

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه گیلان

گروه شیمی

رساله دکتری

کاربرد ترکیبات روتنیم در سنتز های آلی بعنوان کاتالیزگر همگن

از:

علیرضا خورشیدی حسینی

استاد راهنما:

دکتر خلیل طباطبائی

استادان مشاور:

دکتر منوچهر مامقانی

دکتر نصرت ا... محمودی

۱۳۸۹ / ۷ / ۳

تیر ماه ۱۳۸۸



۱۴۱۵۶۰

تقدیم به مردان زندگیم علی (ع)

و استادم

و پدرم

و تقدیم به همسر، خواهران و مادر مهربانم

با تشکر فراوان از:

استاد ارجمند جناب آقای دکتر طباطباییان، استاد راهنمای عزیز و بزرگوارم که به من بیش از علم آموخت.

اساتید مشاور ارجمند آقایان دکتر مامقانی و دکتر محمودی.

استاد ارجمند جناب آقای دکتر بهشتی داور گرانقدر خارجی رساله.

اساتید گرانقدر آقایان دکتر شیرینی و دکتر فلاح داوران محترم داخلی رساله.

ریاست محترم دانشکده علوم جناب آقای دکتر شعبانی پور.

معاونت محترم آموزشی دانشکده علوم آقای دکتر راد مقدم.

معاونت محترم پژوهشی دانشکده علوم آقای دکتر روضاتی.

معاونت محترم اداری مالی دانشکده علوم آقای دکتر نورسته نیا.

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده آقای دکتر سعیدی.

مدیر محترم گروه شیمی آقای دکتر قلمی و کارشناسان محترم آقای وظیفه و سرکار خانم ساکت.

نماینده محترم تحصیلات تکمیلی آقای دکتر نورسته نیا.

با تشکر از سایر اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه گیلان که شاگردی در محضر ایشان بسی مایه افتخار است.

پرسنل دانشکده علوم پایه و کارشناسان محترم آزمایشگاه ها.

با سپاس فراوان از اعضای خانواده که حضور گرمشان قوت قلب و روشنی بخش وجودم بود.

با سپاس فراوان از همکارانم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی و کلیه دوستان مقاطع دکتری و کارشناسی ارشد.

فهرست مطالب	
صفحه	عنوان
ذ	چکیده فارسی
ز	چکیده انگلیسی
	مقدمه کلی
۱	۱-۱- معرفی
۳	۲-۱- هیدروژناسیون و هیدروژناسیون انتقالی.
۵	۱-۲-۱- هیدروژناسیون الفینها
۵	۲-۲-۱- هیدروژناسیون کتونها و آلدیدها
۶	۳-۲-۱- هیدروژناسیون انتقالی
۶	۳-۱- واکنشهای اکسایش
۶	۱-۳-۱- دهیدروژناسیون
۸	۲-۳-۱- اکسایش توسط RuO_4
۹	۴-۱- تشکیل پیوندهای کربن-کربن از طریق حدواسطهای روتناسیکل
۱۰	۱-۴-۱- تشکیل پیوند کربن-کربن با حدواسطهای روتناسیکلوپنتادی ان / روتناسیکلوپنتا تری ان
۱۰	۲-۴-۱- تشکیل پیوند از طریق حدواسطهای روتناسیکلوپنتن
۱۱	۳-۴-۱- تشکیل پیوندهای کربن-کربن توسط حدواسط روتناسیکلوپنتان
۱۲	۴-۴-۱- تشکیل پیوند با حدواسطهای روتناسیکلوپنتن دیون و روتناسیکلوپنتون
۱۲	۵-۱- تشکیل پیوندهای کربن-کربن از طریق حدواسطهای π -آلیل روتنیم
۱۳	۱-۵-۱- کمپلکسهای π -آلیل روتنیم
۱۳	۲-۵-۱- واکنشهای کاتالیزوری مبتنی بر حدواسطهای π -آلیل روتنیم
۱۴	۶-۱- واکنشهای متاثر اولفینی

۱۵	۱-۶-۱- کاربرد کمپلکسهای روتیمی در متاثر اولفینی
۱۶	۷-۱- واکنشهای سیکلوپروپانه شدن
۱۷	۸-۱- واکنشهای افزایش نوکلئوفیلی به آلکینها
۱۸	۹-۱- فعالسازی پیوندهای غیرفعال C-H با هیبریدهای مختلف
۱۹	۱-۹-۱- افزایش پیوندهای C-H آروماتیک به اولفینها
۲۰	۲-۹-۱- افزایش پیوندهای C-H آروماتیک به ترکیبات استیلنی
۲۱	۳-۹-۱- سنتز ایندول جونز
۲۱	۴-۹-۱- واکنش ترکیبات فعال متیلنی
۲۱	۱۰-۱- روتیم در نقش اسید لوئیس
۲۲	۱-۱۰-۱- واکنشهای دیلز-آلدر
۲۲	۲-۱۰-۱- واکنشهای هترو-ان
۲۳	۳-۱۰-۱- تشکیل اترها
۲۳	۱۱-۱- واکنشهای کربونیلسیون کاتالیز شده توسط روتیم
۲۳	۱-۱۱-۱- واکنشهای حلقه زایی با CO
۲۴	۲-۱۱-۱- کربونیلسیون ترکیبات نیتروژنی
۲۴	۳-۱۱-۱- هیدروفرمیلاسیون آلکینها با CO ₂
۲۵	۱۲-۱- ایزومریزاسیون
۲۵	۱-۱۲-۱- ایزومریزاسیون الکلهای آلیلی
	بخش اول: تراکم موثر ایندولها با آلدییدها و کتونها کاتالیز شده توسط Ru(III)
۲۷	۱۳-۱- مقدمه
۲۷	۱-۱۳-۱- مشتقات ایندول

۲۹	۱۴-۱- هدف تحقیق
۲۹	۱۵-۱- نتایج و بحث
۲۸	۱۶-۱- کارهای تجربی
۲۸	۱-۱۶-۱- تکنیکهای عمومی
۳۹	۱۷-۱- تهیه بیس ایندولیل متانها
۳۹	۱-۱۷-۱- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) فنیل متان
۳۹	۱-۱۷-۲- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل)-۴-ایزوپروپیل فنیل متان
۴۰	۱-۱۷-۳- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) متیل متان
۴۱	۱-۱۷-۴- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) بوتیل متان
۴۱	۱-۱۷-۵- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) متیل-۴-متوکسی فنیل متان
۴۲	۱-۱۷-۶- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) متیل-۳-و۴-دی متوکسی فنیل متان
۴۲	۱-۱۷-۷- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) متیل-۴-نیترو فنیل متان
۴۳	۱-۱۷-۸- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل) دی فنیل متان
۴۳	۱-۱۷-۹- سنتز ۳،۳'-بیس (۱-متیل-ایندولیل) فنیل متان
۴۴	۱-۱۷-۱۰- سنتز ۳،۳'-بیس (۱-متیل-ایندولیل)-۴-ایزوپروپیل فنیل متان
۴۵	۱-۱۷-۱۱- سنتز ۳،۳'-بیس (۱-متیل-ایندولیل)-۳-متوکسی-۴-هیدروکسی فنیل متان
۴۵	۱-۱۷-۱۲- سنتز ۳،۳'-بیس (۲-متیل-ایندولیل)-۴-ایزوپروپیل فنیل متان
۴۶	۱-۱۷-۱۳- سنتز ۳،۳'-بیس (۵-برومو-ایندولیل) فنیل متان
۴۶	۱-۱۷-۱۴- سنتز ۳،۳'-بیس (ایندولیل)-۲-۴-کلروفنیل تیو) فنیل متان
۴۷	۱-۱۷-۱۵- سنتز سایر بیس ایندولیل متانهای گزارش شده در جداول ۱-۱ و ۲-۱
۴۸	طیفها

۶۹	مراجع
	بخش دوم: افزایش کونژوگه مضاعف ایندولها به انونهای متقارن کاتالیز شده توسط Ru(III)
۷۵	۱-۲- مقدمه
۷۵	۱-۱-۲- تشکیل پیوندهای کربن-کربن
۷۵	۲-۲- واکنشهای مایکل
۸۰	۳-۲- سنتز ایندولهای دارای استخلاف در موقعیت ۳
۸۵	۴-۲- بحث و نتیجه گیری
۸۵	۵-۲- هدف تحقیق
۸۶	۶-۲- نتایج و بحث
۹۴	۶-۲- بهبود نسبت دیاسترئومری
۹۹	۷-۲- کارهای تجربی
۹۹	۱-۷-۲- تکنیکهای عمومی
۹۹	۸-۲- سنتز ۵-دی(۳-ایندولیل)-۵-دی فنیل-پنتان-۳-اون (3aa)
۹۹	۹-۲- سنتز ۵-دی(۳-ایندولیل)-۵-دی (۴-متوکسی فنیل)-پنتان-۳-اون (3ab)
۱۰۰	۱۰-۲- سنتز ۵-دی(۴-کلرو فنیل)-۵-دی (۳-ایندولیل)-پنتان-۳-اون (3ac)
۱۰۰	۱۱-۲- سنتز ۵-دی(۱-متیل-۳-ایندولیل)-۵-دی فنیل-پنتان-۳-اون (3ba)
۱۰۱	۱۲-۲- سنتز ۵-دی(۴-کلرو فنیل)-۵-دی (۱-متیل-۳-ایندولیل)-پنتان-۳-اون (3bc)
۱۰۱	۱۳-۲- سنتز (E)-۵-دی(۴-کلرو فنیل)-۵-دی (۱-متیل-۳-ایندولیل)-پنتان-۱-ان-۳-اون (3'bc)
۱۰۲	۱۴-۲- سنتز ۵-دی(۵-برمو-۳-ایندولیل)-۵-دی فنیل-پنتان-۳-اون (3da)
۱۰۲	۱۵-۲- سنتز ۱-(۳-ایندولیل)-۵-دی (۱-متیل-۳-ایندولیل)-۵-دی فنیل-پنتان-۳-اون (3aba)
۱۰۳	۱۶-۲- سنتز ۴-(۳-ایندولیل)-۴-متیل پنتان-۲-اون

۱۰۳	۱۷-۲- ستر ۴-متیل-۴-(۱-متیل-۳-ایندولیل)-پنتان-۲-اون
۱۰۴	۱۸-۲- ستر سایر مشتقات
۱۰۵	طیفها
۱۱۹	مراجع
بخش سوم: اکسایش ترکیبات آروماتیک و هتروآروماتیک بکمک امواج فراصوت کاتالیز شده توسط	
روتینیم	
۱۲۱	۱-۳- مقدمه
۱۲۴	۲-۳- هدف تحقیق
۱۲۴	۳-۳- نتایج و بحث
۱۳۱	۴-۳- نتیجه گیری
۱۳۳	۵-۳- بخش تجربی
۱۳۳	۱-۵-۳- تکنیکهای عمومی
۱۳۴	۶-۳- اکسایش کرایسن
۱۳۵	۷-۳- تهیه پایرن-۴ و ۵ و ۹ و ۱۰-تتراون
۱۳۵	۸-۳- تهیه پایرن-۴ و ۵ و ۹ و ۱۰-تتراون
۱۳۶	۹-۳- تهیه N-(۲-استیل فنیل)فرم آمید
۱۳۶	۱۰-۳- تهیه سایر محصولات
۱۳۷	۱۱-۳- تهیه محصولات در غیاب تابش فراصوت
۱۳۸	طیفها
۱۴۸	مراجع
بخش چهارم: باز شدن ناحیه گزین حلقه های اپوکسیدی در شرایط بدون حلال کاتالیز شده توسط	
روتینیم، مسیری موثر برای تهیه ایندولهای ۳-آلکیل	

۱۵۰	۴-۱- مقدمه
۱۵۰	۴-۲- واکنشهای کاتالیزوری باز شدن و تبدیلات حلقه اپوکسیدها
۱۵۱	۴-۲-۱- کاتالیزورهای غیر کایرال
۱۵۲	۴-۲-۲- کاتالیزورهای کایرال
۱۵۳	۴-۲-۳- افزایش نوکلئوفیلی ایندولها
۱۵۵	۴-۳- هدف تحقیق
۱۵۵	۴-۴- نتایج و بحث
۱۶۴	۴-۵- بخش تجربی
۱۶۴	۴-۵-۱- تکنیکهای عمومی
۱۶۵	۴-۵-۲- تهیه ۱-(۱- <i>H</i> -ایندول-۳-یل)-۳-فنوکسی پروپان-۲-اول
۱۶۵	۴-۵-۳- تهیه ۱-(۲-متیل-ایندولیل)-۳-فنوکسی پروپان-۲-اول
۱۶۶	۴-۵-۴- تهیه ۱-(۵-برومو ایندولیل)-۳-فنوکسی پروپان-۲-اول
۱۶۶	۴-۵-۵- تهیه ۳-(۲-هیدروکسی-۳-فنوکسی پروپیل)- <i>1H</i> -ایندول-۵-کربونیتریل
۱۶۷	۴-۵-۶- تهیه ۳-(۲-هیدروکسی-۳-فنوکسی پروپیل)- <i>1H</i> -ایندول-۲-کربوکسیلیک اسید
۱۶۷	۴-۵-۷- تهیه ۱-phenoxy-3-(1 <i>H</i> -pyrrolo[2,3- <i>b</i>]pyridin-1-yl)propan-2-ol
۱۶۸	۴-۵-۸- تهیه ۱-آلیلوکسی-۳-(۲-متیل- <i>1H</i> -ایندول-۳-یل) پروپان-۲-اول
۱۶۸	۴-۵-۹- تهیه ۱-بوتوکسی-۳-(<i>1H</i> -ایندول-۳-یل) پروپان-۲-اول
۱۶۹	۴-۵-۱۰- تهیه ۱-بوتوکسی-۳-(۲-متیل- <i>1H</i> -ایندول-۳-یل) پروپان-۲-اول
۱۶۹	۴-۵-۱۱- آلکیلاسیون ایندولها با اپوکسیدهای آریلی
۱۷۰	۴-۶- تهیه محصولات با کمک تابشهای ریزموج
۱۷۱	طیفها

۱۸۵	مراجع
	بخش پنجم: تریمریزاسیون اکسایشی ایندولها و روشهای جایگزین برای تهیه اکسیندولها بکمک کاتالیزور روتنیم
۱۸۷	۱-۵- مقدمه
۱۸۷	۲-۵- هدف تحقیق
۱۸۹	۳-۵- نتایج و بحث
۱۹۴	۴-۵- نتیجه گیری
۱۹۵	۵-۵- بخش تجربی
۱۹۵	۱-۵-۵- تکنیکهای عمومی
۱۹۵	۲-۵-۵- روش عمومی برای تریمریزاسیون ایندولها تحت شرایط اکسایشی
۱۹۶	۳-۵-۵- روش عمومی برای تراکم ایندولها و ایزاتین
۱۹۶	۴-۵-۵- روش عمومی برای تراکم ایندولها و آلدیمین
۱۹۶	۵-۵-۵- تهیه ۳ و ۳-دی (ایندول-۳-ایل) ایندولین-۲-اون 1a
۱۹۶	۶-۵-۵- تهیه ۱-متیل-۳ و ۳-بیس (۱-متیل-ایندول-۳-ایل) ایندولین-۲-اون 2a
۱۹۷	۷-۵-۵- تهیه ۳ و ۳-دی (۵-سیانو-ایندول-۳-ایل)-۵-سیانو ایندولین-۲-اون 3a
۱۹۷	۸-۵-۵- تهیه ۳ و ۳-دی (۵-برمو-ایندول-۳-ایل)-۵-برمو ایندولین-۲-اون 4a
۱۹۷	۹-۵-۵- تهیه ۳ و ۳-دی (۲-متیل-ایندول-۳-ایل) ایندولین-۲-اون 3b
۱۹۸	۱۰-۵-۵- تهیه ۳-هیدروکسی-۳- (۳-متیل-ایندول-۲-ایل) ایندولین-۲-اون 4b
۱۹۸	۱۱-۵-۵- تهیه ۳ و ۳-دی (۵-سیانو-ایندول-۳-ایل) ایندولین-۲-اون 5b
۱۹۹	۱۲-۵-۵- تهیه ۳ و ۳-دی (۵-برمو-ایندول-۳-ایل) ایندولین-۲-اون 6b
۲۰۰	طیفها

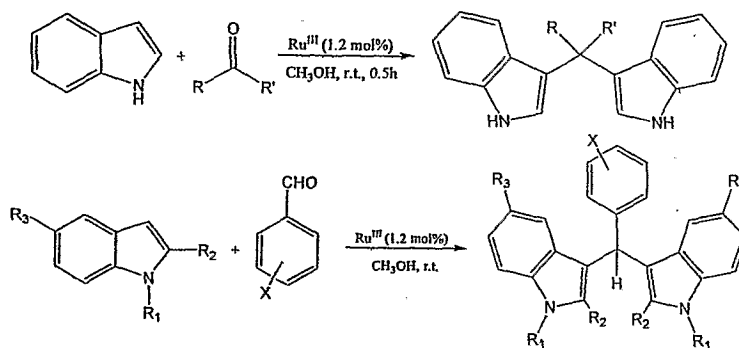
۲۱۰	مراجع
	بخش ششم: افزایش مایکل ایندولها به هورمونهای استروئیدی بکمک کاتالیزور روتنیم (III)
۲۱۱	۶-۱- مقدمه
۲۱۱	۶-۲- هدف تحقیق
۲۱۲	۶-۳- نتایج و بحث
۲۱۵	۶-۴- نتیجه گیری
۲۱۶	۶-۵- بخش تجربی
۲۱۶	۶-۱-۵- تکنیکهای عمومی
۲۱۶	۶-۲-۵- روش عمومی افزایش ایندولها به استروئیدها
۲۱۶	۶-۳-۵- تهیه محصول 1a (جدول ۱-۶، مدخل ۱)
۲۱۶	۶-۴-۵- تهیه محصول 2a (جدول ۱-۶، مدخل ۲)
۲۱۷	۶-۵-۵- تهیه محصول 3a (جدول ۱-۶، مدخل ۳)
۲۱۷	۶-۶-۵- تهیه محصول 4a (جدول ۱-۶، مدخل ۴)
۲۱۷	۶-۷-۵- تهیه محصول 5a (جدول ۱-۶، مدخل ۵)
۲۱۸	۶-۸-۵- تهیه محصول 6a (جدول ۱-۶، مدخل ۶)
۲۱۸	۶-۹-۵- تهیه محصولات با کمک تابشهای ریزموج
۲۱۹	طیفها
۲۲۸	مراجع

		فهرست شکل های بخش ۱			
۸۲	۱۴-۲	۲۰	۳۰-۱		
۸۳	۱۵-۲	۲۰	۳۱-۱	صفحه	شکل
۸۳	۱۶-۲	۲۰	۳۲-۱	۴	۱-۱
۸۴	۱۷-۲	۲۱	۳۳-۱	۵	۲-۱
۸۴	۱۸-۲	۲۱	۳۴-۱	۵	۳-۱
۸۵	۱۹-۲	۲۲	۳۵-۱	۶	۴-۱
۸۶	۲۰-۲	۲۳	۳۶-۱	۶	۵-۱
۹۰	۲۱-۲	۲۳	۳۷-۱	۷	۶-۱
۹۱	۲۲-۲	۲۴	۳۸-۱	۷	۷-۱
۹۳	۲۳-۲	۲۴	۳۹-۱	۸	۸-۱
	فهرست شکل های بخش ۳	۲۴	۴۰-۱	۸	۹-۱
صفحه	شکل	۲۵	۴۱-۱	۹	۱۰-۱
۱۲۲	۱-۳	۲۶	۴۲-۱	۹	۱۱-۱
۱۲۲	۲-۳	۳۴	۴۳-۱	۹	۱۲-۱
۱۲۳	۳-۳	۳۴	۴۴-۱	۱۰	۱۳-۱
۱۲۳	۴-۳	۳۶	۴۵-۱	۱۱	۱۴-۱
۱۳۱	۵-۳		فهرست شکل های بخش ۲	۱۱	۱۵-۱
	فهرست شکل های بخش ۴	صفحه	شکل	۱۲	۱۶-۱
صفحه	شکل	۷۵	۱-۲	۱۲	۱۷-۱
۱۵۰	۱-۴	۷۶	۲-۲	۱۳	۱۸-۱
۱۵۰	۲-۴	۷۷	۳-۲	۱۳	۱۹-۱
۱۵۱	۳-۴	۷۷	۴-۲	۱۴	۲۰-۱
۱۵۱	۴-۴	۷۸	۵-۲	۱۵	۲۱-۱
۱۵۲	۵-۴	۷۸	۶-۲	۱۵	۲۲-۱
۱۵۲	۶-۴	۷۹	۷-۲	۱۶	۲۳-۱
۱۵۳	۷-۴	۷۹	۸-۲	۱۶	۲۴-۱
۱۵۳	۸-۴	۸۰	۹-۲	۱۷	۲۵-۱
۱۵۶	۹-۴	۸۰	۱۰-۲	۱۷	۲۶-۱
۱۵۶	۱۰-۴	۸۰	۱۱-۲	۱۸	۲۷-۱
۱۵۸	۱۱-۴	۸۱	۱۲-۲	۱۸	۲۸-۱
۱۶۱	۱۲-۴	۸۲	۱۳-۲	۱۹	۲۹-۱

فهرست شکل های بخش ۵	شکل
صفحه	۱-۵
۱۸۹	
فهرست شکل های بخش ۶	شکل
صفحه	۱-۶
۲۱۲	

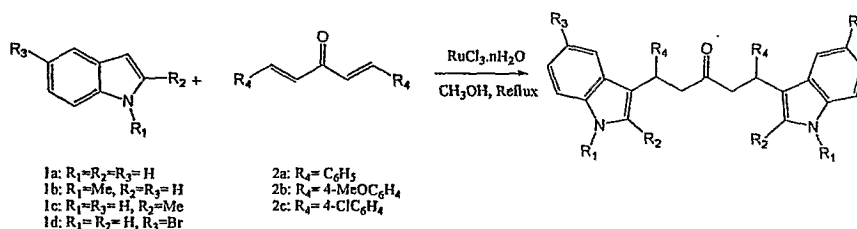
واکنشهای کاتالیز شده توسط فلزات واسطه سهم گسترده ای در توسعه شیمی آلی سنتزی داشته اند و روشهای سنتزی بسیاری بر پایه کمپلکسهای فلزات واسطه گروه ۸ در مقادیر استوکیومتری و یا کاتالیزوری گزارش شده اند. روتنیم در مقایسه با دیگر فلزات گروه ۸ نظیر رودیم، فلزی نسبتا ارزان است و گستره وسیعی از کمپلکسهای روتنیمی بر پایه $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ بعنوان ماده اولیه تهیه شده اند. از سوی دیگر توسعه روش های سنتزی جدید و موثر برای تهیه مشتقات ایندول بدلیل اهمیت بیولوژیکی شان، توجه ویژه ای را در سنتزهای آلی به خود اختصاص داده است. در این رساله کاربردهای ترکیبات روتنیمی بعنوان کاتالیزور همگن در سنتزهای آلی مد نظر قرار گرفته است.

در بخش اول این رساله سنتز بیس (ایندولیل) متانها از طریق تراکم ایندولها با آلدیدها یا کتونهای مختلف با استفاده از Ru^{III} بعنوان کاتالیزور تشریح شده است. مشخص شد که سیستم کاتالیزوری مبتنی بر روتنیم منجر به تشکیل محصولات مطلوب تحت شرایط بسیار ملایم با راندمان بالا می گردد (شمای ۱).



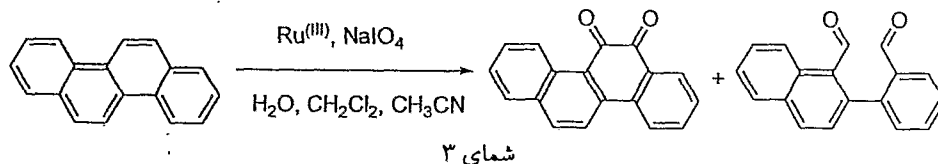
شمای ۱

در بخش دوم این رساله افزایش کوزوگه مضاعف ایندولها به دی انونهای متقارن (دی بنزیدین استونها) با استفاده از Ru^{III} بعنوان کاتالیزور گزارش شده است. مشخص شد که سیستم کاتالیزوری مبتنی بر روتنیم منجر به تشکیل دو پیوند کربن-کربن بصورت تک ظرفی با راندمان بالا می شود (شمای ۲).

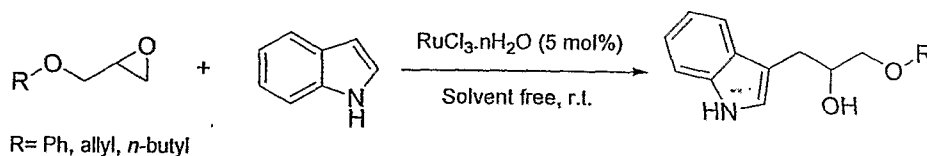


شمای ۲

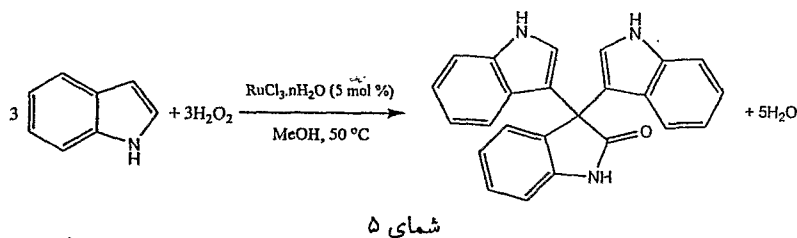
در بخش سوم این رساله اکسایش ترکیبات آروماتیک و هتروآروماتیک بکمک امواج فراصوت با استفاده از کاتالیزور روتنیم گزارش شده است. مشخص شد که تابش دهی فراصوت در یک سیستم دوفازی مرکب از آب، استونتریل، دی کلرومتان، سدیم متاپریدات و مقادیر کاتالیزوری از روتنیم کلراید هیدرات واکنشهای اکسایش را برای حصول محصولات مطلوب با راندمان بالا تسریع می بخشد (شمای ۳).



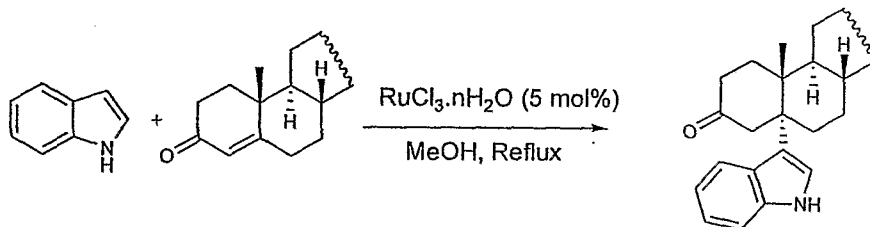
در بخش چهارم، باز شدن ناحیه گزین حلقه های اپوکسیدی در شرایط بدون حلال توسط کاتالیزور همگن روتنیم گزارش شده است. مشخص شد که آلکیلاسیون فریدل-کرافتس ایندولها در شرایط بسیار ملایم بصورت کاملاً موثر انجام شده و منجر به ۳-آلکیل ایندولها با راندمان بالا می گردد (شمای ۴).



در بخش پنجم این رساله تهیه اکسیندولها از طریق تریمریزاسیون تک طرفی ایندولها تحت شرایط اکسایشی و از طریق تراکم ایندولها با ایزاتینها و ایمینهای مشتق از ایزاتین گزارش شده است. محصولات مطلوب تحت شرایط بسیار ملایم تشکیل شدند (شمای ۵).



در بخش ششم این رساله افزایش دیاسترنوگزین ایندولها به ترکیبات کربونیلی غیر اشباع آلفا و بتا از نوع هورمونهای استروئیدی بررسی شده است (شمای ۶).



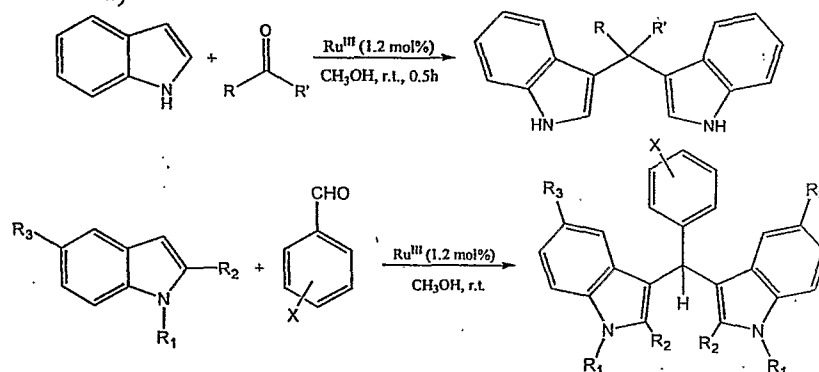
کلیدواژه ها: روتنیم، تراکم آلدولی، اکسایش، دی اتونهای متقارن، اپوکسیدها، تریمریزاسیون اکسایشی، هورمونهای استروئیدی، ناحیه گزینی.

Abstract

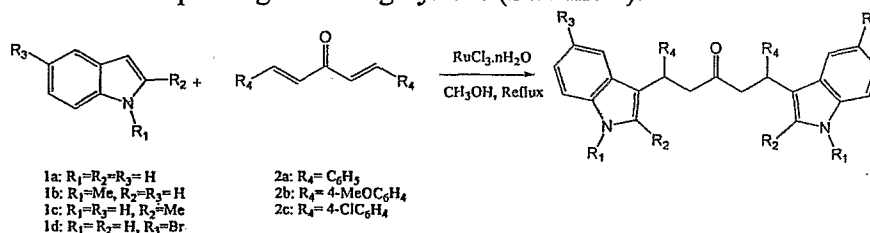
Application of Ruthenium compounds in organic synthesis as homogeneous catalyst
Alireza Khorshidi Hosseini

Metal-catalyzed reactions have made a great contribution to the recent growth of organic synthesis, and a variety of synthetic methods have been reported using mainly Group VIII transition metal complexes in stoichiometric or catalytic amounts. Ruthenium is relatively inexpensive in comparison with the other Group VIII transition metals such as Rhodium, and a wide variety of Ruthenium complexes have been prepared using $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as the starting material. On the other hand, the development of new efficient synthetic methods leading to indole derivatives continues to receive much attention in organic synthesis because of their biological activities. In the present thesis, application of Ruthenium as homogeneous catalyst in organic synthesis has been investigated.

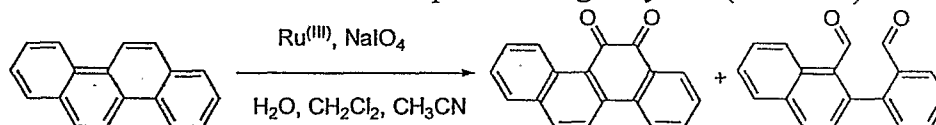
In the first chapter, synthesis of bis(indolyl)methanes through condensation of indoles and various aldehydes or ketones using Ru^{III} as catalyst is reported. It was found that the catalytic system involving Ru^{III} affords the products smoothly under very mild conditions in good to high yields (Scheme 1).



In the second chapter, double-conjugate 1,4-addition of indoles to dibenzylidenacetones using Ru^{III} as catalyst is reported. It was found that the system involving Ru^{III} catalyzes formation of two C-C bonds in one pot in good to high yields (Scheme 2).

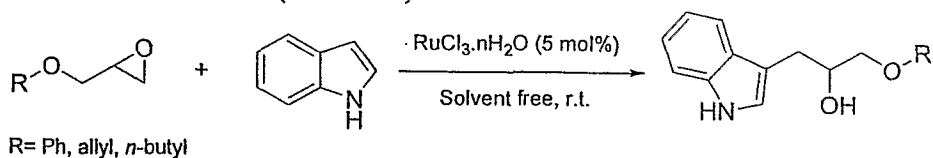


In the third chapter, Ruthenium-catalyzed oxidation of aromatic and heteroaromatic compounds is reported. It was found that ultrasonic irradiation in a biphasic system consisting of substrate, CH_2Cl_2 , H_2O , CH_3CN , NaIO_4 and catalytic amounts of $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, accelerates the oxidation reaction to afford the desired products in good yields (Scheme 3).



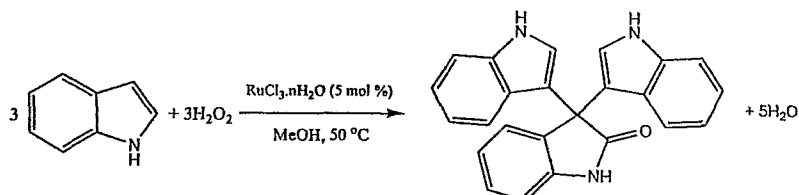
In the fourth chapter, Ruthenium-catalyzed regioselective ring-opening of aliphatic and aryl epoxides under solvent-free conditions is reported. It was found that $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ catalyzes

the Friedel–Crafts type alkylation of indoles, providing 3-alkylated derivatives in good yields under mild reaction conditions (Scheme 4).



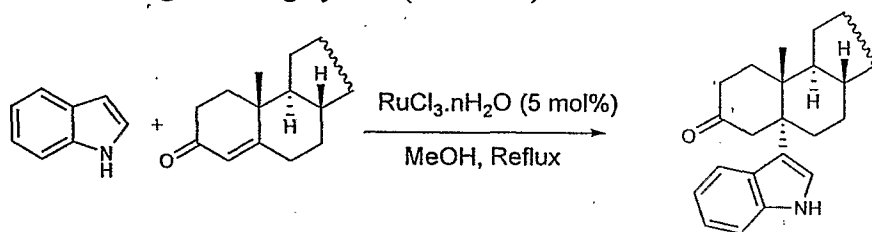
Scheme 4

In the fifth chapter, Ruthenium-catalyzed preparation of oxindoles from one-pot trimerization of indoles under oxidative conditions, and from electrophilic substitution reaction of indoles with isatins or isatin derived imines under very mild reaction conditions is reported (Scheme 5).



Scheme 5

In the last chapter, diastereoselective conjugate 1,4-addition of indoles to α,β -unsaturated carbonyl compounds (hormone steroids) using Ru^{III} as catalyst is reported. It was found that $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ catalyzes the Michael addition of indoles to hormone steroids, providing new 3-alkylated derivatives in good to high yields (Scheme 6).



Scheme 6

Keywords: Ruthenium, Aldol condensation, Oxidation, Symmetric dienones, Epoxides, Oxidative trimerization, Hormone steroids, Regioselectivity.

مقدمہ کلی

۱-۱- معرفی

روتنیم:

نماد اتمی: Ru

عدد اتمی: ۴۴

وزن اتمی: ۱۰۱/۰۷

آرایش الکترونی: $[Kr]4d^7 5s^1$ حالات اکسایش: از -۲ در $Ru(CO)_4^{-2}$ تا +۸ در RuO_4

مشخصات: فلز سخت و براق دارای ساختار کریستالی hcp

دارای هفت ایزوتوپ طبیعی و بیست ایزوتوپ مصنوعی می باشد.

تاریخچه، فراوانی و کاربردها:

روتنیم بعنوان یک عنصر جدید توسط جی دبلیو اوسان^۱ در ۱۸۲۸ شناسایی شد. وی این عنصر را در ته مانده های نامحلول حاصل

از انحلال سنگ معدن پلاتین (مربوط به کوه های اورال روسیه) در تیزاب سلطانی پیدا کرد و آنرا بواسطه نام لاتین روسیه یعنی

روتینیا^۲، روتنیم نامید. ولیکن کشف این عنصر در واقع به کلاوس^۳ نسبت داده می شود چرا که وی در ۱۸۴۴ دریافت که اکسید

روتنیمی که اوسان بدست آورده بود بسیار ناخالص بود. وی توانست روتنیم را بصورت فلز خالص تهیه کند.

فراوانی روتنیم در پوسته زمین بمیزان ۰/۰۰۱ میلی گرم بر کیلوگرم بر آورد می شود که با رودیم و ایریدیم قابل مقایسه است. این

عنصر بعنوان مقاوم کننده آلیاژها بکار می رود، بعنوان مثال افزایش ۰/۱ درصد روتنیم به تیتانیم مقاومت آنرا در برابر خوردگی

بسیار افزایش می دهد.

واکنشها:

فلز روتنیم در برابر اسیدها از جمله تیزاب سلطانی پایدار است. هنگامیکه در دمای ۵۰۰ الی ۷۰۰ درجه سانتیگراد در هوا حرارت

داده شود به دی اکسید روتنیم^۴ تبدیل می گردد که جامد بلوری با ساختار روتیل است. اما در دمای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه RuO_3

تشکیل خواهد شد. هالوژنها هم در دماهای بالا به فلز روتنیم حمله می کنند. مثلا گاز کلر در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد، نمک

سیاهرنگ $RuCl_3$ را تولید خواهد کرد که در آب و نیز در الکل نامحلول می باشد.

¹ G. W. Osann

² Ruthenia

³ Klaus

⁴ RuO_2