با استفاده از فنیل‌بورونیک‌اسید و ۱-برمو-۴-کلروبنزن در حضور کمپلکس مونومر (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۷
- ۲-۵-۲- ب روش سنتز نمونه ترکیب ۴-متوکسی-۱،۱-بی فنیل با استفاده از متوکسی فنیل‌بورونیک‌اسید و یدو بنزن در حضور کمپلکس مونومر (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۷
- ۲-۵-۲- ج روش سنتز نمونه ترکیب ۴-نیترو-۱،۱-بی فنیل با استفاده از فنیل‌بورونیک‌اسید و ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن در حضور کمپلکس پالاداسیکل دیمیر (۳) و مونومر (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن..... ۳۷

- ۲-۵-۲- روش سنتز نمونه ترکیب ۹-فنیل-فناترن با استفاده از فنیل‌بورونیک‌اسید و ۹-برموفناترن در حضور کمپلکس پالاداسیکل دیمر (۳) و مونومر (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن ۳۸
- ۲-۵-۲- شناسایی طیفی محصول‌های تولید شده از واکنش جفت‌شدن سوزوکی تحت شرایط حرارتی در حمام روغن ۳۸

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۳- سنتز کمپلکس دیمری همووراتریل‌آمین (۲) و (۳) ۴۱
- ۲-۳- سنتز مونومر (۳a) حاصل از کمپلکس دیمری (۳) ۴۳
- ۳-۳- سنتز و شناسایی ترکیب‌های حاصل از واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا با آریل‌هالیدهای مختلف با استفاده از کاتالیزور (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن ۴۳
- ۱-۳-۳- مکانیسم واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا ۴۹
- ۴-۳- سنتز و شناسایی ترکیب‌های حاصل از واکنش جفت‌شدن سوزوکی با آریل‌هالیدهای مختلف با استفاده از کاتالیزور (۳a) و (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن ۵۱
- ۱-۴-۳- مکانیسم واکنش جفت‌شدن سوزوکی ۶۲
- ۵-۳- نتیجه‌گیری ۶۴
- ۶-۳- آینده‌نگری ۶۵
- ضمیمه ۶۶
- مراجع ۱۰۲
- چکیده انگلیسی ۱۱۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳) بهینه‌سازی نوع حلال و باز برای واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا با استفاده از کاتالیزور (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۴۴
جدول (۲-۳) بهینه‌سازی غلظت کاتالیزور برای واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا با استفاده از کاتالیزور (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۴۵
جدول (۳-۳) واکنش سونوگاشیرا آریل‌هالیدهای مختلف با فنیل‌استیلن در حضور کاتالیزور (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۴۶
جدول (۴-۳) واکنش جفت‌شدن سوزوکی با استفاده از کاتالیزورهای (۳a) و (۳) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۵۳
جدول (۵-۳) بهینه‌سازی نوع حلال و باز برای واکنش جفت‌شدن سوزوکی با استفاده از کاتالیزور (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۵۵
جدول (۶-۳) بهینه‌سازی غلظت کاتالیزور برای واکنش جفت‌شدن سوزوکی با استفاده از کاتالیزور (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۵۶
جدول (۷-۳) واکنش سوزوکی آریل‌هالیدهای مختلف با فنیل بورونیک‌اسید در حضور کاتالیزور (۳a) تحت شرایط حرارتی در حمام روغن.....	۵۷

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۵.....	شکل (۱-۱) واکنش هیدروفرمیل‌دار شدن اتیلن.....
۹.....	شکل (۲-۱) کاربرد کاتالیزور پالادیم و مس در واکنش واکر.....
۱۲.....	شکل (۳-۱) واکنش اورتوفلزدار شدن.....
۱۲.....	شکل (۴-۱) طرح کلی فرآیند تبادل فلزی.....
۱۲.....	شکل (۵-۱) نمونه‌ای از فرآیند تبادل فلزی.....
۱۳.....	شکل (۶-۱) طرح کلی فرآیند افزایش همراه با اکسایش.....
۱۳.....	شکل (۷-۱) نمونه‌ای از تشکیل پیوند فلز-هالید طی فرآیند افزایشی-کاهشی.....
۱۳.....	شکل (۸-۱) طرح کلی تشکیل هیدرید فلز و اولفین طی واکنش‌های تغییر شکل و کراکینگ.....
۱۳.....	شکل (۹-۱) نمونه‌ای از فلزدار شدن ترکیب‌های آلی.....
۱۴.....	شکل (۱۰-۱) واکنش فلزدار شدن برای تشکیل پیوند کربن-فلز واسطه.....
۱۵.....	شکل (۱۱-۱) تعریف ساختاری پالاداسیکل.....
۱۵.....	شکل (۱۲-۱) طرح کلی اولین واکنش سیکلومتالیشن.....
۱۶.....	شکل (۱۳-۱) طرح کلی سنتز اولین ترکیب پالاداسیکل.....
۱۶.....	شکل (۱۴-۱) ساختار پالاداسیکل هرمن.....
۱۷.....	شکل (۱۵-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های آنیونی چهار الکترونی.....
۱۷.....	شکل (۱۶-۱) ایزومرهای سیس‌گون و ترانس‌گون کمپلکس‌های آنیونی چهار وجهی.....
۱۸.....	شکل (۱۷-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی چهار وجهی.....
۱۸.....	شکل (۱۸-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های آنیونی شش الکترونی متقارن و نامتقارن.....
۱۹.....	شکل (۱۹-۱) سیکلوپالادیت‌های نوع اول.....
۱۹.....	شکل (۲۰-۱) اتم کربن استروژنیک در پالاداسیکل‌های مختلف.....
۱۹.....	شکل (۲۱-۱) عدم پیوند مرکز استروژنیک با پالادیم.....
۲۰.....	شکل (۲۲-۱) طرح کلی تهیه پالاداسیکل‌های مونومر از طریق شکسته‌شدن پیوندهای پل با لیگاند فسفینی یا پیریدینی.....
۲۰.....	شکل (۲۳-۱) اولین طرح سنتزی برای تهیه ترکیب‌های اورتوپالادیت.....

- شکل (۱-۲۴) اولین کمپلکس سنتز شده برخلاف قاعده کوپ..... ۲۱
- شکل (۱-۲۵) طرح کلی سنتز ترکیب‌های اورتوپالادیت با بنزیل آمین‌هایی با استخلاف‌های متفاوت..... ۲۱
- شکل (۱-۲۶) نمونه‌ای از کمپلکس‌های اورتوپالادیت دیمر سنتز شده‌ی حاوی پل‌های کلر..... ۲۱
- شکل (۱-۲۷) طرح کلی سنتز اورتوپالادیت‌های مونومر با استفاده از کمپلکس‌های دیمر و لیگاندهای خثی طی واکنش جانشینی..... ۲۲
- شکل (۱-۲۸) نمونه‌ای از عدم تغییر در ساختار حلقوی اورتوپالادیت‌ها در هنگام تهیه مونومر..... ۲۲
- شکل (۱-۲۹) طرح کلی هالوژن‌دار کردن کمپلکس‌های پالاداسیکل حاوی پل‌های کلر..... ۲۳
- شکل (۱-۳۰) انواع واکنش‌های جفت‌شدن متقاطع..... ۲۴
- شکل (۱-۳۱) طرح کلی مکانیسم سه مرحله‌ای تشکیل پیوند کربن-کربن..... ۲۴
- شکل (۱-۳۲) نمونه‌ای از کاربرد ترکیب‌های پالادیم‌دار به صورت π -کمپلکس..... ۲۵
- شکل (۱-۳۳) واکنش انجام شده توسط سونوگاشیرا..... ۲۵
- شکل (۱-۳۴) واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا بدون حضور کمک کاتالیزور مس (I)..... ۲۶
- شکل (۱-۳۵) انجام واکنش سونوگاشیرا با کشف چرخه آمینی..... ۲۶
- شکل (۱-۳۶) کمپلکس‌های پالاداسیکل حاوی هترواتم نیتروژن..... ۲۶
- شکل (۱-۳۷) کمپلکس‌های پالادیم حاوی هترواتم فسفر، اکسیژن و نیتروژن..... ۲۶
- شکل (۱-۳۸) کمپلکس‌های پالادیم حاوی حلقه‌های هتروسیکل..... ۲۷
- شکل (۱-۳۹) نمونه‌ای از ترکیب‌های پالاداسیکل استفاده شده در واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا..... ۲۷
- شکل (۱-۴۰) کاربرد اولین پالاداسیکل برای واکنش سونوگاشیرا..... ۲۷
- شکل (۱-۴۱) کاربرد سیکلوپالادیت سولفینایمین در واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا..... ۲۸
- شکل (۱-۴۲) کاربرد سیکلوپالادیت حاوی هترواتم نیتروژن در جفت‌شدن سونوگاشیرا..... ۲۸
- شکل (۱-۴۳) نمونه‌ای از کمپلکس پالاداسیکل اکسیمی و مشتق‌های آن..... ۲۸
- شکل (۱-۴۴) واکنش سوزوکی با واکنش گر 9-BBN..... ۲۹
- شکل (۱-۴۵) سنتز دی‌آریل‌ها توسط سوزوکی..... ۲۹
- شکل (۱-۴۶) اورگانوبوران‌های متداول در واکنش سوزوکی..... ۳۰
- شکل (۱-۴۷) واکنش سوزوکی با مشتق‌های آریل‌هالید..... ۳۰
- شکل (۱-۳) طیف FT-IR کمپلکس دیمر با پل استات (۲) (قرص KBr)..... ۴۲

- شکل (۲-۳) طیف FT-IR کمپلکس دیمر با پل برم (۳) (قرص KBr) ۴۲
- شکل (۳-۳) شرایط استفاده شده برای واکنش سونوگاشیرا ۴۳
- شکل (۴-۳) طرح کلی برای مکانیسم واکنش سونوگاشیرا ۵۰
- شکل (۵-۳) مکانیسم واکنش سونوگاشیرا در غیاب فلز مس ۵۱
- شکل (۶-۳) شرایط به کار گرفته شده برای آریل کلریدها با استفاده از دو کاتالیزور (۳) و (۳a) در واکنش سوزوکی ۵۲
- شکل (۷-۳) شرایط استفاده شده برای واکنش سوزوکی با استفاده از کاتالیزور (۳a) تحت شرایط حرارتی ۵۴
- شکل (۸-۳) طرح کلی برای مکانیسم واکنش سوزوکی ۶۳
- شکل (۹-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (پارا-متوکسی فنیل) فنیل استیلن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۶۷
- شکل (۱۰-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (پارا-متوکسی فنیل) فنیل استیلن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۶۸
- شکل (۱۱-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب دی فنیل استیلن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۶۹
- شکل (۱۲-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب دی فنیل استیلن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۷۰
- شکل (۱۴-۳) طیف FT-IR ترکیب دی فنیل استیلن (قرص KBr) ۷۲
- شکل (۱۵-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱-نیترو-۴-(فنیل اتیل) بنزن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۷۳
- شکل (۱۶-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۱-نیترو-۴-(فنیل اتیل) بنزن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۷۴
- شکل (۱۷-۳) طیف FT-IR ترکیب ۱-نیترو-۴-(فنیل اتیل) بنزن (قرص KBr) ۷۵
- شکل (۱۸-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱-نیترو-۳-(فنیل اتیل) بنزن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۷۶
- شکل (۱۹-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۱-نیترو-۳-(فنیل اتیل) بنزن (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۷۷
- شکل (۲۱-۳) طیف FT-IR ترکیب ۱-نیترو-۳-(فنیل اتیل) بنزن (قرص KBr) ۷۹
- شکل (۲۶-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴-استیل-۱،۱-بی فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۸۲
- شکل (۲۸-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۴-استیل-۱،۱-بی فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۸۴
- شکل (۲۹-۳) طیف FT-IR ترکیب ۴-استیل-۱،۱-بی فنیل (قرص KBr) ۸۵
- شکل (۳۰-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴-کلرو-۱،۱-بی فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۸۶
- شکل (۳۲-۳) طیف FT-IR ترکیب ۴-کلرو-۱،۱-بی فنیل (قرص KBr) ۸۸
- شکل (۳۳-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴-نیترو-۱،۱-بی فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۸۹
- شکل (۳۵-۳) طیف FT-IR ترکیب ۴-نیترو-۱،۱-بی فنیل (قرص KBr) ۹۱
- شکل (۳۶-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۳-نیترو-۱،۱-بی فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۹۲

- شکل (۳۷-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۳-نیترو-۱،۱-بی‌فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۹۳
- شکل (۳۸-۳) طیف FT-IR ترکیب ۳-نیترو-۱،۱-بی‌فنیل (قرص KBr) ۹۴
- شکل (۳۹-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۳-کلرو-۱،۱-بی‌فنیل (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۹۵
- شکل (۴۰-۳) طیف FT-IR ترکیب ۳-کلرو-۱،۱-بی‌فنیل (قرص NaCl) ۹۶
- شکل (۴۱-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴-فنیل بنزآلدهید (حلال CDCl_3) در دمای 25°C ۹۷
- شکل (۴۲-۳) طیف FT-IR ترکیب ۴-فنیل بنزآلدهید (قرص KBr) ۹۸

فصل اول

مقدمه

تاریخچه کاتالیزور^۱

۱-۱ تعریف کاتالیزور

سرعت یک واکنش شیمیایی عامل بسیار مهمی است که کارایی ابزار و مواد شیمیایی را تعیین می‌کند، با وجود این، یکی از مسایل پایه‌ای که در شرایط انقلاب علمی و تکنولوژی در برابر شیمی قرار دارد، جستجوی راه‌های جدید برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی است. مسئله حیاتی دیگر در شیمی نوین که ناشی از رشد روزافزون صنایع شیمیایی است، بهبود گزینش‌پذیری^۲ شیمیایی است که در آن‌ها مواد اولیه به فرآورده‌ها تبدیل شوند و مقدار ضایعات کاهش پذیرد. دستیابی به این هدف‌ها تنها با استفاده از روش‌های کارآمد امکان‌پذیر است، که نخستین و موثرترین آن‌ها استفاده از کاتالیزورها می‌باشد [۱].

نخستین اندیشه‌های علمی درباره کاتالیزور در قرن نوزدهم میلادی مطرح شد. کیرشهف^۳، با بررسی هیدرولیز نشاسته در مجاورت اسید و تبدیل آن به گلوکز در سال ۱۸۱۴ اولین مطالعه‌های تجربی را در زمینه کاتالیزور انجام داد و بدین ترتیب کاتالیزورها عرصه جدیدی را در شیمی ایجاد کردند [۲]. در سال ۱۸۱۷ هامفری داوی^۴، گزارش - های جدیدی را در زمینه فعالیت کاتالیزورها ارائه کرد. وی متوجه شد که با وارد کردن یک قطعه سیم پلاتین در مخلوطی از هوا و گاز ذغال، پلاتین گرم می‌شود و این پدیده را این‌گونه توجیه کرد که: در این آزمایش بدون این -

¹ Catalyst

² Selectivity

³ Kirchoff

⁴ H.Davy

که ماهیت شیمیایی سیم پلاتین تغییر کند یک واکنش اکسایش در حال انجام است. در سال ۱۸۲۰ ادموند داوی^۱، ذرات پلاتین را جایگزین سیم پلاتین کرد و متوجه شد که اکسایش به راحتی در دمای اتاق انجام می‌گیرد. فعالیت‌ها در زمینه کاتالیزور پلاتین ادامه پیدا کرد تا این که پرگرین فیلیپس^۲، در سال ۱۸۳۱ اکسایش SO_2 به SO_3 توسط این کاتالیزور و همچنین مسموم شدن پلاتین توسط هیدروژن سولفید را گزارش کرد [۲].

شیمیدان سوئدی به نام برزیلیوس^۳ در یکی از مجله‌های معروف^۴ سال ۱۸۳۶، پدیده کاتالیزوری را به این صورت بیان کرد: نیروی کاتالیزوری به قدرت ذاتی یک‌سری از مواد برمی‌گردد که قادرند انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش دهند [۳]. طبق تعریف استوالد^۵ در سال ۱۹۰۰ میلادی، کاتالیزورها ترکیب‌هایی هستند که با تشکیل حدواسط‌هایی با انرژی کمتر باعث افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی شده و خود در پایان واکنش بدون تغییر در ساختار شیمیایی قابل بازیابی می‌باشند [۴]. امروزه کاتالیزور به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی معرفی می‌شود، که سرعت رسیدن واکنش به حالت تعادل را افزایش می‌دهد، بدون آن‌که خود دستخوش تغییر شیمیایی پایدار شود [۵].

با استفاده از کاتالیزورها امکان سنتز گروه وسیعی از مواد مانند انواع ترکیب‌های دارویی، پلیمرها و سوخت‌ها وجود دارد که بدون استفاده از کاتالیزورها قابل انجام نیستند و یا با سرعت کمتری انجام می‌شوند. همچنین پدیده کاتالیزور، می‌تواند نقش عمده‌ای را در حل بسیاری از مسایل مربوط به حفظ محیط زیست ایفا کند. غربال‌های کاتالیزوری در آگروز اتومبیل‌ها، دودکش کارخانه‌ها و پساب‌های صنعتی و حتی خانگی در جهت حذف مواد سمی و آلوده‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. به علاوه، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی درون بدن که برای ادامه حیات ضروری هستند به وسیله آنزیم^۶ها و در دمای نسبتاً پایین صورت می‌پذیرند.

کاتالیزورها را بسته به کاربردی که دارند به شکل و اندازه‌های مختلفی می‌سازند. فرم‌های متنوع اتمی و مولکولی تا ساختارهای بزرگی نظیر زئولیت^۷ها همگی در گستره کاتالیزورها قرار می‌گیرند.

۱-۲ انواع کاتالیزور

به طور کلی، کاتالیزورها را براساس نوع فازی که در آن‌ها بر هم‌کنش شیمیایی اتفاق می‌افتد، می‌توان به دو دسته یکنواخت^۸ و غیریکنواخت^۹ تقسیم‌بندی نمود.

الف) وقتی کاتالیزورها با واکنش‌دهنده‌ها در یک فاز باشند و هیچ مرز فازی بین آن‌ها وجود نداشته باشد، واکنش کاتالیزوری را یکنواخت می‌نامند. کاتالیزورهای یکنواخت به علت هم‌فاز بودن با واکنش‌گرها باعث سهولت انجام واکنش می‌شوند.

¹ E.Davy

² Pergreen Philips

³ Berzelius

⁴ Edinburgh New Philosophical

⁵ Ostwald

⁶ Enzyme

⁷ Zeolite

⁸ Homogeneous

⁹ Hetrogeneous

ب) وقتی یک مرز فازی، کاتالیزور را از واکنش دهنده‌ها جدا می‌کند از کاتالیزور غیریکنواخت صحبت به میان می‌آید [۶-۸]. این واکنش‌ها، عمدتاً از طریق جذب سطحی واکنش دهنده‌ها بر سطح کاتالیزور انجام می‌شوند. در صنعت، کاتالیزورهای غیریکنواخت به علت سهولت در جداسازی کاربرد بیشتری نسبت به نمونه‌های یکنواخت دارند ولی در مجموع کاتالیزورهای یکنواخت کاربردهای بیشتری در سنتز ترکیب‌های آلی دارند. در این دو دسته تمام کاتالیزورها گنجانده نمی‌شوند. یکی از گروه‌های بسیار مهم از مواد که در این تقسیم‌بندی قرار نمی‌گیرند، آنزیم‌ها هستند. آنزیم‌ها نه کاتالیزور یکنواخت و نه غیریکنواخت هستند. این بیوکاتالیزورها، عهده‌دار انجام واکنش‌های مهم و پیچیده‌ای هستند که بدون حضور آن‌ها هیچ یک از اشکال حیات نمی‌توانست وجود داشته باشد. این مولکول‌های بسیار بزرگ و پیچیده از جنس پروتئین هستند؛ به همین خاطر زمانی که در شرایط واکنش قرار می‌گیرند یک کلونید چربی‌دوست ایجاد می‌کنند. این نوع کاتالیزورها با خواص ویژه خود مشخص می‌شوند و به همین سبب به طور جداگانه طبقه‌بندی می‌شوند [۹].

۱-۳ ویژگی‌های کاتالیزور

یک کاتالیزور خوب باید خصوصیت‌های ویژه‌ای داشته باشد تا بتواند سرعت انجام واکنش مورد نظر را افزایش دهد. از مهم‌ترین این ویژگی‌ها می‌توان به فعالیت، گزینش‌پذیری و سازگاری با محیط اشاره نمود. فعالیت یک کاتالیزور، به ساختار الکترونی و آرایش اتم‌ها در سطح آن، همچنین به قدرت و استحکام پیوند جذبی بستگی دارد. گمان می‌رود که ناهمواری‌های سطح بلور و نقص‌های شبکه‌ای، مواضع فعال برای کاتالیز شدن باشند. هر چند تعداد این مواضع فعال بیشتر باشد، کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش بیشتر و در نتیجه سرعت انجام آن زیادتر خواهد بود. دومین ویژگی مهم کاتالیزورها، انتخاب‌پذیری آن‌ها می‌باشد. در پاره‌ای از موارد، یک کاتالیزور معین موجب سنتز نوعی محصول خاص از یک دسته از مواد می‌شود؛ حال آن‌که کاتالیزور دیگر منجر به ایجاد محصول‌های کاملاً متفاوتی از همان مواد می‌شود. بنابراین، کاتالیزور استفاده شده تعیین‌کننده نوع محصول یا محصول‌هایی خواهد بود که در انتها به دست خواهند آمد.

۱-۴ چگونگی عمل کاتالیزور

کاتالیزورها باعث سریع‌تر انجام شدن واکنش‌های شیمیایی می‌شوند. انرژی فعال‌سازی^۱ راهی که واکنش به کمک کاتالیزور می‌پیماید، کمتر از انرژی فعال‌سازی راهی است که همان واکنش بدون کاربرد کاتالیزور طی می‌کند. این واقعیتی است که علت سریع‌تر شدن واکنش را توجیه می‌کند. یک واکنش کاتالیز شده ممکن است مکانیسم‌های متفاوتی با واکنش کاتالیز نشده داشته باشد. در واقع، نقش کاتالیزور ایجاد مسیر جدیدی است که از طریق آن واکنش می‌تواند سریع‌تر انجام شود. به علاوه، صرفاً حضور کاتالیزور نیست که موجب اثر بر سرعت واکنش می‌شود. در واقع در یک واکنش کاتالیز شده، کاتالیزور در یک مرحله مصرف شده و در مرحله بعدی مجدداً تولید می‌گردد و این عمل بارها و بارها تکرار می‌شود، بدون آن‌که کاتالیزور دچار تغییر دائمی شود. کاتالیزور در ابتدا با مواد اولیه تشکیل پیوند می‌دهد و آن‌ها را به محصول تبدیل می‌کند. سپس محصول از سطح کاتالیزور جدا

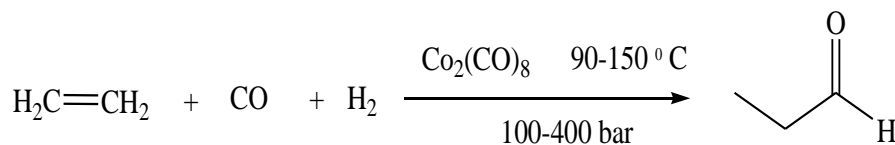
^۱ Activation Energy

شده، مواد واکنش نکرده برای ادامه واکنش بر روی سطح کاتالیزور باقی می‌مانند. در حقیقت می‌توان واکنش‌های کاتالیزوری را به صورت یک سیکل بسته در نظر گرفت که در ابتدای آن کاتالیزور وارد واکنش می‌شود و در انتها دوباره به شکل اولیه خود باز می‌گردد [۱۰].

۱-۵ شیمی آلی فلزی^۱

شیمی آلی فلزی به شیمی ترکیب‌هایی اطلاق می‌شود که در ساختار آن‌ها حداقل یک پیوند سیگما (δ) یا پای (π) بین فلز و کربن (پیوند M-C) وجود داشته‌باشد [۱۱ و ۱۲]. در این تعریف، M می‌تواند شامل فلزات واقعی و شبه فلزات باشد. بنابراین پیوند M-C در این ترکیب‌ها می‌تواند یک پیوند کووالانسی ساده، داتیو و یا حتی یک پیوند یونی باشد. نمک زایس^۲ یا $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$ ، اولین π -کمپلکس آلی فلزی می‌باشد که در سال ۱۸۲۷ توسط زایس، داروساز دانمارکی تهیه شد [۱۳-۱۵].

اما نخستین ترکیب آلی فلزی که دارای پیوند مستقیم سیگمای فلز-آلکیل بود، در سال ۱۸۴۹ به صورت اتفاقی توسط فرانکلند^۳ (کاشف هلیم) ساخته شد [۱۶]. فرانکلند استفاده از ترکیب‌های آلی روی را در سنتز مواد آلی توسعه داد. به همین علت، شیمی آلی فلزی را به فرانکلند نسبت می‌دهند. سنتز او به عنوان اولین ترکیب سنتز شده آلی [۱۷]، نمونه‌ای از واکنش‌های سنتزی با استفاده از ترکیب‌های آلی فلزی روی است. بعد از آن باربایر^۴، در اوایل قرن بیستم ترکیب‌های منیزیم را معرفی کرد و در ادامه یکی از شاگردان فرانسوی او یعنی ویکتور گرینیارد^۵، روش مناسبی جهت تهیه اورگانو منیزیم هالید را توسعه داد [۲۰-۱۸]، به طوری که این ترکیب‌ها به زودی به جای ترکیب‌های آلی روی به عنوان حدواسط در سنتز ترکیب‌های آلی مورد استفاده قرار گرفتند. واکنش‌گرهای گرینیارد به عنوان مهمترین ترکیب‌های آلی فلزی شناخته شده‌اند. پس از آن گونه‌های آلی فلزی لیتیم سنتز و شناسایی شدند. کاربرد این گروه از مواد در صنعت نیز افزایش یافت [۲۱]، به طوری که در سال ۱۹۳۸ شخصی به نام رولن^۶ کشف کرد که هیدروفرمیل‌دارشدن اولفین‌ها طبق فرآیندی به نام اکسو^۷، در حضور کاتالیزور کبالت امکان‌پذیر است (شکل ۱-۱).



(شکل ۱-۱) واکنش هیدروفرمیل‌دارشدن اتیلن [۲۲]

¹ Organometallic Chemistry

² Zeise's Salt

³ Frankland

⁴ Barbier

⁵ Victor Grignard

⁶ Roelen

⁷ Oxo Process

مراحل واکنش اکسو با استفاده از $(PPh_3)_3Rh(CO)H$ به عنوان پیش کاتالیزور گسترش پیدا کرد. این روش مهم ترین کاربرد ترکیب های آلی فلزی به عنوان کاتالیزورهای یکنواخت، در مقیاس صنعتی محسوب می شود [۲۲].

۱-۵-۱ خواص ترکیب های آلی فلزی

شبهات ترکیب های آلی فلزی از نظر ویژگی های فیزیکی به ترکیب های آلی، در مقایسه با ترکیب های معدنی بیشتر است. بسیاری از این ترکیب ها، دارای ساختار مولکولی منفک هستند و در نتیجه در دماهای معمولی بصورت بلورهایی با نقطه ذوب پایین، مایع و یا گاز دیده می شوند. این ترکیب ها معمولاً در حلال های آلی با قطبیت پایین از قبیل تولوئن، اتر و یا دی کلرومتان قابل حل هستند.

از نظر ویژگی های شیمیایی، تفاوت قابل ملاحظه ای بین ترکیب های آلی فلزی وجود دارد و معمولاً، پایداری حرارتی آن ها بطور قابل ملاحظه ای به ترکیب شیمیایی آن ها بستگی دارد. از این رو، تترامیل سیلان پس از چندین روز نگهداری در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد بدون تغییر می ماند، در حالی که تترامیل تیتان در دمای اتاق به سرعت تجزیه می شود [۲۳].

۱-۵-۲ برخی از کاربردهای ترکیب های آلی فلزی

- ✓ استفاده از ترکیب های آلی سیلیم، به عنوان واسطه در تهیه پلیمرهای سیلیم (سیلیکون ها).
- ✓ استفاده از آلومینیوم آلکین ها، به عنوان کاتالیزور در پلیمر کردن و الیگومر کردن اولفین ها در مقیاس وسیع.
- ✓ استفاده از تتراتیل سرب و تترامیل سرب، برای بالا بردن درجه اکتان بنزین.
- ✓ استفاده از مشتقات آلی فلزهای واسطه، در داروسازی در سطح گسترده.
- ✓ استفاده از ترکیب های آلی ایریدیوم و روتنیوم، در مقابله با مقاومت دارویی.
- ✓ استفاده از ترکیب های آلی قلع، به عنوان آفت کش و پایدار کننده پلیمرها [۲۳].

۱-۵-۳ طبقه بندی ترکیب های آلی فلزی

ترکیب های آلی فلزی را به دو دسته مشتق عناصر گروه اصلی و مشتق عناصر گروه واسطه تقسیم بندی می کنند.

۱-۵-۳-۱ الف مشتق عناصر گروه اصلی: معمولاً عناصر اصلی گروه ها (که فقط با الکترون های p و s پیوند تشکیل می دهند) از طریق پیوندهای کووالانسی با کربن اتصال برقرار می کنند در این دسته قرار می گیرند.

۱-۵-۳-۲ ب مشتق عناصر گروه واسطه: در فلزهای واسطه (که برای تشکیل پیوند از الکترون های d و در صورت لزوم f استفاده می کنند) معمولاً کمپلکس های π دارنده پیوندهای داتیو تشکیل می شود. به عبارت دیگر عناصر واسطه d ، اغلب نه تنها دارای پیوندهای سیگما بوده، بلکه پیوندهایی از نوع پای نیز دارند؛ یعنی پیوند بین اتم های واسطه و مولکول های آلی اشباع نشده به وسیله تبادل الکترون در دو جهت مخالف تشکیل می شود.

۱-۶ شیمی فلزهای واسطه

در جدول تناوبی سی و هشت عنصر وجود دارد که بین عناصر گروه سه و گروه دوازده جدول واقع شده اند که به آن ها عناصر واسطه می گویند. این عناصر همگی خصلت فلزی دارند و از این رو گاهی فلزهای واسطه نیز خوانده می شوند. در گذشته عبارت فلز واسطه به هر عنصری در بلوک d جدول تناوبی اطلاق می شد که شامل گروه های سه