



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش معدنی

کاربرد نمک روتنیم کلراید در سنتز ترکیبات آلی در فاز همگن
و ناهمگن

از:

زینب امیدی

استاد راهنما:

دکتر خلیل طباطباییان

استاد مشاور:

دکتر منوچهر مامقانی

دی ۱۳۹۱

حمد و سپاس خدای را، آن نخستین بی‌پیشین را و آن آخرین بی‌پسین را، خداوندی را که دیده بینایان از دیدارش قاصر آید و اندیشه واصفان از نعت او فرو ماند. آفریدگان را به قدرت خود ابداع کرد و به مقتضای مشیت خویش جامه هستی پوشید و به همان راه که ارادت او بود روان داشت و رهسپار طریق محبت خویش گردانید.

از استاد فرزانه جناب آقای دکتر طباطباییان بخاطر تمام لحظاتی که در محضر ایشان آموختم، سپاسگزارم. از استاد گرامی جناب آقای دکتر مامقانی که در طول اجرای این پروژه از مشاوره و راهنمایی‌های بی‌دریغشان بهره بردم، سپاسگزارم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر فلاح شجاعی و جناب آقای دکتر خورشیدی که علاوه بر راهنمایی‌های ارزنده در طول مدت تحصیل، زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند، کمال تشکر را دارم.

- از نماینده تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر خلیلی سپاسگزارم.

با سپاس فراوان از:

تمام اساتید گروه شیمی دانشگاه گیلان

کارشناسان محترم گروه شیمی، خانم‌ها: قدس خواه، پور کریم و هادیان

تمام دوستان عزیزی که لحظاتی به یاد ماندنی برایم رقم زدند و در طول پروژه، یاری‌دهنده و حامی ارزنده‌ای برایم بوده‌اند:

خانم‌ها: حیدری، حجازی، سیمایی، مدیر پناه، هدایتی، قیومی، خوشگذران

آقایان: داداشی، لقمانی، تکبیری

با نهایت احترام ثمره تلاشم را تقدیم می کنم به پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خود گذشتگی

به پاس گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

و با سپاس فراوان از:

خواهران عزیزم

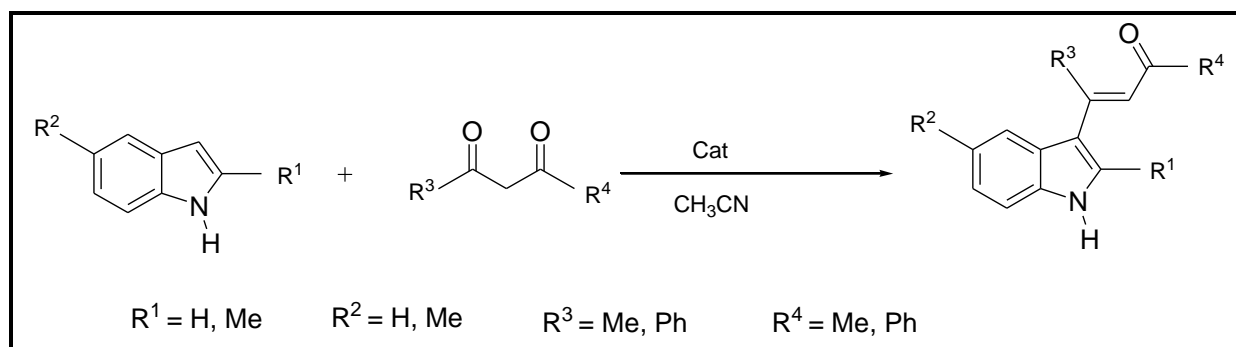
که وجودشان گرمابخش زندگیم

و حضورشان تکیه گاه امن بودن من است.

کاربرد نمک روتنیم کلراید در سنتز ترکیبات آلی در فاز همگن و ناهمگن

زینب امیدی

در این تحقیق سنتز مشتقات (1-H-3-ایندولیل)-آلکون از طریق واکنش دو جزئی ایندولها و ترکیبات خطی و حلقوی ۳،۱-دی کربونیل در حضور کاتالیزور همگن روتنیم (III) کلراید آبدار در دمای محیط و کاتالیزور ناهمگن روتنیم قرار گرفته شده بر بستر مونت موریلونیت در شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت و همچنین مقایسه‌ای بین عملکرد این دو سیستم کاتالیزوری انجام شد (شمای ۱).



(شمای ۱)

این مطالعه نشان می‌دهد که در سنتز مشتقات (1-H-3-ایندولیل)-آلکون، سیستم کاتالیزوری همگن فلز روتنیم نسبت به سیستم ناهمگن آن از کارایی بالاتری برخوردار است.

کلید واژه: روتنیم کلراید آبدار، ایندول، ترکیبات ۳،۱-دی کربونیل کربن، روتنیم قرار گرفته شده بر بستر مونت موریلونیت

عنوان.....صفحه

چکیده فارسیذ

چکیده انگلیسیر

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه ۲

۲-۱- خواص روتنیم ۲

۳-۱- کاتالیزورهای همگن و ناهمگن ۳

۴-۱- ایندول ۴

۵-۱- سنتز ایندول و مشتقات آن در حضور کاتالیزور روتنیم ۴

۵-۱-۱- سنتز ایندول با استفاده از ترکیبات روتنیم ۵

۵-۱-۲- اتیل دار کردن ایندول ۵

۵-۱-۳- افزایش مایکل ایندول ها به انونهای متقارن ۶

۵-۱-۴- واکنش جهت گزین باز شدن حلقه اپوکسیدها در حضور ایندول ۶

۵-۱-۵- سنتز بیس (ایندولیل) متان ها ۷

۵-۱-۵-۱- واکنش ایندول ها با آلدهید در حضور نمک روتنیم (III) کلراید آبدار ۷

۵-۱-۵-۲- تراکم دوتایی ایندول ها و دی آلدهیدها در حضور نمک روتنیم (III) کلراید آبدار ۷

۵-۱-۶- سنتز تریس (ایندولیل) متان ها ۸

۵-۱-۷- واکنش تراکم دوتایی ایندول ها و دی آلدهیدهای اترال ۸

۵-۱-۸- سنتز $6H$ -ایندول [۲و۳-کینولین b] در حضور کاتالیزور تثبیت شده بر روی زئولیت (Y) ۹

۵-۱-۹- آلکیل دار کردن ایندول ها با اپوکسیدها در حضور روتنیم تعویض شده با زئولیت (Ru-Y) FAU ۱۰

۵-۱-۱۰- سنتز اکسیندول ها با استفاده از کاتالیزور هتروژن روتنیم تعویض شده با زئولیت (Ru-Y) FAU ۱۰

۶-۱- مونت موریلونیت ۱۱

عنوان.....صفحه

۱-۶-۱- مونت موریلونیت K-10..... ۱۳

۱-۶-۲- روتنیم نشسته شده بر روی بستر مونت موریلونیت و K-10..... ۱۴

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۲- هدف از تحقیق..... ۱۶

۲-۲- سنتز ترکیبات ایندول استخلاف شده بر روی کربن موقعیت ۳..... ۱۶

۳-۲- سنتز ترکیبات (۳-ایندولیل)-آلکون..... ۱۶

۴-۲- مکانیزم واکنش ایندول ها با ۳،۱- دی کربونیل ها..... ۲۰

۵-۲- سنتز ۴- (۲- متیل-۱-H-۳-ایندولیل)-۳-پتن-۲-اون..... ۲۲

۶-۲- سنتز ۴- (۵- متیل-۱-H-۳-ایندولیل)-۳-پتن-۲-اون..... ۲۳

۷-۲- سنتز ۳- (۳- متیل-۱-H-۳-ایندولیل)-۲- سیکلوهگزن-۱-اون..... ۲۵

۸-۲- سنتز ۴- (۲- H-۱-۳-ایندولیل)-۳-پتن-۲-اون در حضور کاتالیزور ناهمگن روتنیم..... ۲۹

۹-۲- شرایط بهینه استفاده از کاتالیزور روتنیم قرار داده روی بستر مونت موریلونیت K-10..... ۳۰

۱۰-۲- شناسایی ترکیب ۴- (۲- متیل-۱-H-۳-ایندولیل)-۳-پتن-۲-اون سنتز شده در حضور کاتالیزور ناهمگن روتنیم..... ۳۱

۱۱-۲- مقایسه روش سنتز در حضور کاتالیزور همگن و ناهمگن..... ۳۲

۱۲-۲- نتیجه گیری..... ۳۳

۱۳-۲- پیشنهاد برای آینده..... ۳۴

فصل سوم: کارهای تجربی

۱-۳- تکنیک های عمومی..... ۳۶

۲-۳- روش کلی برای سنتز مشتقات ۳- ایندولیل آلکون..... ۳۷

۳-۲-۱- سنتز ۴- (۲- متیل-۱-H-۳-ایندولیل)-۳-پتن-۲-اون..... ۳۷

۳-۲-۲- سنتز ۴- (۱-H-۳-ایندولیل)-۳-پتن-۲-اون..... ۳۸

عنوان..... صفحه

۳-۲-۳- ستنز ۴- (۵- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون..... ۳۹۳-۲-۴- ستنز ۳- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۱ و ۳- دی فنیل- ۲- پتن - ۱- اون..... ۳۹۳-۲-۵- ستنز ۳- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۲- سیکلو هگزن- ۱- اون..... ۴۰۳-۲-۶- ستنز (H_1 -۳- ایندولیل)- ۵، ۵- دی متیل سیکلو هگزن- ۲- اون..... ۴۱

۳-۳- کاتالیزور ناهمگن..... ۴۱

۳-۳-۱- تهیه ی کاتالیزور روتیم تثبیت شده بر روی بستر مونت موریلونیت K-10..... ۴۱

۳-۴- روش ستنز ۴- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون در حضور کاتالیزور ناهمگن روتیم..... ۴۲

فصل چهارم: طیف ها

طیف IR ترکیب ۴- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون..... ۴۴طیف IR ترکیب ۴- (H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون..... ۴۵طیف IR ترکیب ۴- (۵- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون..... ۴۶طیف IR ترکیب ۳- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۱ و ۳- دی فنیل- ۲- پتن - ۱- اون..... ۴۷طیف IR ترکیب ۳- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۲- سیکلو هگزن- ۱- اون..... ۴۸طیف IR ترکیب (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۵ و ۵- دی متیل- ۲- سیکلو هگزن- ۱- اون..... ۴۹طیف IR ترکیب ۴،۴- بیس (H_1 -۳- ایندولیل)- پتن- ۲- اون..... ۵۰طیف 1H NMR ترکیب ۴- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون در حلال $CDCl_3$ ۵۱طیف گسترده 1H NMR ترکیب ۴- (۲- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون در حلال $CDCl_3$ ۵۲طیف 1H NMR ترکیب ۴- (۵- متیل- H_1 -۳- ایندولیل)- ۳- پتن - ۲- اون در حلال $CDCl_3$ ۵۵

عنوان.....	صفحه.....
طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴- (۵- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۳- پنتن - ۲- اون در حلال CDCl_3	۵۵.....
طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴- (۵- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۳- پنتن - ۲- اون در حلال CDCl_3	۵۶.....
طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳- (۲- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۲- سیکلوهگزن - ۱- اون در حلال CDCl_3	۵۸.....
طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳- (۲- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۲- سیکلوهگزن - ۱- اون در حلال CDCl_3	۵۹.....
طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴- (۲- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۳- پنتن - ۲- اون در حضور کاتالیزور ناهمگن در حلال CDCl_3	۶۲.....
طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴- (۲- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۳- پنتن - ۲- اون در حضور کاتالیزور ناهمگن در حلال CDCl_3	۶۳.....
طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۳- (۲- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۲- سیکلوهگزن - ۱- اون در حلال CDCl_3	۶۵.....
طیف گسترده $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۳- (۲- متیل - H^1 -۳- ایندولیل)- ۲- سیکلوهگزن - ۱- اون در حلال CDCl_3	۶۶.....
مراجع.....	۶۷.....
ضمائم.....	۷۱.....

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری

جدول ۱-۲- ساختار اجزای سازنده مونت موریلونیت..... ۱۱

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

جدول ۱-۲- تاثیر حلال بر روی واکنش بین ۲- متیل ایندول و استیل استون در حضور کاتالیزور همگن روتنیم..... ۱۸

جدول ۲-۲- تاثیر دما بر روی واکنش بین ۲- متیل ایندول و استیل استون در حضور کاتالیزور همگن روتنیم..... ۱۹

جدول ۳-۲- تاثیر کاتالیزور در واکنش بین ۲- متیل ایندول و استیل استون در حضور کاتالیزور روتنیم..... ۱۹

جدول ۴-۲- (۳- ایندولیل) آلکون های سنتز شده..... ۲۸

جدول ۵-۲- تاثیر مقدار کاتالیزور ناهمگن در واکنش ۲- متیل ایندول و استیل استون..... ۳۰

جدول ۶-۲- اطلاعات مربوط به تعداد دفعات استفاده مجدد از کاتالیزور Ru-K10..... ۳۱

عنوان..... صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری

- شمای ۱-۱- واکنش سنتز ایندول..... ۵
- شمای ۲-۱- واکنش اتیل دار کردن ایندول..... ۵
- شمای ۳-۱- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اتیل دار کردن ایندول در حضور کاتالیزور روتنیم..... ۵
- شمای ۴-۱- واکنش افزایش مایکل ایندولها به انونهای متقارن..... ۶
- شمای ۵-۱- واکنش باز شدن حلقه ی اپوکسید و سنتز مشتق ۳- ایندول در حضور روتنیم..... ۶
- شمای ۶-۱- واکنش ایندول و آلدهید جهت سنتز بیس ایندول در حضور کاتالیزر نمک روتنیم..... ۷
- شمای ۷-۱- واکنش ایندول و دی آلدهید جهت سنتز بیس ایندول در حضور کاتالیزر نمک روتنیم..... ۸
- شمای ۸-۱- سنتز تریس ایندولیل متان در حضور کاتالیزور روتنیم..... ۸
- شمای ۹-۱- واکنش تراکم دوتایی ایندول ها و دی آلدهید های اترال..... ۹
- شمای ۱۰-۱- سنتز $6H$ - ایندول [۲و ۳- کینولین b] در حضور روتنیم ساپورت شده بر روی زئولیت (Y)..... ۹
- شمای ۱۱-۱- باز شدن اپوکسید در حضور روتنیم تعویض یافته با زئولیت..... ۱۰
- شمای ۱۲-۱- سنتز اکسیندول در حضور کاتالیزور ناهمگن روتنیم..... ۱۰
- شمای ۱۳-۱- ساختار یک لایه ی باردار مونت موریلونیت..... ۱۲
- شمای ۱۴-۱- ساختار کلی مونت موریلونیت..... ۱۳

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- شمای ۱-۲- مشتقات (۳- ایندولیل)-آلکون ها..... ۱۷
- شمای ۲-۲- واکنش مدل، سنتز ترکیب ۴- ($H1$ -۳- ایندولیل)-۳- پتنن -۲- اون..... ۱۷
- شمای ۳-۲- رزونانس ایندول، موقعیت کربن ۲ غنی از الکترون..... ۲۰

عنوان.....صفحه

شمای ۲-۴- رزونانس ایندول، موقعیت کربن ۳ غنی از الکترون..... ۲۰

شمای ۲-۵- تعادل توتومری بین دو فرم کتو و انول ترکیبات ۳،۱- دی کربونیل..... ۲۱

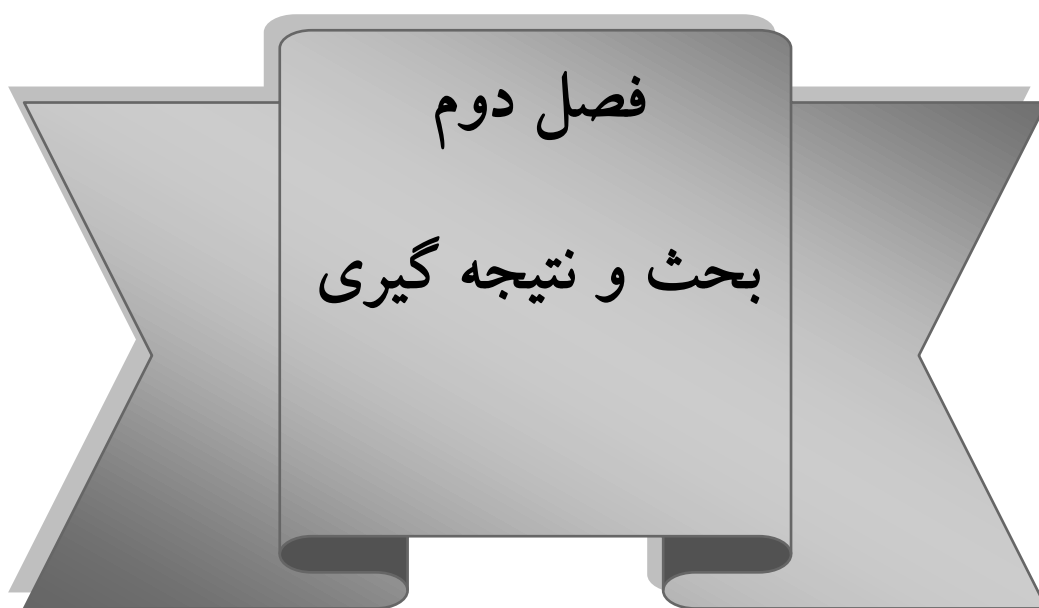
شمای ۲-۶- مکانیزم پیشنهادی واکنش بین ایندول و استیل استون در حضور کاتالیزور همگن روتنیم کلراید..... ۲۱

شمای ۲-۷- واکنش ۵- متیل ایندول و استیل استون..... ۲۴

شمای ۲-۸- واکنش ۲- متیل ایندول و سیکلوهگزامید اون..... ۲۵

شمای ۲-۹- سنتز ترکیب ۴- (۲- متیل ۳- ایندولیل) ۳- پتن ۲- اون در حضور کاتالیزور ناهمگن روتنیم..... ۳۲





فصل دوم

بحث و نتیجه گیری



فصل چهارم

طیف ها





۱-۱- مقدمه:

واکنش‌های کاتالیزشده‌ی فلزی و تنوع روش‌های سنتزی گزارش شده با کمپلکس‌های فلزات واسطه گروه هشت در مقادیر کاتالیزوری در توسعه‌ی اخیر سنتزهای شیمی آلی بسیار چشمگیر می‌باشند. فلزات گروه هشت عناصر واسطه دارای اوربیتال d یا f نیمه پر هستند. داشتن اوربیتال‌های s، p و d در لایه‌ی ظرفیت، فلز واسطه را قادر می‌سازد تا پیوندهای سیگما و پی با دیگر اجزا یا لیگاندها تشکیل دهد و همین امر یکی از عوامل مهم در برخورداری خاصیت کاتالیزوری این ترکیبات می‌باشد [۱].

۱-۲- خواص روتنیم:

روتنیم^۱ یکی از فلزات واسطه جدول تناوبی است که در پایین آهن و در بالای اسمیم قرار گرفته است. دارای عدد اتمی ۴۴، وزن اتمی $101.07 \text{ g.mol}^{-1}$ می‌باشد [۲]. این فلز در سال ۱۸۴۴ توسط کارل کارلوویچ کلاوس^۲ شیمیدان روسی کشف شد [۳].

میان تمام عناصر جدول تناوبی، روتنیم بیشترین حالات عدد اکسایش را دارد (از ظرفیت ۲- در ترکیب Ru(CO)_4^{2-} تا ۸ ظرفیتی در ترکیب RuO_4) و نیز در هر ساختار الکترونی حالت‌های کئوردیناسیونی مختلفی دارد بر خلاف فلز پالادیم که حالت‌های اکسایشی محدود و ساختار مربعی مسطح ساده دارد. برای مثال در حالت‌های اکسایشی پایتتر ۰، ۲ و ۳ معمولاً کمپلکس‌های روتنیم به ترتیب ساختارهای دوهرمی مثلثی و هشت وجهی را ترجیح می‌دهند. در نتیجه تنوع کمپلکس‌های روتنیم، عامل مهمی برای کاربرد گسترده این فلز در واکنش‌های کاتالیزوری و روش‌های سنتزی جدید می‌باشد. روتنیم در مقایسه با دیگر فلزات واسطه گروه هشتم مانند رودیم نسبتاً ارزاتر می‌باشد [۱]. ترکیبات روتنیم در حالت اکسایش ۳+ و ۴+ پایدارترین حالت را دارا می‌باشند [۴].

برخی ترکیبات روتنیم بر اساس نوع لیگاند و حالت اکسایش آن در صنعت دارویی بعنوان آنتی بیوتیک‌ها، ضد سرطان، ضد بیماری‌های انگلی مانند مالاریا، داروهای متوقف کننده‌ی بیماری‌های وراثتی نقش داشته و در درمان تومورهای مقاوم نیز استفاده می‌شوند. ویژگی‌هایی که باعث می‌شود روتنیم در طراحی دارو نقش مهمی داشته باشد عبارتند از: سرعت تبادل لیگاند، محدوده‌ی حالت‌های اکسایش در دسترس، توانایی روتنیم در شباهت داشتن آن به آهن در متصل شدن به مولکول‌های مهم بیولوژیکی [۵].

¹ Ruthenium

² Karl Karlovich Klaus

در طول چند سال اخیر کمپلکس‌های روتنیم بعنوان سیستم‌های کاتالیزوری کارآمد در بسیاری از سنتزهای آلی به کار رفته اند که این امر به دلایلی از قبیل توانایی زیاد در انتقال الکترون، پتانسیل‌های ردوکس پایین، قابلیت بالای کثوردینه شدن به هترواتم‌ها، خاصیت اسید لوئیس، واکنش‌پذیری منحصر به فرد گونه‌های فلزی و تشکیل حدواسط‌هایی مانند اکسو-فلزات، متالاسیکل‌ها^۱ و کمپلکس‌های کاربن فلزی^۲ می‌باشد. تاثیر شگفت‌انگیز شیمی روتنیم در سال‌های اخیر بر روی سنتزهای آلی اهمیت این فلز را در سطح فلز پالادیم و حتی فراتر از آن نشانده است. بعلاوه بسیاری از واکنش‌های کاتالیز شده بوسیله ی روتنیم در سطوح صنعتی به کار برده می‌شود [۱]. روتنیم در حالت اکسایش^۳ بهترین خاصیت کاتالیزوری را دارد [۶].

کمپلکس‌های روتنیم می‌توانند در انواع واکنش‌های آلی نقش کاتالیزور را ایفا کنند، از این میان می‌توان اکسیداسیون ترکیبات آروماتیک و هتروآروماتیک [۷]، افزایش هسته دوستی به اپوکسیدها [۸]، افزایش مایکل^۳ ایندول‌ها به هورمون‌های استروئیدی [۹] و افزایش مایکل ایندول‌ها به انون‌های متقارن [۱۰] را ذکر کرد.

۱-۳- کاتالیزورهای همگن و ناهمگن :

کاتالیزور ماده ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد بدون آنکه خود در واکنش مصرف شود. ریشه ی لغوی کاتالیزور از دو صفت کاتا و لیزور تشکیل شده است. در زبان یونانی "کاتا" به معنای پایین‌افتادن و "لیزور" به معنی قطعه قطعه‌کردن، می‌باشد. در برخی زبان‌ها کاتالیزور را به معنی گرد هم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده اند. کاتالیزورها به دو صورت همگن^۴ و ناهمگن^۵ استفاده می‌شوند.

در کاتالیزور همگن، ماده ای که بعنوان کاتالیزور کار می‌کند با مواد واکنش‌دهنده در یک فاز است. در کاتالیزور ناهمگن یا کاتالیزور سطحی، مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور در دوفاز مجزا کنار هم هستند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد [۱۱]. کاربرد کاتالیزورهای ناهمگن به علت ویژگی‌های زیست محیطی، اقتصادی و صنعتی آنها در ستر ترکیبات آلی اهمیت قابل توجهی یافته‌است [۱۲].

از خصوصیات مهم کاتالیزورهای ناهمگن قابلیت بازیافت و استفاده‌ی مجدد آنها می‌باشد، توسعه در روش‌های کارامدی که در آنها از کاتالیزورهای قابل بازیافت و قابل استفاده برای چندین بار استفاده می‌شود، یک هدف بسیار مهم و ارزشمند در شیمی آلی است [۱۳].

¹ Metallacycle

² Metal carbene complexes

³ Mikhael addition

⁴ Homogeneous

⁵ Heterogeneous