بسم الله الرحمن الرحيم

١٤٣٤هـ

دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز کمپلکس های جدید کایرال از سالن نوع یاکوبسن و کاربرد آن ها در اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی

استاد راهنما:

دکتر محمد علی ناصری

استاد مشاور:

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

نگارش:

شیما غفاریان شعاعی

۱۳۸۸/۱۲/۲۶

دی ماه ۱۳۸۷

۱۳۸۸/۱۲/۲۶

۱۳۴۱۴۷

فرم شماره ۵

به نام خدا

دانشگاه بیرجند
مدیریت تحصیلات تکمیلی

تاریخ : .....
شماره : .....
پیوست : .....

صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد **خانم شیما غفاریان شعاعی**

به شماره دانشجویی: **۸۵۱۳۱۰۹۱۲۳** رشته: **شیمی** گرایش: **شیمی آلی** دانشکده: **علوم** دانشگاه بیرجند

تحت عنوان :

" سنتز کمپلکس های کایرال جدید از سالن نوع یا کوبسن و کاربرد آنها در اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی "

به ارزش: ۸ واحد درساعت: ۹ 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 محمدعلی ناصری**	**استادیار**	
استاد مشاور	**آقای دکترعبدالرضا رضائی فرد**	**استادیار**	
داور اول	**خانم دکتر قدسیه باقرزاده**	**استادیار**	
داور دوم	**آقای دکتر عباسعلی اسماعیلی**	**دانشیار**	
نماینده تحصیلات تکمیلی	**آقای دکتر ابراهیم قیامتی یزدی**	**دانشیار**	

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

☑ قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۱۹/۲) ☐ دفاع مجدد ☐ مردود

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

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.

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خدای قادر متعال را که توفیق گام برداشتن در جهت علم را بر این بنده ناچیز عنایت فرمود. بر خود لازم می دانم تا از عزیزانی که در این راه مرا یاری نمودند قدر دانی نمایم:

امیدوارم که توانایی پاس داشتن حرمت استادی که علم و بزرگواری را در محضرشان آموختم داشته باشم. از این رو صمیمانه ترین سپاس خود را تقدیم استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر ناصری می نمایم. بدیهی است که تهیه و تدوین این پایان نامه بدون کمک و راهنمایی ارزنده ایشان امکان پذیر نبود.

از جناب آقای دکتر رضایی فرد به خاطر مشایعت به عنوان استاد مشاور کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر اسماعیلی و سرکار خانم دکتر باقر زاده، که زحمت مطالعه پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه این جانب را تقبل نمودند سپاسگزارم.

از مسئولین و کارکنان دانشکده علوم و بخش شیمی و پرسنل خدماتی تشکر می نمایم. از هم خوابگاهی ها و دوستان و همکاران آزمایشگاه کمال تشکر را دارم.

تقدیم به پدر عزیزم:

از پای ننشست تا پای گیرم. سپید موی گشت تا سپید روی گردم.

تقدیم به مادر فداکارم:

ستاره پر فروغ آسمان زندگیم، که وجودش برایم همه عشق است و وجودم برایش همه رنج.

تقدیم به برادران مهربانم:

دو عزیزی که دوران بسیار خوبی را در کنارشان سپری کردم و همواره با کلام صادقانه شان باعث دلگرمی ام بودند.

تقدیم به همسر برادرم:

گل تازه ای که به باغچه کوچک زندگیمان قدم نهاد و همچون خواهری دلسوز در کنارم بود.

و تقدیم به همسر عزیزم:

مهربان دوستی که در کنارش آرامش یافتم و حضور با ارزشش همواره امیدبخش زندگیم است.

چکیده:

سنتز سالن های کایرال فعال نوری برای واکنش های فضاگزین از اهمیت خاصی برخوردار است.

در این پژوهش، شش ترکیب ایمینی کایرال جدید بر پایه دی آمین ۱و۲و۲- تری متیل-۱R و۳S- دی آمینو سیکلوپنتان سنتز شده اند. کمپلکس های فلزی سالن نوع یاکوبسن با فلزات منگنز، کروم و کبالت تهیه شد و اثر کاتالیزوری آن بر واکنش های اکسایش آلکن ها، الکل ها و سولفید ها مورد بررسی قرار گرفت.

اثر مقادیر مختلف کاتالیزور، انواع حلال، انواع اکسیدان و مقادیر مختلف اکسیدان بررسی گردید ونتایج به دست آمده گزارش شده است.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل ۱

۱-۱ مقدمه..... ۲

۱-۲ سنتز لیگاندهای سالن..... ۴

۱-۳ تهیه کمپلکس های فلزی سالن..... ۵

۱-۳-۱ کاربرد کمپلکس های باز شیف..... ۱۰

۱-۴ واکنش اپوکسیداسیون..... ۱۰

۱-۴-۱ مکانیسم اپوکسیداسیون..... ۱۳

۱-۵ واکنش بازگشائی حلقه اپوکسید..... ۱۴

۱-۶ واکنش اکسایش سولفید ها..... ۱۵

۱-۷ واکنش آزیریدین دار کردن..... ۱۶

۱-۸ واکنش اکسایش کتوسیلیل انول اتر..... ۱۸

۱-۹ کمپلکس های سالن- وانادیوم..... ۱۹

۱-۱۰ واکنش سیکلوپروپان دار کردن..... ۲۰

۱-۱۱ واکنش هترودیلز- آلدر..... ۲۱

۱-۱۲ کاربرد کمپلکس های سالن کایرال به عنوان کاتالیزورهای هموژن و هتروژن..... ۲۲

۱-۱۲-۱ روش های کلی برای تبدیل کمپلکس های فلز- سالن همگن (هموژن) به کاتالیزورهای قابل بازیابی مجدد..... ۲۳

۱-۱۲-۲ پایداری کمپلکس های سالن- فلز ۲۴

۱-۱۲-۳ کمپلکس های سالن- فلز در فازهای حاوی CO_2 فوق بحرانی ۲۵

۱-۱۲-۴ کمپلکس های سالن- فلز در حلال های پرفلوئوره..... ۲۸

۱-۱۲-۵ کمپلکس های فلز- سالن قابل بازیابی مجدد در مایعات یونی..... ۳۰

۱-۱۲-۶ کمپلکس های سالن کایرال محافظت شده بر روی جامدات غیر آلی به عنوان کاتالیزورهای هتروژن..... ۳۶

۱-۱۳ نتیجه گیری..... ۴۰

فصل ۲

۲-۱ بخش تجربی..... ۴۲

۲-۲ دستور کار خشک کردن حلال ها..... ۴۳

۲-۲-۱ دستور کار خشک کردن کلروفرم..... ۴۳

۲-۲-۲ دستور کار خشک کردن تولوئن..... ۴۳

۲-۲-۳ دستور کار خشک کردن دی کلرومتان..... ۴۳

۲-۲-۴ دستور کار خشک کردن THF (تتراهیدروفوران)..... ۴۳

۲-۲-۵ دستور کار خشک کردن اتانول ۴۴

۲-۲-۶ دستور کار خشک کردن استو نیتریل ۴۴

۲-۳ دستورکار خالص سازی حلال ها..... ۴۴

۲-۳-۱ دستورکار خالص سازی نرمال هگزان، دی کلرومتان واتیل استات..... ۴۴

۲-۴ دستور کار سنتز مواد اولیه ۴۵

۲-۴-۱ دستورکار سنتز ۳و۵- دی ترسیو- بوتیل سالیسیل آلدهید (ترکیب ۱۷)..... ۴۵

۲-۴-۲ دستورکار سنتز ۱و۲و۲- تری متیل-۱R و۳S- دی آمینو سیکلوپنتان(ترکیب ۱۸).....۴۷

۲-۵ سنتز N,N′ - بیس- (۳و۵- دی ترسیو- بوتیل سالیسیلیدن) — ۱و۲و۲- تری متیل-۱R و۳S - دی آمینو سیکلوپنتان (ترکیب ۱۹).....۴۹

۲-۶ سنتز ترکیب ۲۰.....۵۰

۲-۷ سنتز ترکیب ۲۱.....۵۲

۲-۸ سنتز ترکیب ۲۲.....۵۳

۲-۹ سنتز ترکیب ۲۳.....۵۴

۲-۱۰ سنتز ترکیب ۲۴.....۵۵

۲-۱۱ اکسیداسیون.....۵۶

۲-۱۱-۱ دستورکار تهیه PhIO.....۵۶

۲-۱۱-۲ دستورکار تهیه UHP.....۵۶

۲-۱۱-۳ سنتز کمپلکس منگنز از سالن ۱۹.....۵۷

۲-۱۱-۴ سنتز کمپلکس کروم از سالن ۱۹.....۵۸

۲-۱۱-۵ سنتز کمپلکس کبالت از سالن ۱۹.....۵۹

۲-۱۲ بررسی طیف UV کمپلکس منگنز(III)- سالن ۱۹.....۶۰

۲-۱۳ اکسایش آلکن ها در حضور کمپلکس منگنز- سالن ۱۹.....۶۰

۲-۱۳-۱ اکسایش آلکن ها با استفاده از اکسید کننده PhIO.....۶۰

۲-۱۳-۲ اکسایش آلکن ها با استفاده از اکسید کننده UHP و TBAO.....۶۱

۲-۱۳-۳ اکسایش آلکن ها با استفاده از اکسید کننده TBHP.....۶۱

۲-۱۴ اکسایش سولفید ها در حضور کمپلکس منگنز- سالن ۱۹.....۶۲

۲-۱۴-۱ اکسایش سولفید ها با اکسید کننده PhIO..... ۶۲

۲-۱۴-۲ اکسایش سولفید ها با اکسید کننده TBAOو UHP..... ۶۲

۲-۱۵ اکسایش الکل ها در حضور کمپلکس منگنز- سالن ۱۹..... ۶۳

۲-۱۵-۱ اکسایش الکل ها با اکسید کننده PhIO..... ۶۳

۲-۱۵-۲ اکسایش الکل ها با اکسید کننده TBAO..... ۶۳

فصل ۳

۳-۱ سنتز ۳و۵- دی ترسیو- بوتیل سالیسیل آلدهید (ترکیب ۱۷)..... ۶۵

۳-۲ سنتز ۱و۲و۲- تری متیل-۱R و۳S- دی آمینو سیکلوپنتان(ترکیب ۱۸)..... ۶۶

۳-۲-۱ مکانیسم واکنش تهیه دی آمین ۶۷

۳-۳ سنتز بازهای شیف ۶۸

۳-۳-۱ سنتز ترکیب ۱۹..... ۶۸

۳-۳-۲ سنتز ترکیب ۲۰..... ۶۹

۳-۳-۳ سنتز ترکیب ۲۱..... ۷۰

۳-۳-۴ سنتز ترکیب ۲۲..... ۷۱

۳-۳-۵ سنتز ترکیب ۲۳..... ۷۲

۳-۳-۶ سنتز ترکیب ۲۴..... ۷۳

۳-۴ نتایج طیف UV کمپلکس منگنز از سالن ۱۹..... ۷۴

۳-۵ کاربرد سالن و کمپلکس های فلزی آن..... ۷۵

۳-۵-۱ دستور کار واکنش های اکسایشی با استفاده از کمپلکس سالن- منگنز(III) ۷۵

۳-۵-۲ واکنش اکسایش استیرن در حضور اکسید کننده PhIO و حلال دی کلرومتان با تغییر مقدار کاتالیزور ۷۷

۳-۵-۳ واکنش اکسایش استیرن در حضور اکسیدان PhIO و مقدار ثابت کاتالیزور با تغییر نوع حلال..... ۷۸

۳-۵-۴ واکنش اکسایش استیرن در حضور اکسیدان های مختلف و مقدار ثابت کاتالیزور با حلال دی کلرومتان..... ۷۹

۳-۵-۵ واکنش اکسایش استیرن در حضور اکسیدان PhIO و مقدار ثابت کاتالیزور و حلال دی کلرومتان با تغییر مقدار اکسیدان..... ۸۰

۳-۵-۶ واکنش اکسایش سولفید ها در حضور اکسید کننده PhIO و TBAOو UHP با استفاده از کمپلکس سالن- منگنز(III)..... ۸۲

۳-۵-۷ واکنش اکسایش الکل ها در حضور اکسید کننده PhIO و TBAO با استفاده از کمپلکس سالن- منگنز(III)..... ۸۳

نتیجه گیری و پیشنهادات..... ۸۴

ضمیمه

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۱۷..... ۸۶

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۱۸..... ۸۸

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۱۹..... ۹۰

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۲۰..... ۹۵

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۲۱..... ۹۹

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۲۲..... ۱۰۲

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۲۳..... ۱۰۶

اطلاعات طیفی ترکیب شماره ۲۴..... ۱۰۹

طیف IR کمپلکس سالن ۱۹ با منگنز..... ۱۱۳

طیف IR کمپلکس سالن ۱۹ با کروم..... ۱۱۴

طیف IR کمپلکس سالن ۱۹ با کبالت..... ۱۱۵

طیف UV مربوط به کمپلکس سالن ۱۹ با کبالت..... ۱۱۶

طیف UV مربوط به کمپلکس سالن ۱۹ با کروم..... ۱۱۶

طیف UV مربوط به افزایش مقدار منگنز در برابر مقدار ثابت سالن ۱۹ ..... ۱۱۷

ABBREVIATION

ee	Enantiomeric Excess
UHP	Urea Hydrogen Peroxide
TBHP	*tert*-Butyl Hydro Peroxide
TBAO	Tetra Butyl Ammonium Oxone
PhIO	Iodosyl Benzene
MCPBA	Meta Chloro Perbenzoic Acid
THF	Tetra Hydro Furane
$SCCO_2$	Super Critical CO_2
COD	Cyclo Octa Diene
CHP	Cumene Hydro Peroxide
SIB	Ship In a Bottle
TBME	*tert*-Butyl Methyl Ether

فصل اول

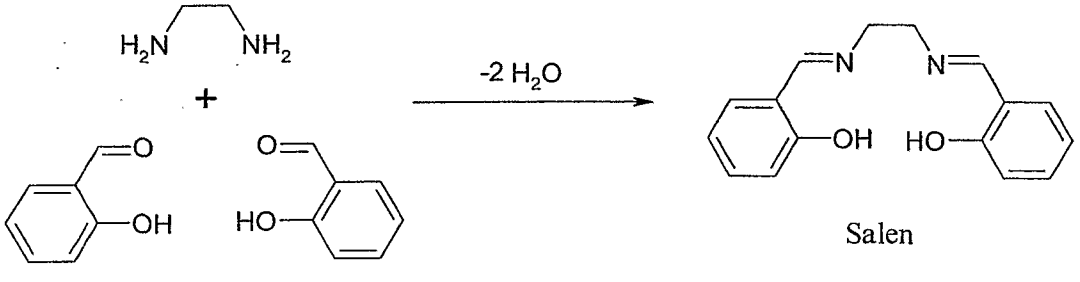
مقدمه ای برسالن ها

و کاربرد آن ها

۱-۱ مقدمه

لیگاندهای سالن ترکیباتی هستند که از کمپلکس آنها استفاده های کاتالیزوری به عمل می آید. این ترکیبات از تراکم میان یک اکی والان دی آمین و دو اکی والان سالیسیل آلدهید به دست می آیند.

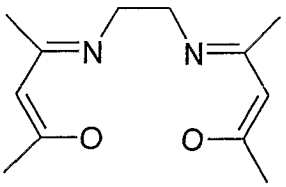
کمپلکس این نوع لیگاندها در سنتز مواد آلی گزینش پذیری بالایی در نوع محصولات از خود نشان می دهد و به همین علت کاربرد وسیعی در زمینه صنعتی و آزمایشگاهی دارند. ساده ترین لیگاند سالن غیر کایرال که از تراکم یک اکی والان اتیلن دی آمین و دو اکی والان سالیسیل آلدهید سنتز شده است، دو گروه ایمینی دارد. گروه عاملی ایمین عموما به عنوان باز شیف شناخته شده است.



شکل ۱-۱

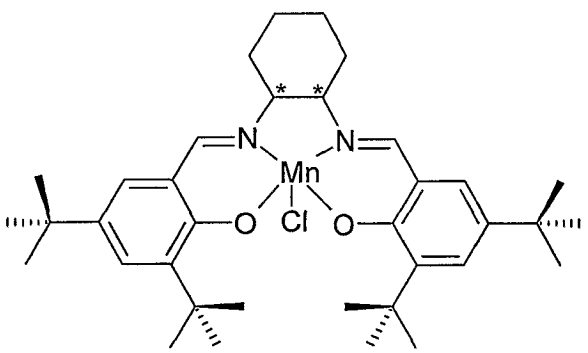
یکی از مهمترین لیگاندهای سنتزی به خصوص در زمینه کاتالیزورهای نا متقارن، بازهای شیف چهار دندانه می باشند.

در سال ۱۸۸۹ کمبس[1] اولین لیگاند سالن و کمپلکس فلز مس آن را تهیه کرد [۱].



بعد از آن مشتقات سالن و کمپلکسهای فلزی آنها سنتز شدند و ارزش شان به عنوان کاتالیزور شناخته شد [۲].

در اواخر قرن ۲۰، ژاکوبسن[2] و همکارانش، کمپلکس باز شیف منگنز(III) را سنتز کردند که کاتالیزور بسیار موثری در اپوکسیداسیون انانتیوگزین الفین ها به شمار می آید [۳]. (ترکیب ۱)



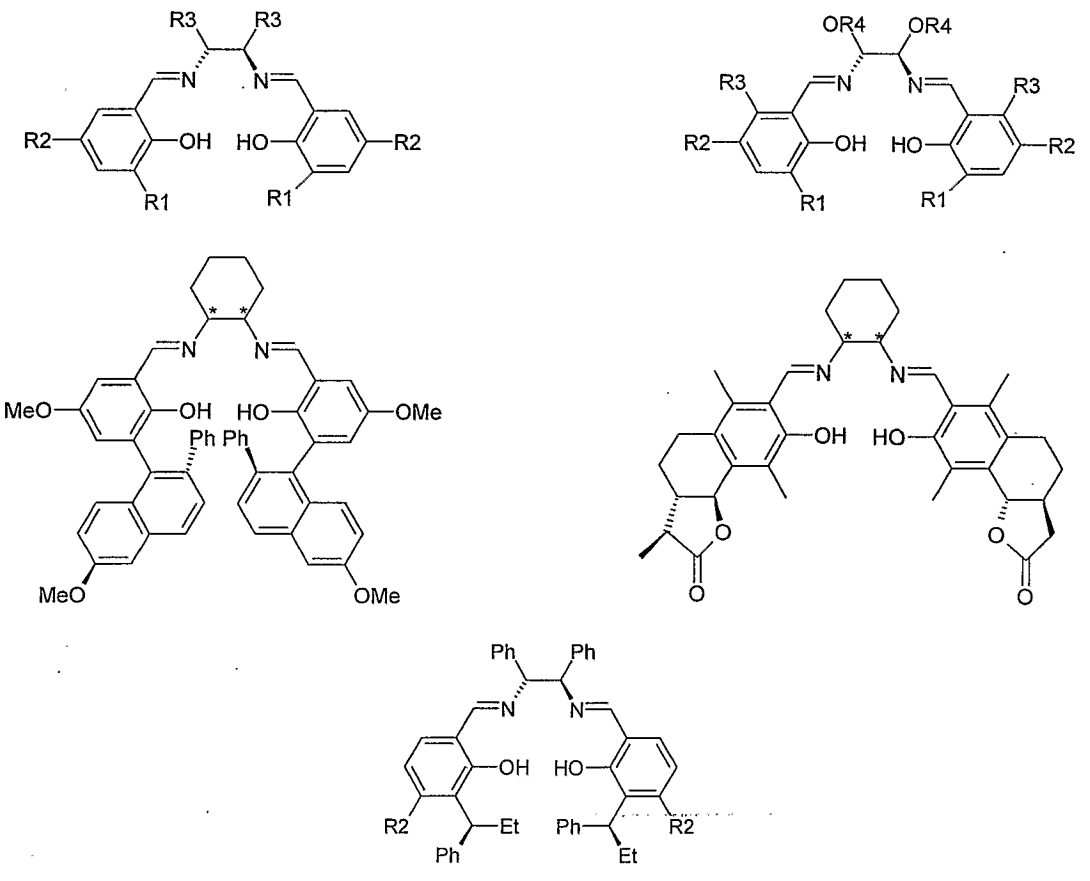
1

[1] Combes
[2] Jacobsen

۱-۲ سنتز لیگاندهای سالن

لیگاندهای سالن از واکنش دو اکی والان مشتقات سالیسیل آلدهید و یک اکی والان مشتقات دی آمین به دست می آیند که کمپلکس کردن آنها با فلزات مختلف سبب تشکیل کاتالیزورهایی خواهد شد که در بسیاری از واکنش ها باعث سرعت بخشیدن به آنها می شود.

در مسیر سنتز لیگاندهای سالن، آب تولید می شود که می توان از عواملی همچون $MgSO_4$ برای جذب آن استفاده کرد. هنگامی که حلال تولوئن یا بنزن است، تله دین استارک این عمل را انجام می دهد. شکل ۱-۲ تعدادی از لیگاندهای سالن سنتز شده را نشان می دهد که از سالیسیل آلدهید و دی آمین های مختلفی به دست آمده اند [۴، ۵، ۶].



شکل ۱-۲

خالص سازی لیگاندهای سالن توسط ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل چندان مناسب نیست، زیرا اغلب بازهای شیف بر روی سیلیکاژل تجزیه می شوند.

بهترین روش برای خالص سازی این ترکیبات، تبلور، استخراج و یا روش های دیگر خالص سازی می باشد.

لیگاند های باز شیف نسبت به لیگاندهای دیگر سنتز شده مانند پورفیرین ها راحت تر ساخته می شوند و با اغلب یون های فلزی کمپلکس می دهند. بسیاری از کمپلکس های باز شیف فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی در واکنش های متفاوت از خود نشان می دهند.

۱-۳ تهیه کمپلکس های فلزی سالن

در اثر واکنش بازهای شیف با ترکیبات فلزی معین، کمپلکس های فلزی بازهای شیف سنتز می شوند. پایداری بازهای شیف به محض کئوردینه شدن با یک یون فلزی و تشکیل کمپلکس فلز- سالن به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد و این کمپلکس ها می توانند در حلال های مرطوب و یا حتی در محیط های آبی بدون اینکه دستخوش هیدرلیز شوند، به کار روند.

چندین روش برای تهیه کمپلکس های فلزی سالن وجود دارد. در ادامه پنج روش برای فلز دار کردن بازهای شیف آورده شده است.