



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش معدنی

عنوان:

احیاء گروههای عاملی آلی با سدیم بوروهیدرید در حضور کمپلکس (دی متیل گلی
اکسیماتو) مس (II) به عنوان کاتالیست

پژوهشگر:

ساویز زرین

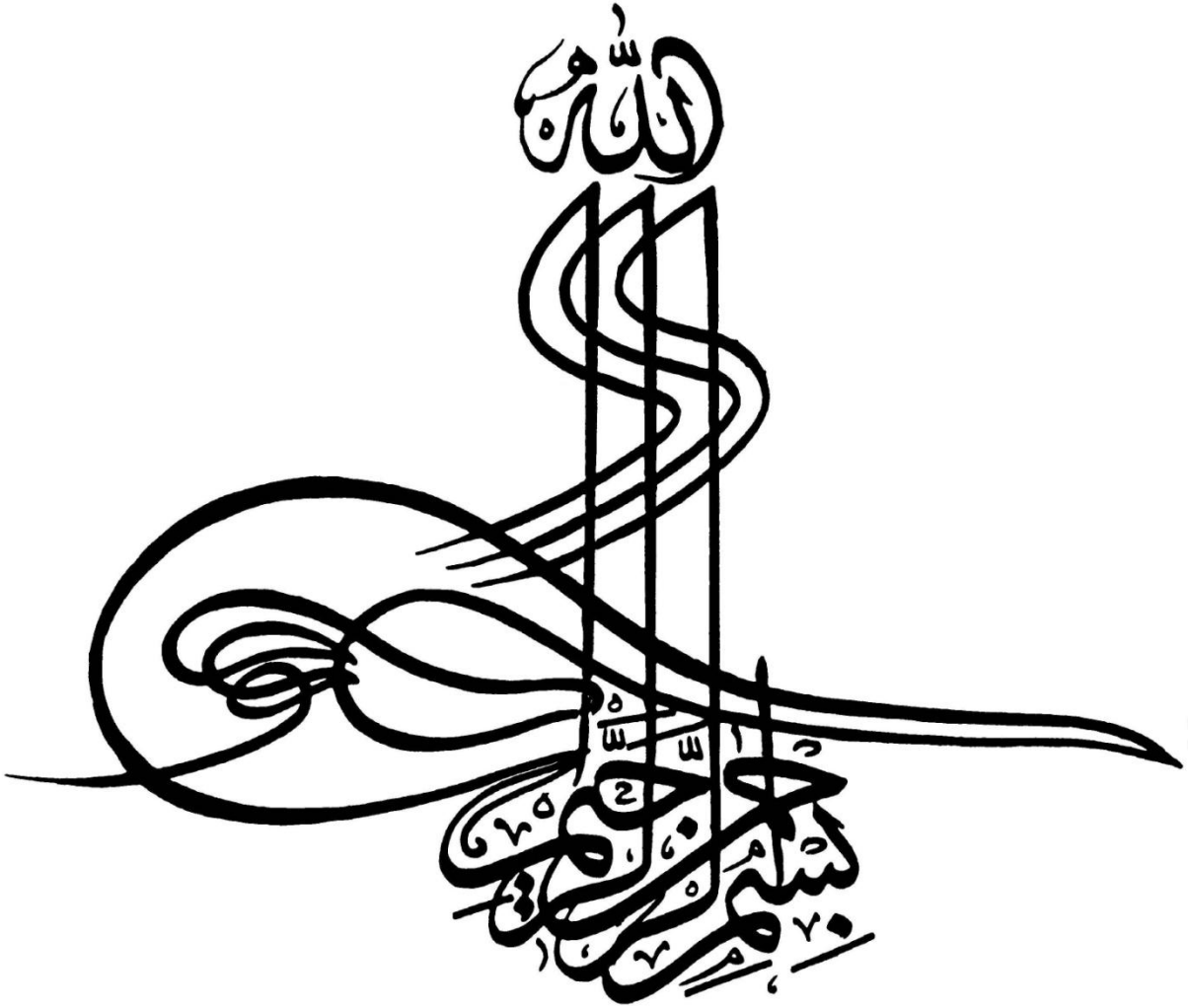
استاد راهنما:

دکتر شهریار آشوری

پروفسور بهزاد زینی زاده

مهر ماه ۱۳۹۱

حق چاپ و تکثیر مطالب این پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است



فهرست مطالب

چکیده

فصل اول: مقدمه

- ۱- مقدمه..... ۱
- ۱-۱-۱ تاریخچه و کشف..... ۱
- ۱-۱-۲ پیدایش..... ۱
- ۱-۱-۳ انواع آلیاژهای مس..... ۱
- ۱-۱-۴ شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی..... ۲
- ۱-۱-۵ ترکیبات مس..... ۳
- ۱-۱-۶ ایزوتوپها..... ۴
- ۱-۱-۷ هالیدهای مس..... ۵
- ۱-۱-۸ کمپلکس‌های مس..... ۷
- ۱-۱-۹ اکسیدها و هیدروکسیدهای مس..... ۸
- ۱-۱-۹-۳ مسهیدروکسید..... ۹
- ۱-۱-۱۰ سولفیدهای مس..... ۹
- ۱-۱-۱۵ ترکیبات آلیفلزی..... ۱۰
- ۲-۱ دی متیل گلیاکسیم..... ۱۱
- ۲-۱-۱ پیدایش..... ۱۱
- ۳-۱ احیاء..... ۱۱
- ۳-۱-۱ احیاء با سدیم‌بوروهیدرید..... ۱۲
- ۳-۱-۲ مکانیسم احیاء با سدیم‌بوروهیدرید..... ۱۲

- ۱-۳-۳ مزایای استفاده از معرف های بوروهیدریدی..... ۱۳
- ۱-۳-۴ ساختار سدیم بوروهیدرید..... ۱۳
- ۱-۳-۵ سنتز و بکارگیری سدیم بوروهیدرید..... ۱۳
- ۱-۳-۶ تولید دارو توسط سدیم بوروهیدرید..... ۱۴
- ۱-۳-۷ احیاء آلدهیدها و کتونها با استفاده از سدیم بوروهیدرید..... ۱۴
- ۱-۳-۸ احیاء استرها و لاکتونها..... ۱۶
- ۱-۴ آمینها..... ۱۷
- ۱-۴-۱ کاربردهای آمینها..... ۱۸
- ۱-۴-۱-۱ کاربردهای دارویی..... ۱۸
- ۱-۴-۱-۲ کاربردهای آمینها در صنعت..... ۱۹
- ۱-۵ شیمی سبز..... ۲۱
- ۱-۶ اهداف این پایان نامه..... ۲۳

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ کلیات..... ۲۴
- ۲-۲ تهیه کمپلکس دی متیل گلی اکسیماتو مس (II)..... ۲۴
- ۲-۳ نمونه احیاء آلدهیدها به الکل های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ در حلال CH_3CN یا H_2 ۲۴
- ۲-۴ نمونه احیاء کتونها به الکل های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ در حلال CH_3CN یا H_2 ۲۵
- ۲-۵ نمونه استیل اسیون احیایی آلدهیدها توسط NaBH_4 در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ در حلال اتیل استات..... ۲۵

۶-۲ نمونه احیاء گروه‌های نیترو به آمین‌های مربوطه با استفاده از NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ در حلال H_2 ۲۵

۷-۲ نمونه آمیداسیون احیایی گروه‌های نیترو توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ در حلال اتیل‌استات ۲۵

۸-۲ نمونه استیل‌اسیون الکل‌ها توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ در حلال اتیل‌استات ۲۶

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳ اهمیت تهیه و استفاده از کمپلکس (دی متیل گلی اکسیماتو)مس(II) ۲۷

۱-۱-۳ تهیه و بررسی خصوصیات فیزیکی و طیف مادون قرمز (IR) کمپلکس (دی متیل گلی اکسیماتو)مس(II) ۲۷

۲-۱-۳ بررسی طیف IR (دی متیل گلی اکسیماتو)مس(II) ۲۷

۲-۳ احیای ترکیبات کربونیلی به الکل‌های مربوطه با استفاده از NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۲۹

۳-۳ احیاء آلدهیدها و کتون‌ها به الکل‌های مربوطه با استفاده از NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۳۰

۴-۳ احیاء α -دی کتون‌ها و آسیل‌وئین‌ها به دی‌ال‌های مجاور توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۳۷

۵-۳ احیاء ترکیبات کربونیلی β, α - غیر اشباع با NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۳۸

۶-۳ استیل‌اسیون احیایی آلدهیدها و کتون‌ها توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۴۱

۷-۳ احیاء گروه‌های نیترو به آمین‌های مربوطه توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۴۵

۸-۳ آمیداسیون احیایی گروه‌های نیترو توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۴۸

۹-۳ استیل‌اسیون الکل‌ها توسط NaBH_4

در حضور کاتالیست $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ ۵۰

نتیجه‌گیری..... ۵۲

فصل چهارم: طیف‌ها و منابع

طیف‌ها..... ۵۳

منابع..... ۱۲۷

چکیده

در این پایان نامه، کمپلکس $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ بر اساس روشهای شناخته شده سنتز شده و به عنوان کاتالیزور در واکنشهای زیر به کار رفت:

الف- احیای ترکیبات کربونیلی نظیر آلدهیدها، کتونها، انالها و انونهای غیر اشباع β, α ، β - دی کربونیلها و آسیلویینها به الکلها مربوطه با NaBH_4 در حلال آب و استونیتریل.

ب- احیای گروههای نیترو به آمینهای مربوطه با NaBH_4 در حلال آب.

ج- استیل دار کردن کاهشی مستقیم آلدهیدها، کتونها، انالها و انونهای غیر اشباع β, α و تبدیل آنها به استاتها با NaBH_4 در حلال اتیل استات.

د- استیل دار کردن الکلها با NaBH_4 در حلال اتیل استات.

و- آمیداسیون کاهشی گروههای نیترو با NaBH_4 در حلال اتیل استات.

واکنشهای احیاء در دمای اتاق و یا در شرایط رفلاکس انجام شدند و محصولات با بازده عالی بدست آمدند. مشاهدات ما نشان داد که سیستم سدیم بوروهیدرید با $\text{Cu}(\text{dmg})_2$ سرعت، بازده و انتخاب پذیری بالایی دارد.

فصل اول

۱- مقدمه

۱-۱ مس

مس یکی از عناصر جدول تناوبی است که نشان آن Cu و عدد اتمی آن ۲۹ می باشد [۱]. مس فلز نسبتاً قرمز رنگی است که از خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی برخوردار می باشد. (در بین فلزات خالص، تنها خاصیت هدایت الکتریکی نقره در حرارت اتاق از مس بیشتر است) چون قدمت مصنوعات مسی کشف شده به سال ۸۷۰۰ قبل از میلاد برمی گردد، احتمالاً این فلز قدیمی ترین فلز مورد استفاده انسان می باشد. مس علاوه بر اینکه در سنگهای معدنی گوناگون وجود دارد، به حالت فلزی نیز یافت می شود. (مثلاً مس خالص در بعضی مناطق) [۱]

این فلز را یونانیان تحت عنوان Chalkos می شناختند. چون مقدار بسیار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می شد رومیان آنرا Aes Cyprium می نامیدند. بعدها این کلمه به فرم ساده تر Cuprom و در نهایت انگلیسی شده و به لغت Copper تبدیل شد. مس عنصری سودمند و مفید از لحاظ تجاری محسوب می شود. ترکیبات مس به رنگ سبز - آبی هستند. اولین عنصر شناخته شده است و دارای دو ایزوتوپ است [۲].

۱-۱-۱ تاریخچه و کشف

مس برای تعدادی از تمدنهای قدیمی ثبت شده، شناخته شده بود و تاریخ استفاده از آن حداقل به ۱۰۰۰۰ سال پیش می رسد [۱]. یک آویزه مسی، متعلق به سال ۸۷۰۰ قبل از میلاد در شمال عراق کنونی پیدا شد. نشانه هایی مبنی بر ذوب و خالص کردن مس از اکسیدهای آن مانند مالاکیت و آزوریت تا سال ۵۰۰۰ قبل از میلاد وجود دارد. در عوض اولین نشانه های استفاده از طلا تقریباً به ۴۰۰ سال قبل از میلاد برمی گردد [۱]. به خاطر زیبایی درخشانش (بطوریکه در باستان برای ساخت آینه از آن استفاده می شد) و نیز به دلیل ارتباط آن با قبرس که مربوط به الهه بود، در اسطوره شناسی و کیمیاگری فلز مس با الهه های آفرودیت و ونوس پیوند دارد. در کیمیاگری علامتی را که برای مس در نظر گرفته بودند، علامت سیاره زهره (ونوس) نیز بود. طبق گفته م. برتوده، فرانسوی، بشر مس را پیش از پنج هزار سال قبل شناخته است. در طبیعت نسبتاً فراوان است و می توان به آسانی آن را بدست آورد. این موضوع از روی یافته های باستان شناسان متعلق به ۳۵۰۰ سال پیش از میلاد مسیح در جزیره کرت، که در آنها علاوه بر ابزار مسی، آلات و ادوات برنزی نیز وجود دارد، معلوم گردید. ابتدا برنز بسیار گران تمام می شد، و به همین دلیل، تنها برای ساختن جواهرات و قطعات زینتی استفاده می شود. در مصر باستان آینه را از برنز می ساختند. برنز مانند مس ماده عالی و کارآمد برای مجسمه سازی کسانی بودند که اشیای ظریف صنعتی و هنری می ساختند [۲].

۱-۱-۲ پیدایش

مس معمولاً به شکل معدنی یافت می شود. کانیهای مثل آزوریت، مالاکیت و برنیت همانند سولفیدهایی از جمله کالکوپیریت ($CuFeS_2$)، کوولین (CuS) یا اکسیدهایی مانند کوپریت (Cu_2O) از منابع مس هستند [۳].

۱-۱-۳ انواع آلیاژهای مس

آلیاژهای تجاری مهم مس را می توان به صورت زیر دسته بندی کرد:

- برنجهای (Brasses): آلیاژهای مس و روی با بیش از ۵۴٪ مس.
- برنجهای آلفا (Alpha Brasses): آلیاژهایی که از ۵ تا ۳۶٪ روی دارند.
- برنجهای آلفای زرد (Yellow Brasses): بین ۲۰ تا ۳۶٪ روی دارند.
- برنجهای آلفای قرمز (Red Brasses): بین ۵ تا ۲۰٪ روی دارند.
- برنجهای آلفا و بتا (Alpha plus Beta Brasses): آلیاژهایی با ۵۴ تا ۶۲٪ مس و ۳۸ تا ۴۶٪ روی دارند.
- برنزها (Bronzes): آلیاژ مس با حداکثر ۱۲٪ عنصر آلیاژی.
- برنزه‌های قلع (Tin Bronzes)
- برنزه‌های سیلیسیم (Silicon Bronzes)
- برنزه‌های آلومینیوم (Aluminum Bronzes)
- برنزه‌های بریلیوم (Beryllium Bronzes)
- کوپرونیکل (Cupro-Nickel): آلیاژهای مس و نیکل
- نقره‌های نیکل (Nickel Silvers): آلیاژهای مس-نیکل - روی [۴].

۱-۱-۴ شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

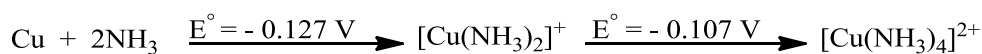
مس بیست و چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین است و فراوانی مس در پوسته زمین ۰/۰۱٪ می‌باشد. مس فلزی است به رنگ نارنجی یا قهوه‌ای مایل به قرمز با نماد Cu و سمبل آن در کیمیاگری قدیم علامت " + " بوده است، عدد اتمی ۲۹، وزن اتمی ۶۳/۵۴، وزن مخصوص آن در ۲۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۸/۹۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب، سختی ۳ در مقیاس موس، جلائی فلزی، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، دارای خاصیت شکل‌پذیری خوب، قابلیت انعطاف، چکش‌خوار، مقاوم در برابر خوردگی، دیامگناطیس، نقطه جوش ۲۵۶۷ و نقطه ذوب ۱۰۸۴/۶ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. مس در گروه ۱۱ (IA) جدول تناوبی به عنوان فلز واسطه Transition Metals بوده و در دوره ۴ قرار دارد. مس تنها فلزی است که به صورت خالص به مقدار زیاد در توده‌های بزرگ یافت می‌شود و رسانای الکتریکی و حرارتی خوبی دارد. مس به صورت توده‌ای، دندریتی، مفتولی، ورقه‌ای، دانه‌ای و یا ذرات نامنظم دیده می‌شود. مس دارای قابلیت انبساط گرمایی است. رنگ آن قرمز مسی است. ورقه‌های نازک مس سبز رنگ و نیمه شفافند. مس دارای جلائی فلزی و ضریب انکسار ۰/۶۴ (برای نور سدیم) است.

بیشتر ویژگی‌های مس فلزی به درجه خلوص و منبع فلز بستگی دارد. تنوع خواص این عنصر بدلائل زیر است:

الف- عیار مس، بعبارت دیگر میزان اکسیژن: مس دی اکسید، مس عاری از اکسیژن
 ب- میزان ناخالصی های طبیعی (بعنوان مثال آرسنیک) و یا باقیمانده مواد افزوده (بعنوان مثال فسفرها) که در مرز دانه ها، تشکیل فازهای مجزا را می دهد.
 ج- پیش تصفیه مکانیکی و گرمایی فلز که منجر به حالتیهایی مانند مس ریخته گری، مس لوله ای داغ، مس سخت، مس قالب-گیری (نرم) می شود.
 بدلیل تفاوت در شبکه بلورین نیز ویژگیهای مس تغییر می کند. دو گروه از خواص قابل تشخیص هستند:
 الف- ویژگیهایی که وابستگی کمی به شبکه بلوری دارند، بعنوان مثال خواص گرمایی و ترمودینامیکی، رفتارهای مغناطیسی و خواص اتمی.

ب- ویژگیهایی که وابستگی زیادی به شبکه بلوری دارند، بعنوان مثال رسانایی الکتریکی و دمایی، رفتار پلاستیک، پدیده جنبشی و مقاومت در برابر خوردگی.

مس بسیار محکم و مقاوم است که این مقاومت همراه با قدرت کشیدگی بالا است و یکی از علل استفاده گسترده از این فلز در صنعت خاصیت چکش خواری بسیار بالای آن است [۵].
 با گوگرد و هالوژن نیز به طور مستقیم ترکیب می شود. با اسیدهای غیر اکسید کننده، واکنش نمی دهد. با اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ در گرما واکنش می دهد. با محلول سیانید پتاسیم و یا آمونیاک نیز کمپلکسهای پایدار تشکیل می دهد (واکنش ۱-۱).



واکنش (۱-۱)

۱-۱-۵ ترکیبات مس

آلیاژهای بسیاری از مس وجود دارد. برنج (مس و روی)، برنز (مس، قلع، روی و کمی سرب)، ورشو (مس، روی و نیکل)، مفرغ (مس و قلع) از مهمترین آلیاژهای این فلز می باشد. متداول ترین حالات اکسیداسیون مس شامل حالت مس مربوط به مس یک ظرفیتی Cuprous، Cu^{+1} و حالت Cupric، Cu^{+2} می باشند. کربنات مس به رنگ سبز است که بوسیله آن ظاهر منحصر بفرد بامها یا گنبدها با پوشش مس، روی بعضی ساختمانها ساخته می شود. اکسیدهای مس (مانند: اکسید مس ایتريم و باریم) پایه های بسیاری از ابر رساناهای غیر معمول را تشکیل می دهند. سولفید مس یکی دیگر از ترکیبات مس به شمار می رود [۱].

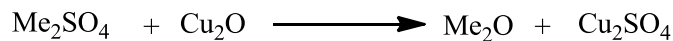
۱-۱-۵-۱ (I) مس

از گرما دادن مس و گوگرد، در غیاب هوا و یا گرما دادن CuS در 900°C ، سولفید مس (I) به صورت پودر سیاه رنگ تشکیل می -شود (واکنش ۱-۲).



واکنش (۲-۱)

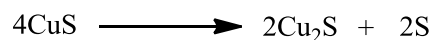
Cu_2SO_4 ، تنها ترکیب یونی مس (I) است که از گرما دادن Cu_2O با دی متیل سولفات بدست می‌آید و در آب تجزیه می‌شود (واکنش ۳-۱) [۶].



واکنش (۳-۱)

۲-۵-۱-۱ مس (II)

CuS سیاه رنگ است و در اسیدهای رقیق حل نمی‌شود و در 1300°C ، تجزیه می‌شود (واکنش ۴-۱).

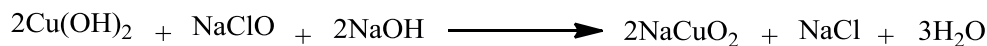


واکنش (۴-۱)

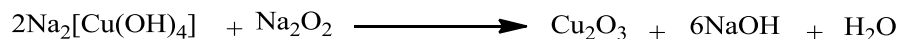
با توجه به اثر یان-تلر، ترکیب‌های هشت وجهی مس (II) که دارای انحراف تتراگونالی از نوع "Z-out" می‌باشند به کمپلکس‌های مسطح مربعی تبدیل می‌شود. البته انحراف کمپلکس‌های چهاروجهی Cu^{2+} و در نهایت، تبدیل آنها به کمپلکس‌های مسطح مربعی، در کمپلکس‌هایی مانند $(\text{NH}_4)_2[\text{CuX}_4]$ که جدا شده‌اند، به روش تجربی ثابت شده است [۶].

۳-۵-۱-۱ مس (III)

از اکسایش $\text{Cu}(\text{OH})_2$ در محیط قلیایی، رسوب قهوه ای قرمز NaCuO_2 و از اکسایش $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ به وسیله Na_2O_2 ، اکسید قرمز رنگ Cu_2O_3 به دست می‌آید (واکنش ۵-۱ و ۶-۱).



واکنش (۵-۱)



واکنش (۶-۱)

۶-۱-۱ ایزوتوپها

علاوه بر تعداد زیادی رادیوایزوتوپ، دو ایزوتوپ پایدار Cu-63 و Cu-65 موجود است. تعداد بسیار زیادی از این رادیوایزوتوپها دارای نیمه عمرهایی به مقیاس دقیقه یا کمتر دارند. طولانی‌ترین نیمه عمر متعلق به Cu-64 است که مدت آن ۱۲/۷ ساعت، با دو حالت فرسایشی که منجر به محصولات جداگانه می‌شود. تعدادی از رادیوایزوتوپهای ناپایدار به این شرح است: Cu-61 با نیمه عمر ۳/۴ ساعت. Cu-62 با نیمه عمر ۹/۷ ساعت. Cu-67 با نیمه عمر ۲/۶ روز [۱].

۷-۱-۱ هالیدهای مس

CuCl (سفید رنگ)، CuBr (زرد رنگ) و CuI (سفید رنگ)، از نمونه‌های مهم هالیدهای مس (I) هستند. این ترکیبها در حلالهای قطبی و آب حل نمی‌شوند، اما در مجاورت یون هالید و اسیدهای هیدروهالیک، حلالیت آنها افزایش می‌یابد (به دلیل تشکیل یون‌های کمپلکس CuX_2^+ ، CuX_3^- و CuX_4^{2-}). در هوای خشک به حالت جامد پایدارند. هالیدهای مس (II) در آب به دلیل بزرگی پتانسیل کمپلکس‌های آبی با یکدیگر تفاوتی ندارند، اما در محلولهای غیر آبی، قدرت آنها به ترتیب زیر افزایش می‌یابد:



در جدول ۱-۱ برخی خصوصیات هالیدهای مس (II) ذکر شده است.

Table 1-1: Physical properties of copper (II) halides

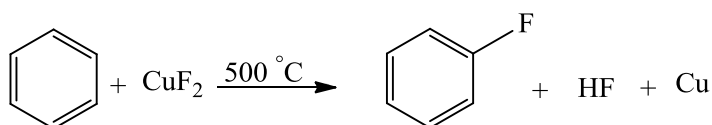
	CuF_2	CuCl_2	CuBr_2
Color	white	yellow-brown	black
M.P. (°C)	836	498	498
B.P. (°C)	1676	993	900
Molar Mass (g/mol)	101.543	134.45	223.37
Density	4.23	3.386	4.710
Structure	rutile	CdI_2	monoclinic

افزایش محلول‌پذیری به یک محلول آبی از یونهای مس (II) در تشکیل یدید مس (I)، باعث می‌شود این ترکیب به سرعت به مس (I) و ید تجزیه شود. هالیدهای مس (I) در آب نامحلول هستند و بیشتر محلولهای آبی مس (II) پایدارند [۷ و ۸]. جدول ۱-۲ برخی خصوصیات هالیدهای مس (I) را نشان می‌دهد.

Table 1-2: Physical properties of copper (I) halides

	CuCl	CuBr	CuI
Color	white	green	white
M.P. (°C)	426	492	606
B.P. (°C)	1490	1345	1290
Molar Mass (g/mol)	98.999	143.45	190.45
Density	4.145	4.71	5.67
Structure	Zinc blende	ZnS	Zinc blende

مس (II) فلوئورید: همانطور که در واکنش زیر نشان داده شده است هیدروکربنهای آروماتیک با مس (II) فلوئورید، در اتمسفر حاوی اکسیژن، در درجه حرارت بالاتر از 450°C برای تشکیل هیدروکربنهای آروماتیک فلوئوردار واکنش می‌دهند. این واکنش، ساده‌تر از واکنش سندمایر است، اما تنها برای ترکیباتی که به میزان کافی در درجه حرارت بالا پایدار هستند بکار برده می‌شود (واکنش ۷-۱).

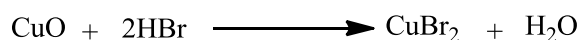


واکنش (۷-۱)

کمپلکسهای آنیونی CuF_3^- ، CuF_4^{2-} و CuF_6^{4-} اگر در تماس با یونهای حاوی فلوراید قرار گیرند، تشکیل می‌شوند [۹].

مس (II) کلرید: این ترکیب جامد، قهوه ای روشن بوده و به تدریج با جذب آب به رنگ سبز-آبی تبدیل می‌شود. کلریدهای مس (II) بعد از مس سولفات از مهمترین ترکیبات مس به شمار می‌روند [۱۰].

مس (II) برمید: مس برمید می‌تواند از ترکیب مستقیم مس اکسید و اسید برمید ساخته شود (واکنش ۸-۱) [۱۱].



واکنش (۸-۱)

مس (I) کلرید: اگرچه CuCl در آب نامحلول است، ولی در محلولهای آبی حاوی مولکولهای دهنده حل می‌شوند که با یونهای هالید کمپلکس تشکیل می‌دهند. مس (I) کلرید تعداد بی‌شمار و متنوعی از واکنشهای آلی را کاتالیز می‌کند. مس (I) کلرید با کربن مونوکسید، آلومینیوم کلرید و هیدروژن کلرید در واکنش گاترمن-کوک^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرد تا تشکیل بنزآلدئید دهد [۱۲].

¹ Gatterman-Koch

مس (I) برمید: مس (I) برمید یک جامد خالص بی‌رنگ است، اگرچه به علت حضور ناخالصی مس (II) بعضی از نمونه های آن ممکن است رنگی باشند. مس (I) برماید در بیشتر حلالها به دلیل ساختار پلیمریش نامحلول است [۱۳]. کمپلکس بسیار پیچیده $\text{CuBr}[\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ به طور وسیعی برای تولید معرفهای آلی مس مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مس (I) یدید: مس (II) یدید به صورت پایدار وجود ندارد، اما مس (I) یدید پایدار است. این ترکیب، یک ترکیب شیمیایی است و شکل ظاهری آن به صورت پودر سفید رنگ می‌باشد. مس (I) یدید یک ترکیب معدنی است و معروف به کوپروس یدید است [۱۴].

۱-۱-۸ کمپلکسهای مس

مس در خیلی از کمپلکس ها به هر سه صورت یک، دو و سه ظرفیتی است. مس (III)، بهترین رده بندی برای حالت اکسایش بالاتر و مس (II)، به عنوان حالت متوسط می‌باشد.

مهمترین ترکیبهای کمپلکس مس (I) عبارتند از:

آنیون $[\text{CuCl}_2]^-$ ، بی‌رنگ با ساختار خطی که گاز CO را جذب می‌کند و $[\text{CuCl}(\text{CO})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ با ساختار دایمر زنجیری تولید می‌کند. آنیون $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ بی‌رنگ به صورت پلیمر زنجیری $\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}-\text{Cu}-$ است. کاتیون $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، بی‌رنگ، دارای ساختار خطی است و گاز CO را جذب می‌کند. کاتیون مس (I)، کمپلکس های سه کوئوردیناسیونی با ساختار مسطح مثلثی مانند $[\text{Cu}(\text{tu})_3]$ و $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]$ نیز تشکیل می‌دهد. Cu^+ چندین کمپلکس چهار هسته ای نیز تشکیل می‌دهد که چهار اتم مس در رأس های یک چهار وجهی قرار دارند. محلول کمپلکس های مس (I)، دیامغناطیس اند و در موردی که آنیون رنگی نباشد و جذب مربوط به انتقال بار دخالت نکند، بی‌رنگ اند. کمپلکس هایی با عدد کوئوردیناسیون ۳، مانند $\text{K}[\text{CuCl}_3]$ (به صورت دایمر مسطح، یون های Cl^- در وضعیت های محوری) و کمپلکس هایی با عدد کوئوردیناسیون ۵، مانند $[\text{CuCl}_5]$ و $[\text{CuCl}_2\text{Br}_3]^{3-}$ (دو هرمی مثلثی) نیز از کاتیون مس (II) شناخته شده اند. از ترکیب های کمپلکس مس (III)، می‌توان آنیون $[\text{CuF}_6]^{3-}$ را نام برد که در آب حل می‌شود و ساختار هشت وجهی دارد و پارامغناطیس است [۶].

Table 1-3: Oxidation states and stereochemistry of some compound of copper

Oxidation state	Coord. no.	Stereochemistry	Examples
1(d ¹⁰)	2	Liner	Cu ₂ O, KCuO, Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(NH ₃) ₂
	3	Trigonal planar	Cu(tu) ₃ ⁺ , [Cu(SPM ₃) ₃]ClO ₄
	4	Tetrahedral	CuI, [Cu(CN) ₄ ³⁻], Cu(MeCN) ₄ ⁺
2(d ⁹)	3	Trigonal planar	Cu ₂ (Br) ₂ Br ₂
	4	Tetrahedral	Cs ₂ [CuCl ₄]
	4	Square planar	CuO, [Cu(py) ₄] ³⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
	5	Trigonal bipyramidal	[Cu(bipy) ₂ I] ⁺ , [CuCl ₅] ³⁻ , [Cu ₂ Cl ₈] ⁴⁻
	5	Square pyramidal	Cu(DMGH) ₂ ₂
	6	Octahedral	K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]
		Non regular octahedral	K ₂ CuF ₄ , K ₂ [CuEDTA], CuCl ₂
3(d ⁸)	7	Pentagonal bipyramidal	[Cu(H ₂ O) ₂ (dps)] ²⁺
	8	Dodecahedral	Ca[Cu(CO ₂ Me) ₄].6H ₂ O
	4	Square planar	KCuO ₂ .CuBr ₂ (S ₂ CN ₂ BU ₂)
	6	Octahedral	K ₃ CuF ₆

۹-۱-۱ اکسیدها و هیدروکسیدهای مس

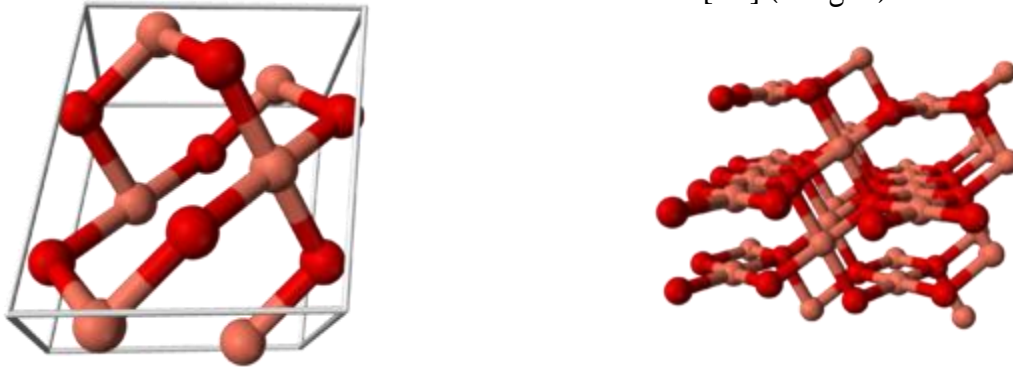
۱-۹-۱-۱ مس (I) اکسید

مس (I) اکسید یا کوپروس اکسید ترکیبی معدنی با فرمول Cu₂O است. این ترکیب یکی از اکسیدهای اصلی مس می‌باشد. این ترکیب جامد قرمز رنگ است و می‌تواند به هر دو رنگ قرمز یا زرد وجود داشته باشد که بستگی به اندازه ذرات دارد، اما هر دو شکل آن در هوای مرطوب به مس (II) اکسید تبدیل می‌شوند. افزایش‌هایی مثل آب و اسیدها بر این واکنش اثر می‌گذارد. مس (I) اکسید به صورت تجارتي، از کاهش محلولهای مس (II) با سولفور دی اکسید تولید می‌شود و به صورت جامد دیامغناطیس است. مراکز مس دو کوئوردینه و اکسیدهای آن چهاروجهی می‌باشند. این ساختار تتراهدرال به پلی مورفهای اصلی SiO₂ شباهت دارند و ویژگی هر دو ساختار در این است که شبکه‌ها در هم نفوذ کرده‌اند [۱۵].

۲-۹-۱-۱ مس (II) اکسید

مس (II) اکسید یا کوپریک اکسید، ترکیبی معدنی با فرمول CuO است. این جامد سیاه رنگ، با ساختار یونی است و در دمای بالاتر از ۱۲۰۰ °C با از دست دادن مقداری از اکسیژن خود ذوب می‌شود.

مس (II) اکسید به سیستم کریستالی مونوکلینیک تعلق دارد. اتم مس بوسیله چهار اتم اکسیژن در کنفیگوراسیون تقریبی مسطح مربعی کوئوردینه شده است (شکل ۱-۱) [۱۶].



شکل (۱-۱)

۱-۱-۳-۱ مس هیدروکسید

مس (II) هیدروکسید، هیدروکسید فلز مس با فرمول شیمیایی $\text{Cu}(\text{OH})_2$ می‌باشد. مس هیدروکسید جامد ژلاتینی و آبی کمرنگ است. مس (II) هیدروکسید می‌تواند بوسیله افزایش مقدار کمی سدیم هیدروکسید به محلول رقیق مس (II) سولفات ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ساخته شود [۱۷].

۱-۱-۱۰-۱ سولفیدهای مس

۱-۱-۱۰-۱-۱ مس (I) سولفید

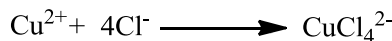
یک ترکیب شیمیایی با فرمول Cu_2S می‌باشد. این ترکیب در طبیعت به عنوان کلکوسیت معدنی یافت شده است. Cu_2S از حرارت دادن مس در بخار گوگرد یا H_2S ساخته می‌شود [۱۸].

۱-۱-۱۰-۲ مس (II) سولفید

مونو سولفید مس یک ترکیب شیمیایی از مس و سولفور می‌باشد. در طبیعت به عنوان کوولیت معدنی به رنگ آبی تیره مایل به نیلی یافت شده است. یک رسوب کولوئیدی سیاه رنگ CuS زمانی که هیدروژن سولفید و H_2S از طریق محلول‌های نمکی مس (II) حباب ایجاد می‌کنند، تشکیل می‌شود [۱۹].

۱-۱-۱۱-۱ مس (II) سولفات

یک ترکیب شیمیایی با فرمول مولکولی CuSO_4 بوده و به کوپریک سولفات معروف است. شکل بدون آب آن به صورت پودر سبز روشن، در حالیکه مس سولفات پنج آبه بیشتر به صورت نمک‌های آبی روشن وجود دارد. مس (II) سولفات با هیدروکلریک اسید غلیظ به شدت واکنش می‌دهد. در واکنش با محلول آبی مس (II)، به علت تشکیل تتراکلروکوپرات (II) رنگ آن به تدریج سبز می‌شود (واکنش ۹-۱) [۲۰].



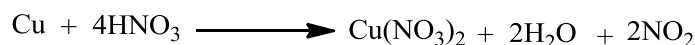
واکنش (۹-۱)

۱۲-۱-۱ مس (II) استات

یک ترکیب شیمیایی با فرمول مولکولی $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ است. مشتق هیدراته آن که حاوی یک مولکول آب برای هر اتم مس است، به صورت تجاری در دسترس است. مس استات بی‌آب جامد بلورین و به رنگ سبز تیره است، در حالی که $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ سبز مایل به آبی است [۲۱].

۱۳-۱-۱ مس (II) نیترات

مس (II) نیترات، یک ترکیب معدنی است که تشکیل یک جامد بلورین آبی رنگ را می‌دهد. مس نیترات بی‌آب کریستال‌های سبز آبی را تشکیل می‌دهد و تحت خلأ، در $150-200^\circ\text{C}$ تصعید می‌گردد. نیترات مس هیدراته را می‌توان بوسیله هیدراتاسیون مواد بی‌آب و یا واکنش فلز مس با محلول آبی نیترات نقره یا اسید نیتریک غلیظ تهیه کرد (واکنش ۱۰-۱) [۲۲].



واکنش (۱۰-۱)

۱۴-۱-۱ مس (II) کربنات

مس (II) کربنات، ترکیبی سبز آبی با فرمول CuCO_3 می‌باشد. هنگامی که حرارت ببیند، به CO و CO_2 تجزیه می‌شود و جامد سیاه رنگ تولید می‌کند. این ترکیب را می‌توان به صورت روکش مسی یک سطح فلزی با اضافه کردن اسید سولفوریک و حرارت دادن آن (برای تولید مس سولفات) و سپس عبور بار الکتریکی در یک مایع استفاده کرد. این فرآیند آبکاری الکتریکی نامیده می‌شود [۲۳].

۱۵-۱-۱ ترکیبات آلی فلزی

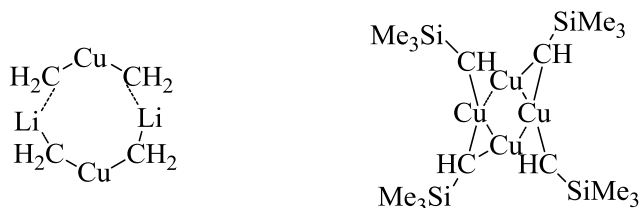
ترکیبات آلی فلزی مس در شیمی آلی فلزی، حاوی پیوندهای شیمیایی کربن به مس هستند. اولین ترکیب آلی فلزی مس، مس (I) استیلید منفجر شونده Cu_2C_2 ، بوسیله رادولف کریستین بوتگر^۲ در سال ۱۸۵۹ بوسیله عبور گاز استیلن از میان محلول مس (I) کلرید سنتز شده بود (واکنش ۱۱-۱).



واکنش (۱۱-۱)

² Radolf Christian Bottger

ترکیبات آلی فلزی مس نسبت به آب و اکسیژن بسیار واکنش پذیر هستند، تشکیل مس (I) اکسید را داده و در برابر حرارت ناپایدارند. به دلیل اینکه بیشتر کوپرات ها نمک هستند، معمولاً تعداد زیادی از آنها در حلال های غیر قطبی نامحلول هستند. لیتیوم دی متیل کوپرات، یک دایمر در دی اتیل اتر است، که تشکیل یک حلقه هشت عضوی با دو اتم لیتیوم بین دو گروه متیل را می دهد (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲)

هالیدهای مس با واکنشگرهای آلی لیتوم واکنش داده و ترکیبات آلی فلزی مس را تولید می کنند. فنیل مس از واکنش فنیل لیتیوم با مس (I) برمید در دی اتیل اتر ساخته می شود. همچنین هالیدهای مس با معرف گرینیارد واکنش می دهند [۲۴].

۱-۲-۱ دی متیل گلی اکسیم

واکنشگرهای رسوب دهنده موادی هستند که محلول آنها برای رسوب دادن یون های مختلف بکار می رود. این واکنشگرها به دو صورت آلی و معدنی وجود دارند و به طور گسترده در شیمی تجزیه مورد استفاده قرار می گیرند. دی متیل گلی اکسیم (dmg) یک جامد سفید رنگ با فرمول $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ می باشد که از دی اکسیمایون ۲ و ۳- بوتان دی اون بدست می آید. این جامد سفید رنگ همچنین به ۲ و ۳- بوتان دی اون دی اکسیم مشهور می باشد. dmg در آنالیز پالادیم یا نیکل استفاده می شود. کمپلکس های کوئوردیناسیون آنها به عنوان مدلی برای آنزیم ها و کاتالیست ها هستند. بسیاری از لیگند های وابسته می توانند از دی کتون های دیگر به عنوان مثال بنزیل تهیه شوند.

۱-۲-۱-۱ پیدایش

برای اولین بار در سال ۱۹۰۵ میلادی چویگاف^۳ دانشمند روسی واکنش دی متیل گلی اکسیم با یون نیکل را کشف کرد و از آن برای شناسایی و اندازه گیری یون نیکل استفاده نمود. ولی توسعه واقعی و سریع واکنشگرهای آلی و استفاده آنها در شیمی تجزیه از سال ۱۹۴۵ میلادی شروع شد. علت آن نیز گسترش صنایع نوین و اهمیت تجزیه مقادیر جزیی در این صنایع بود [۲۵].

۱-۳-۱ احیاء

احیاء یکی از مفیدترین واکنش ها در سنتز آلی است. احیاء یک مولکول آلی شامل افزایش تعداد هیدروژن یا کاهش تعداد اکسیژن می باشد. برای مثال تبدیل کربوکسیلیک اسید به یک آلدئید عمل احیاء است، زیرا تعداد اکسیژن کاهش می یابد. دو نوع از عامل های احیاء کننده که معمولاً برای احیاء یک مولکول آلی به کار برده می شوند، عبارتند از:

³ L. A. Chugaev or Tschugeff or Tschugaev

الف- مولکول هیدروژن همراه با یک کاتالیست (هیدروژن دار شدن کاتالیستی)

ب- عامل‌های انتقال دهنده یون هیدرید

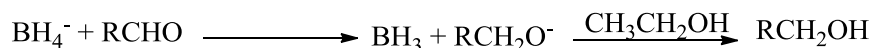
ترکیبات کربونیلی (آلدهیدها، کتون‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، استرها، آمیدها و ...) و ترکیبات نیترو دو دسته مهم از ترکیباتی هستند که محصولات حاصل از واکنش احیاء بر روی آنها بسیار ارزشمند بوده و دارای کاربردهای فراوانی هستند. هیدروژن مولکولی می‌تواند همانگونه که به پیوند دوگانه کربن- کربن اضافه می‌شود به پیوند دوگانه کربن- اکسیژن نیز اضافه شود، اما این واکنشگر معمولاً برای این تبدیل به کار برده نمی‌شود. چرا که احیای گروههای کربونیلی نیازمند دما و فشار بالاتر می‌باشد [۲۶]. بیشترین احیای ترکیبات کربونیلی توسط معرفهائی انجام می‌شود که انتقال دهنده یک یون هیدرید باشند. سدیم بوروهیدرید و لیتیم آلومینیم هیدرید که در سال ۱۹۴۰ کشف شدند، نقش بسیار مؤثری برای مولکولهای دارای گروههای عاملی مختلف دارند و امروزه به طور گسترده در آزمایشگاههای آلی استفاده می‌شوند [۲۷].

۱-۳-۱ احیاء با سدیم بوروهیدرید

هیدریدهای فلزی معرفهائی بسیار با ارزشی در شیمی آلی هستند. رایجترین معرف مورد استفاده سدیم بوروهیدرید است. سدیم بوروهیدرید که به عنوان سدیم تترا هیدروبورات نیز شناخته می‌شود. یک ترکیب معدنی با فرمول NaBH_4 می‌باشد [۲۸]. این ترکیب یک جامد سفید رنگ است که در دمای 300°C درجه سانتی گراد شروع به تجزیه شدن می‌کند [۲۹]. این ماده در آب، الکلهای، دی متیل فرم آمید و گلیکول دی اترها محلول است. سدیم بوروهیدرید در دی اتیل اتر و تترا هیدروفوران سرد زیاد محلول نمی‌باشد، اما محلولهای آن در متانول و اتانول سریعاً به بوراتها تجزیه می‌شود. این ماده در محلولهای آبی بازی نسبتاً پایدار است. محلولهای آن در ایزوپروپانول و گلیکول دی اترها پایدار بوده و اغلب بکار می‌رود. این معرف برای احیاء در سیستمهای بین فازی مایع-مایع و جامد-مایع مفید است. افزایش قدرت احیا کنندگی سدیم بوروهیدرید در تتراهیدروفوران گرم با افزایش متانول مشاهده است. اغلب اوقات برای پایان واکنش و استخراج محصول، بعد از عمل احیاء، مقداری اسید به محیط واکنش اضافه می‌شود. زمانی که آلکوکسی بورانها یا آمینو بورانها تشکیل می‌شوند، تجزیه این حد واسطها به محصولات ممکن است نیاز به حرارت در محیط اسیدی متوسط یا قوی یا حتی نیاز به هیدروژن پروکسید در محیط قلیایی متوسط داشته باشد. سیستم های بوروهیدریدی دامنه وسیعی از گروههای عاملی مانند آلدهیدها، کتون‌ها، ترکیبات آلی کربونیل دار β,α - غیر اشباع، اپوکسیدها، استرها، لاکتونها، اسیدها، آمیدها، ترکیبات نیترو و هالیدها، انیدریدها، پیوندهای دوگانه مزدوج شده با گروههای الکترون گیرنده را در شرایط مختلف می‌توانند احیاء کنند [۳۰].

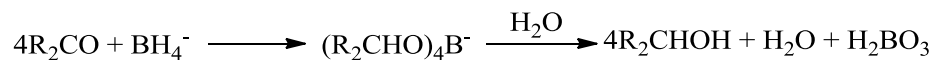
۱-۳-۲ مکانیسم احیاء با سدیم بورو هیدرید

در حلالهای پروتیک BH_4^- یک یون هیدرید به گروه کربونیل قطبی می‌دهد، افزایش یون هیدرید با افزایش یک پروتون از حلال دنبال می‌شود (واکنش ۱-۱۲).



واکنش (۱-۱۲)

وقتی احیای کتون‌ها توسط BH_4^- در غیاب حلال پروتیک اتفاق افتد، گمان می‌رود که مکانیسم واکنش از مرحله انتقال یون هیدرید به گروه کربونیل پیروی کند و در نتیجه یک ترکیب تترا آلکوکسی بورات تشکیل می‌شود که در طول عمل ورکاپ به محصول الکلی هیدرولیز می‌شود [۳۱].



واکنش (۱۳-۱)

۳-۳-۱ مزایای استفاده از معرفهای بوروهیدریدی

در زیر به چند مورد از مزیت‌های معرفهای بوروهیدریدی مورد استفاده اشاره شده است:

الف- بوروهیدریدهای فلزی ارزان قیمت و از لحاظ اقتصادی با ارزش هستند.

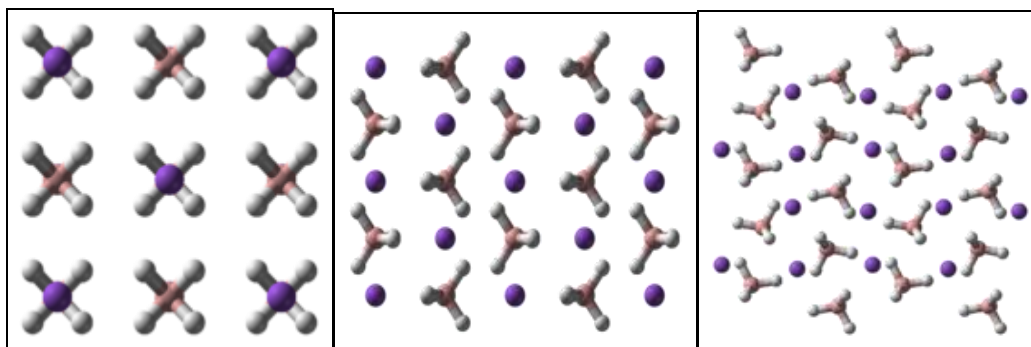
ب- عمل ورکاپ آن‌ها به راحتی انجام می‌گیرد (نمکهای بوران محلول در آب هستند).

ج- حلالهای خیلی رایج (متانول و اتانول) در حضور آن‌ها بکار برده می‌شود.

د- معرفهای بی‌نظیر برای احیای شیمی‌گزین و دیاستروگزین می‌باشند.

۴-۳-۱ ساختار سدیم بوروهیدرید

سدیم بوروهیدرید دارای ۳ ساختار پلی مورف α ، β و γ می‌باشد. α - NaBH_4 دردمای اتاق پایدار بوده و ساختاری مکعبی شکل (ساختاری شبیه NaCl) دارد. در فشار ۶/۳ GPa این ساختار به ساختار تتراگونالی β - NaBH_4 تغییر می‌یابد و در ۸/۹ GPa ساختار اورتورمبیک γ - NaBH_4 پایدارتر می‌باشد [۳۲-۳۴]. در زیر این سه ساختار نشان داده شده اند (شکل ۳-۱).



α - NaBH_4

β - NaBH_4

γ - NaBH_4

شکل (۳-۱)