

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۱/۱۰۰۹۵۴
۸۷/۱۰/۲۳



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی

(گرایش آلی)

عنوان:

سنتز سایکلو فانهای جدید توسط واکنش واکر:

ارائه روشی نوین در این واکنش

اساتید راهنما:

دکتر حسین رضا دارابی

دکتر خسرو جدیدی

نگارش:

نادر سخایی

خرداد ۸۷

۱۰۷۸۲۷

کتابخانه اطلاعات مرکز علمی پژوهشی
تهران

۱۳۸۷ - ۱۱ - ۱۰



دانشگاه شهید بهشتی

بسمه تعالی

تاریخ
شماره
پیری ست

« صور جلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

توران ۱۳۹۳/۰۳/۱۹

تلفن: ۴۹۹۰۴

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۲۰۰/۱۵۷۰/ت/د مورخ ۸۷/۲/۳۱ جلسه هیأت داوران ارزیابی پایان نامه نادر سخائی به شماره شناسنامه ۱۷۷۲ صادره از بیرجند متولد ۱۳۶۲ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی - شیمی آلی
با عنوان :

سنتز سایکلو فانهای جدید توسط واکنش واکر: ارائه روشی نوین در این واکنش

به راهنمایی:

دکتر خسرو جدیدی - دکتر حسین رضا دارابی

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۳۸۷/۳/۴ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با نمره ۱۸/۵ و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما: آقای دکتر خسرو جدیدی

۲- استاد راهنما: آقای دکتر حسین رضا دارابی

۳- استادمشاور:

۴- استاد داور: آقای دکتر یعقوب صرافی

۵- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر سید مرتضی مهر داد

❖ استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین رضا دارابی که امر سرپرستی این پیمان نامه را بر عهده داشتند و همواره مرا از حیات باو کمک های ارزشمندشان بهره مند ساختند. راهبانی های خالصانه شان چراغ راهم بود و حضور کرامت قدرشان سستیها را بر من آسان می کرد.

❖ استاد مشاورم جناب آقای دکتر خسرو جدیدی که از پیچ کلی فروگذار نکردند و همواره اینجانب را از تجربیاتشان بهره مند ساختند.

❖ استادیار جناب آقای دکتر سید مرتضی مراد و جناب آقای دکتر یعقوب صرایی که زحمات داوری این پروژه را متقبل شدند.

❖ خانواده عزیزم که وجود پر مهرشان مایه دلگرمی ام برای ادامه راه بود. امیدوارم روزی بتوانم قطره ای از دیای بیکران محبتشان را جبران کنم.

❖ جناب آقای مهندس یداله بالاور و مهندس کیومرث آقا پور که همواره همکاری های خالصانه و موثرشان در طول این دوره شامل حالم بوده است و تمامی

دوستان و همکاریانی که در این مدت افتخار آشنایی شان را داشته ام به ویژه جناب آقایان مهندس سید مجتبی میر حسینی مقدم، سرکار خانم عظیم زاده و سرکار

خانم فاطمه طوری و خانم باو آقاییان ماشی، تعالی

❖ و در پیمان از تمامی مسئولین محترم کتابخانه، سایت، دستگاه ها و تمامی دوستانی که در پیشرفت این پروژه سهیم بوده اند سپاسگزارم.

نادر سجایی

فهرست مطالب

چکیده

فصل اول: اکسایش واکر

- مقدمه : ۱
- ۱-۱- اکسایش با فلزات حد واسطه : ۲
- ۱-۱-۱- واکنشگرهای اکسنده و چرخه کاتالیزوری : ۲
- ۲-۱- فلز پالادیم و واکنش های آن : ۳
- ۱-۲-۱- تاریخچه پالادیم : ۳
- ۲-۲-۱- گذری اجمالی بر واکنش های پالادیم : ۴
- ۱-۲-۲-۱- واکنش های افزایش اکسایشی و حذف کاهشی : ۴
- ۲-۲-۲-۱- واکنش حذف بتا هیدرید : ۵
- ۳-۲-۲-۱- نوآرایی سیگماتروپیک : ۶
- ۴-۲-۲-۱- واکنش های جایگیری در باندهای سیگما : ۷
- ۵-۲-۲-۱- واکنش های ترانس متالاسیون و داخل شدن منوکسید کربن : ۸
- ۶-۲-۲-۱- واکنش هک : ۱۰

- ۱-۲-۲-۷- تبدیل حالات کمپلکس [I پای و N سیگما به یکدیگر: ۱۰
- ۱-۳- اثرات سیمفوریا: ۱۳
- ۱-۴- جنبه‌های صنعتی و مولکول‌های هدف: ۱۵
- ۱-۵- لیگاندهای کلیدی در پیشبرد واکنش: ۱۶
- ۱-۶- واکنش واکر در قیاس با سایر روش‌ها: ۱۸
- ۱-۶-۱- طرح مسئله سنتزی اصلی: ۱۸
- ۱-۶-۲- آبدار کردن آلکین‌ها با نمک‌های جیوه: ۲۰
- ۱-۶-۳- اکسایش بوران دی متیل استرها: ۲۱
- ۱-۶-۴- اکسایش توسط نمک‌های رودیم: ۲۲
- ۱-۶-۵- اکسایش توسط فلز و نادیم: ۲۳
- ۱-۶-۶- دیگر واکنشگرهای شامل فلز پالادیم: ۲۴
- ۱-۶-۶-۱- استفاده از حلال DMSO ۲۴
- ۱-۶-۶-۲- استفاده از حلال پیریدین: ۲۵
- ۱-۶-۶-۳- استفاده از حلال مایع یونی: ۲۶
- ۱-۶-۶-۴- استفاده از یون فریک در محیط آبی: ۲۷
- ۱-۶-۶-۵- کسایش با منبع تغذیه الکتروود آند: ۲۷

فصل دوم: استیلبنوفان‌ها

- ۳۰ مقدمه:
- ۳۱ ۱-۲-۱- روش های تهیه:
- ۳۱ ۱-۱-۲- استفاده از روش کوپل مک موری جهت بستن حلقه:
- ۳۲ ۲-۱-۲- مکانیزم کوپل مک موری:
- ۳۴ ۲-۱-۳- دیگر روش های کوپل ترکیبات
- ۳۶ ۲-۲- خواص استیلبنوفان ها به عنوان لیگاند:
- ۳۸ ۲-۴- واکنش های استیلبنوفان‌ها:
- ۳۸ ۲-۴-۱- ایزومری سیس و ترانس:
- ۳۹ ۲-۴-۲- واکنش اکسایش واکر:
- ۴۰ ۲-۳- اهمیت صنعتی:
- ۴۰ ۲-۳-۱- خواص و طیف وسیع کاربردها:
- ۴۱ ۲-۳-۲- خازن های نانو ساختار:

فصل سوم : بخش تجربی

Graphical Abstract

- ۴۶ ۱-۳-فلز پالادیم:
- ۴۸ ۲-۳-سنتز و جداسازی استیلبنوفان‌ها:
- ۴۸ ۱-۲-۳-سنتز دی آلدئیدها
- ۵۱ ۲-۲-۳-کوپل مک موری:
- ۵۱ ۱-۲-۲-۳-دستور کار:
- ۵۵ ۲-۲-۲-۳-سیستم‌های استفاده شده برای کوپل مک موری:
- ۵۶ ۳-۲-۲-۳-خشک کردن **THF**:
- ۵۸ ۳-۲-۳-جداسازی استیلبنوفان‌ها:
- ۵۹ ۱-۳-۲-۳-جداسازی لکه های استیلبنوفان ۲ کرینه:
- ۶۰ ۲-۳-۲-۳-جداسازی استیلبنوفان ۳ کرینه:
- ۶۳ ۳-۳-۲-۳-جداسازی استیلبنوفان ۴ کرینه:

- ۶۵ ۳-۲-۴-جداسازی استیلبنوفان ۵ کربنه :
- ۶۶ ۳-۳-اکسایش واکر:
- ۶۷ ۳-۳-۱-شرایط بهینه :
- ۶۷ ۳-۳-۲-اثر عوامل مختلف:
- ۶۷ ۳-۳-۱-۱-اثر حلال:
- ۷۰ ۳-۳-۲-اثر تعداد اکی والان مصرفی پالادیم کلرید:
- ۷۱ ۳-۳-۲-۳-اثر تعداد اکی والان آب مصرفی:
- ۷۲ ۳-۳-۲-۴-اثر PH :
- ۷۳ ۳-۳-۲-۵-اثر دما:
- ۷۴ ۳-۳-۲-۶-اثر جو گازی :
- ۷۵ ۳-۳-۳-دستور کار:
- ۷۸ ۳-۳-۴-سرعت و تاثیر اندازه حفره ها :
- ۷۸ ۳-۳-۵-بحث و نتیجه گیری :

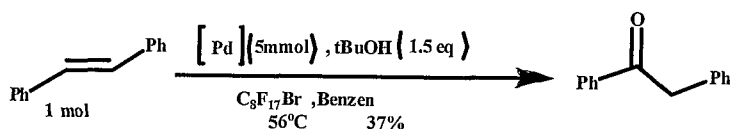
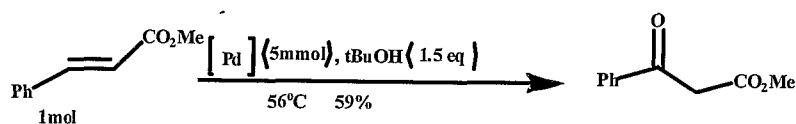
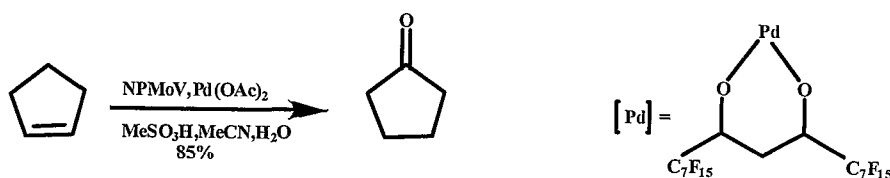
مراجع:

طیف‌ها:

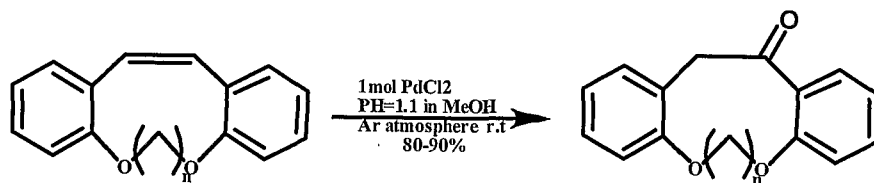
Abstract

چکیده:

واکنش اکسیداسیون واکر معمولاً با آلکن‌های پایانی صورت می‌گیرد، اما تعدادی گزارش اندک هم در اکسیداسیون واکر آلکن‌های میانی در مقالات به چشم می‌خورد. نگاهی اجمالی به برخی از این روش‌ها آشکار خواهد ساخت که اغلب آن‌ها از واکنشگرها یا کاتالیست‌های گران قیمت مثل هتروپولی‌اسیدها استفاده نموده و بازده آن‌ها اکثراً پایین است. علاوه بر این واکنش اغلب شرایط مشکلی برای انجام داشته، و جزو واکنش‌های مهم سنتزی به حساب نمی‌آیند. تنها شاید روزنه‌ی امیدی برای انجام برخی اصلاحات به منظور افزایش کارایی باشند.



Reported procedures



Our procedure

با علم به اینکه استیلبنوفان‌ها میزبان‌های خوبی برای انواع مهمان‌ها از جمله کاتیون‌های فلزی به شمار می‌آیند، سعی کردیم ضمن سنتز این مولکول‌ها از شیمی این ترکیبات در واکنش واکر استفاده کنیم. استیلبنوفان‌ها نه تنها در واکنش واکر به خوبی شرکت می‌کنند بلکه میتوانند در روشن‌تر شدن مکانیسم این فرآیند نیز به ما کمک کنند. و این در حالی است که واکنش واکر انجام شده بسیار راحت سریع، و در دمای اتاق با واکنشگر ارزان قیمت پالادیم کلرید انجام می‌گیرد.



فصل اول :

اکسایش واکر

مقدمه :

در فصل اول این رساله به معرفی فلز پالادیم، واکنش واکر و معرف‌هایی می‌پردازیم که قادر به انجام تبدیل هم‌ارز تبدیل واکر می‌باشند.

ابتدا نظری اجمالی به اکسایش با فلزات واسطه خواهیم پرداخت.

سپس با مقدمه‌ای راجع به پالادیم وارد بحث شده و نظری اجمالی به برخی از واکنش‌هایی که فلز

پالادیم در شیمی آلی انجام می‌دهد، خواهیم داشت تا به نقش بنیادی این فلز در شیمی آلی پی

ببریم.

در ادامه کمی به نقش سیمفوریا در نحوه اثر فلزات واسطه خواهیم پرداخت.

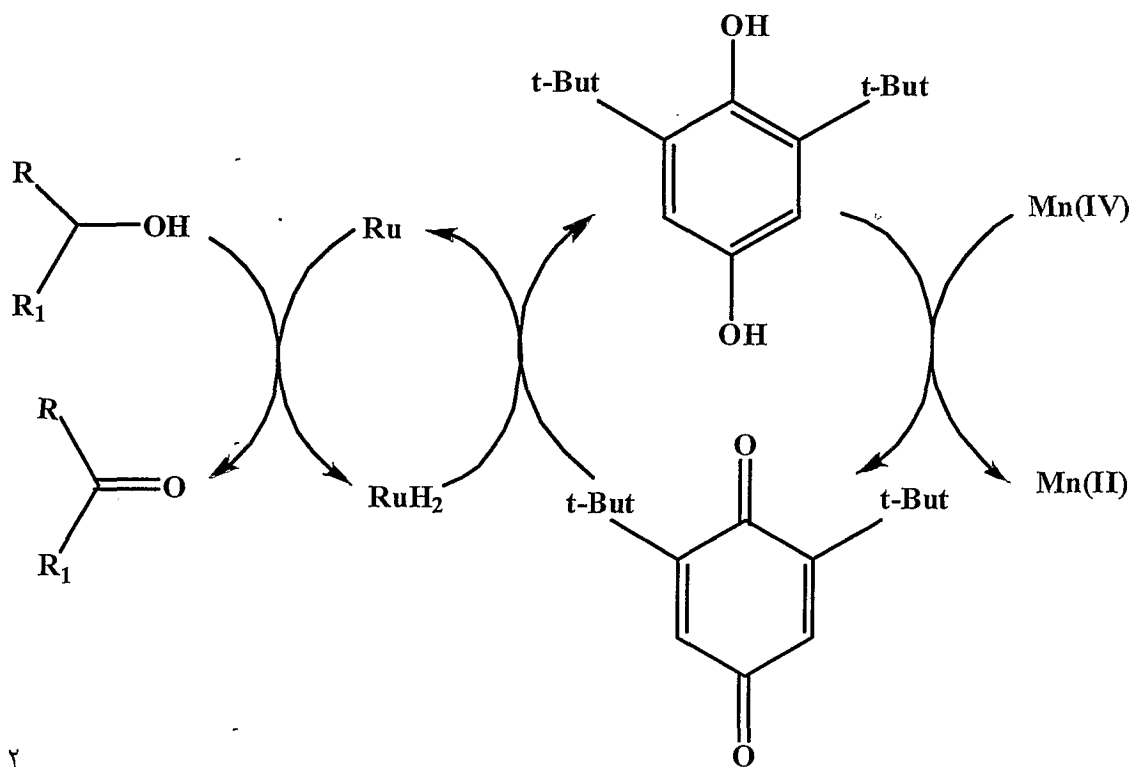
و نهایتاً سایر روش‌هایی که قادر به انجام تبدیل هم‌ارز با تبدیل واکر می‌باشند، در مقایسه با

واکنش واکر بررسی خواهیم کرد. تا مشخصاً به مزایای روش انجام گرفته در این رساله پی ببریم.

۱-۱-۱- اکسایش با فلزات حدواسط

۱-۱-۱- واکنش‌های اکسنده و چرخه کاتالیزوری

واکنش‌های اکسنده بسیاری در شیمی وجود دارند که گروه وسیعی از آن‌ها را گونه‌های حاوی فلزات واسطه تشکیل می‌دهند، در میان این اکسنده‌ها انواع ارزانتری مانند $KMnO_4$ و گونه‌های گرانتری مثل OsO_4 نیز وجود دارند که البته کارایی و گزینش پذیری بیشتری هم دارند. برای انواع گرانتر، راهکار چرخه کاتالستی یک طرفند جالب محسوب می‌شود [1] و به منظور اقتصادی‌تر کردن کاربرد آن‌هاست. مانند چرخه زیر که در آن فلز گران بهای Ru در یک سیکل کاتالیزوری عمل اکسایش الکل به کتون را انجام داده ولی منگنز به عنوان واکنشگر اکسید شونده مصرف می‌شود.



دومین ویژگی بارز در اکسایش با فلزات واسطه اثر سیمفوریا^۱ می باشد که به علت کمپلکس شدن لیگاندهای مختلف به این فلزات ایجاد می شود.

۱-۲- فلز پالادیم و واکنش های آن

۱-۲-۱- تاریخچه پالادیم

عناصر روتنیم ، رودیم ، پالادیم، اسمیم، ایریدیم و پلاتین در گروهی از فلزات واسطه معروف به گروه فلزات پلاتینی (PGM)^۲ قرار دارند.

فلز پالادیم در سال ۱۸۰۳ میلادی توسط *W.H. Wollaston* در سنگ معدن پلاتین در یکی از معادن آمریکای جنوبی کشف شد. فلزی به رنگ نقره ای که توانایی جذب گاز هیدروژن تا حدود ۹۰۰ برابر حجم خود را دارد.

نام پالادیم از نام سیارک پالاس^۳ اقتباس شده و این فلز با عدد جرمی ۱۰۶/۴ در خانه شماره ۴۶ جدول مندلیف قرار داشته و آرایش الکترونی لایه آخر آن d^8s^2 می باشد.

پایدارترین حالات اکسایش آن ۰ و ۲ و ۴ بوده و کمپلکس های پالادیم خاصیت الکتروفیلی داشته و اکسنده های مهمی به شمار می روند پالادیم با پذیرش منوکسید کربن و آلکن ها در کره کئوردیناسیون خود، شیمی جالبی را به نمایش می گذارد که گذری اجمالی بر آن خواهیم داشت.

^۱ - Symphoria

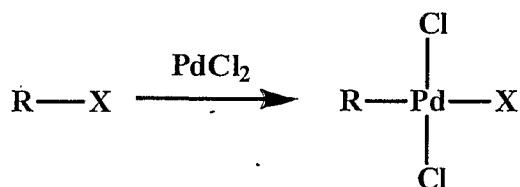
^۲ -Platinum Group Metals

^۳ -Pallas

۱-۲-۲- گذری اجمالی بر واکنش‌های پالادیم

۱-۲-۲-۱- واکنش‌های افزایش اکسایشی^۱ و حذف کاهشی^۲

این واکنش‌ها نه تنها در شیمی فلز پالادیم بلکه در شیمی کلیه عناصر واسطه نقشی بسیار کلیدی داشته و در واقع با این مراحل فلز واسطه می‌تواند لیگاندهای مختلف را در اطراف خود جای دهد تا به T.S های گوناگونی که در آن بر هم کنش بین دو لیگاند متصل منجر به واکنش می‌شود، برسد. در واقع این مراحل جزء مراحل آغازین و پایانی در غالب مکانیزم‌های عمل فلزات واسطه به شمار می‌آید.

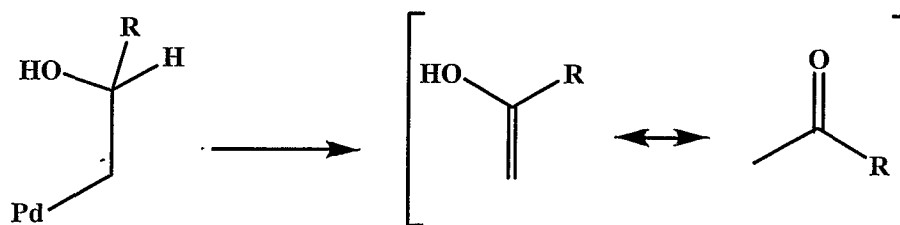


¹ - Oxidative addition

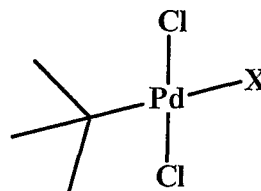
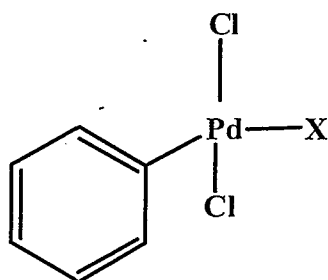
² - Reductive elimination

۱-۲-۲-۲-واکنش حذف بتا هیدرید^۱

واکنش حذف هیدروژن بتا تولید یک لیگاند آلکنی و یک پیوند M-H می کند. تشکیل این پیوند در غالب موارد نیروی محرکه این حذف به شمار می رود. البته آلکن تولیدشده نیز درجه غیر اشباعی فلز را تا حدی کم می کند که این کار با دهنده گی الکترون های پای π آلکن صورت می گیرد. البته در مواردی که آلکن خیلی ناپایدار باشد و یا هیدروژن β را نداشته باشیم، حذف بتا صورت نمی گیرد. این روش یکی از راه های مهار کمپلکس های سیگما آلکیل پالادیم می باشد.



مواردی که در آنها حذف β- هیدرید امکان پذیر نیست.

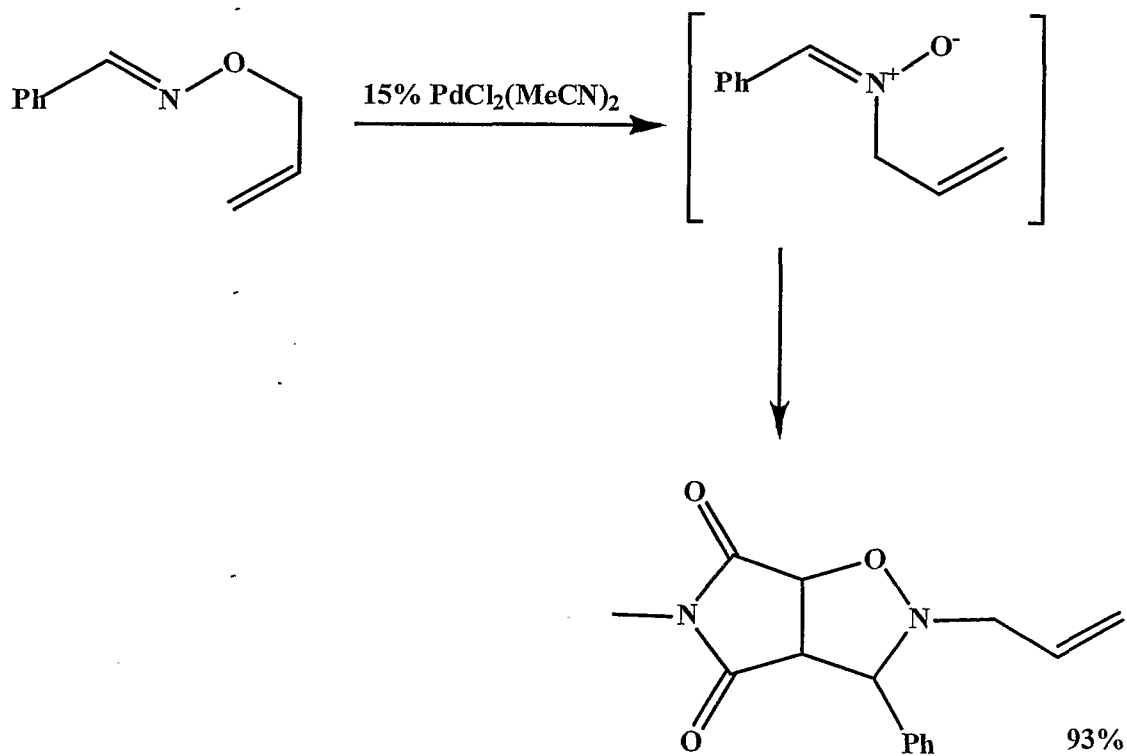


^۱ - β- Hydride elimination

۱-۲-۳-نوارایی سیگماتروپیک

نوارایی های سیگماتروپیک ضمن کمپلکس شدن مواد اولیه با پالادیم راحت تر صورت [2],[3],[4]

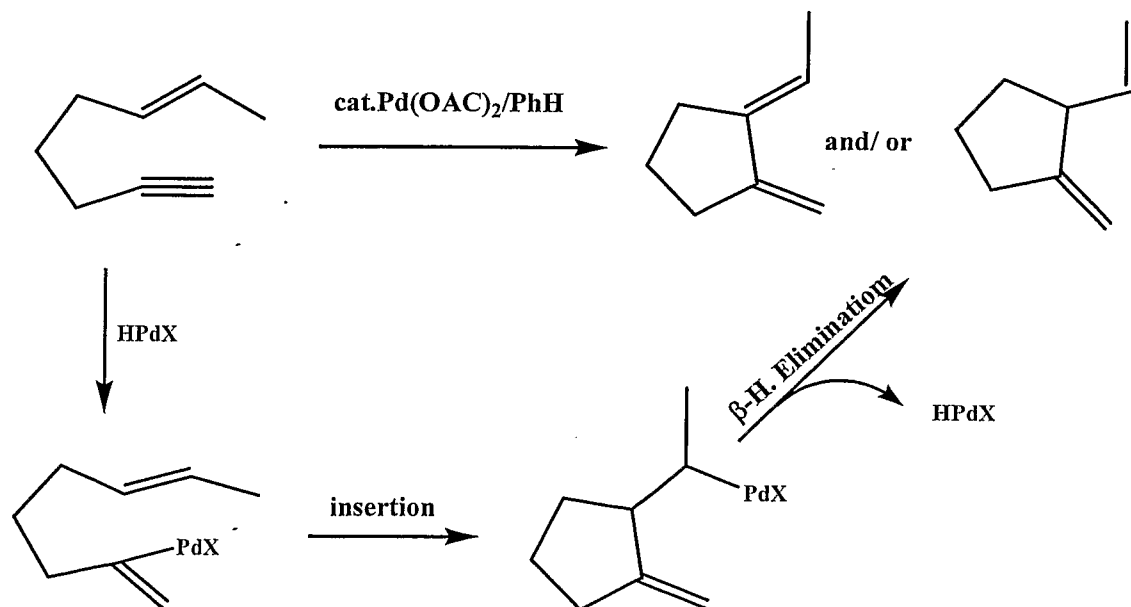
می گیرد و در پایان پالادیم دست نخورده باقی می ماند [5].



۱-۲-۲-۴-واکنش‌های جایگیری^۱ در باندهای سیگما

واکنش‌های جایگیری در شیمی Pd نقشی اساسی دارند [6]. این واکنش‌های نوعی حمله نوکلئوفیلی هیدرید روی آلکن محسوب می‌شود و برای آلکین‌ها سریعتر از آلکن‌ها می‌باشد و منجر به تشکیل کمپلکس‌های آلکیل پالادیم یا وینیل پالادیم و می‌شوند که اغلب حدواسط‌های ناپایدار اند که به عنوان T.S می‌توانند در پیشبرد اهداف سنتزی ما سودمند باشد [8],[7] و آلکین‌ها به سبب فعالیت بالاتر جایگیری را بهتر انجام می‌دهند.

مثال زیر فرایندی سنتزی را نشان می‌دهد که در آن از داخل شدن آلکین به پیوند پالادیم هیدروژن استفاده شده است.



^۱-Insertion

۱-۲-۲-۵- واکنش های ترانس متالاسیون^۱ و داخل شدن منوکسید کربن^۲

واکنش جایگیری کربن منوکسید یک روش عالی جهت معرفی گروه عاملی کربونیل به یک زنجیره آلکیلی است و جالب آنکه این مهم به وسیله شیمی ارزشمند پالادیم با ساده ترین ماده اولیه موجود یعنی گاز CO برای کربونیل دار کردن زنجیره های آلکیلی قابل انجام است [9].

عناصر مختلف در شیمی آلی فلزی هر یک نقش خاصی ایفا می کنند. برخی ها مثل بور توانایی حمله گروه های کایرال و در نتیجه القایی نامتقارن را داشته برخی ها فعالیت بالاتر داشته و برای واکنش های کند و یا مشکل تر کارآمد می باشند [12], [11], [10] و برخی ها نیز فعالیت ملایم تر داشته و برای مواردی که گروه های عاملی حساس بی شماری در مولکول هدف قرار دارند، کارگشا هستند [14], [13].

نتیجه اینکه فلز پالادیم با انتقال گونه های آلی به این عناصر می تواند محدوده وسیعی از واکنشگرهای متنوع را ایجاد کند. این خود اهمیت و ارزش فلز پالادیم را بیش از پیش آشکار می سازد، [16], [15].

¹ - Trans-metallation

² - CO insertion

