

دانشکده علوم

گروه شیمی

(گرایش معدنی)

عنوان

تهیه و کاربرد کمپلکس های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن و ناهمگن در سنتز های آلی

از:

حنانه حیدری صوفیانی

استاد راهنما:

دکتر خلیل طباطبائیان

استادان مشاور:

دکتر منوچهر مامقانی

دکتر نصرت ۰۰۰۱ محمودی

تیرماه ۱۳۹۱

تقدیم به

امام و مولایمان

صاحب امر و زمان حضرت ولی عصر (عج)

و

گل‌های سپید بوستان زندگیم

پدر و مادر مهربان و فداکارم

و همسر صبور و گرامیم

فصل اول

مقدمه کلی

۲	۱- مقدمه
۲	۱-۱- روتنیم هالید
۴	۲-۱- کمپلکس‌ها و ترکیبات روتنیم با عدد اکسایش (II, III)
۴	۱-۲-۱- کمپلکس‌های روتنیم با لیگاندهای فسفین نوع سوم
۷	۳-۱- کاربرد ترکیبات روتنیم
۷	۱-۳-۱- کاربرد کاتالیزی ترکیبات روتنیم در واکنش‌های آلی: کاتالیزگرهای همگن
۸	۳-۱-۱- اثرات لیگاند: لیگاندهای فسفین و فسفیت: اثرات الکترونی
۹	۳-۱-۲- ترکیبات روتنیم به عنوان لوئیس اسید در سنتزهای آلی: فعالسازی نیتریل‌ها
۱۳	۳-۱-۳- سنتز ترکیبات هتروسیکل
۱۷	۳-۱-۲- ترکیبات ناهمگن روتنیم
۱۸	۳-۱-۲-۱- ساختار مونت موریلونیت
۲۰	۳-۳-۱- تفاوت کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن
۲۱	مراجع فصل اول

فصل دوم

استفاده از نمک روتنیم(III) به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات بیس کومارین

۲۴	۲-۱- مقدمه
۲۶	۲-۲- هدف تحقیق
۲۷	۲-۳- بخش تجربی
۲۷	۲-۳-۱- مواد شیمیایی

فهرست مطالب

۲۷	۲-۳-۲- دستگاههای طیف بینی
۲۷	۲-۳-۱- طیف ارتعاشی
۲۷	۲-۳-۲- طیف NMR
۲۷	۲-۳-۳- طیف جرمی
۲۷	۲-۳-۴- آنالیز عنصری
۲۷	۲-۳-۵- نقطه ذوب
۲۸	۲-۴- سنتز محصولات
۲۸	۲-۴-۱- سنتز ۳،۳- (۳،۴- دی متوکسی بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2a)
۲۸	۲-۴-۲- سنتز ۳،۳- (۲- نیترو سینامیلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2b)
۲۹	۲-۴-۳- سنتز ۳،۳- (۲- هیدروکسی ۳- متوکسی بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2c)
۳۰	۲-۴-۴- سنتز ۳،۳- (۳،۴- دی فلورو بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2d)
۳۱	۲-۴-۵- سنتز ۳،۳- (۲- کلرو ۶- فلورو بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2e)
۳۲	۲-۴-۶- سنتز ۳،۳- (۳- فنوکسی بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2g)
۳۲	۲-۴-۷- سنتز ۳،۳- (۳- ایندولیل متیل)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2h)
۳۲	۲-۴-۸- سنتز ۳،۳- (بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2i)
۳۳	۲-۴-۹- سنتز ۳،۳- (۴- کلرو بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2j)
۳۳	۲-۴-۱۰- سنتز ۳،۳- (۴- متوکسی بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2k)
۳۳	۲-۴-۱۱- سنتز ۳،۳- (پروپیلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2l)
۳۴	۲-۴-۱۲- سنتز ۳،۳- (۴- سیانو بنزلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) (2m)
۳۵	۲-۵- نتایج و بحث
۵۱	مراجع فصل دوم

فصل سوم، بخش اول

بررسی عملکرد کمپلکس‌های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات

دی هیدروپیرانو کرومن‌ها

۵۴	۳-۱-مقدمه
۵۶	۳-۲-هدف تحقیق
۵۷	۳-۳-بخش تجربی
۵۷	۳-۳-۱-مواد شیمیایی
۵۷	۳-۳-۲-دستگاه‌های طیف بینی
۵۷	۳-۳-۱-۲-طیف ارتعاشی
۵۷	۳-۳-۲-۲-طیف NMR
۵۷	۳-۳-۲-۳-طیف UV
۵۷	۳-۳-۴-آنالیز عنصری
۵۷	۳-۳-۵-نقطه ذوب
۵۸	۳-۴-سنتز کمپلکس‌ها
۵۸	۳-۴-۱-سنتز کمپلکس دی کلرو تریس تری فنیل فسفین روتنیم (II)
۵۸	۳-۴-۲-سنتز کمپلکس دی برومو تتراکیس تری فنیل فسفین روتنیم (II)
۵۸	۳-۵-سنتز محصولات
۵۸	۳-۵-۱-سنتز ۲-آمینو-۴-(۳-فنیل)-۵-اکسو-۵H-پیرانو [3,2-C] کرومن-۳-کربونیتریل (3a)
۵۹	۳-۵-۲-سنتز ۲-آمینو-۴-(۳،۴-دی متوکسی-فنیل)-۵-اکسو-۵H-پیرانو [3,2-C] کرومن-۳-کربونیتریل (3b)
۵۹	۳-۵-۳-سنتز ۲-آمینو-۴-(۳-نیترو-فنیل)-۵-اکسو-۵H-پیرانو [3,2-C] کرومن-۳-کربونیتریل (3c)
۶۰	۳-۵-۴-سنتز ۲-آمینو-۴-(۴-سیانو-فنیل)-۵-اکسو-۵H-پیرانو [3,2-C] کرومن-۳-کربونیتریل (3d)
۶۰	۳-۵-۵-سنتز ۲-آمینو-۴-(۳-فنوکسی-فنیل)-۵-اکسو-۵H-پیرانو [3,2-C] کرومن-۳-کربونیتریل (3e)
۶۱	۳-۵-۶-سنتز ۲-آمینو-۴-(۲و۴-دی کلرو-فنیل)-۵-اکسو-۵H-پیرانو [3,2-C] کرومن-۳-کربونیتریل (3f)

فهرست مطالب

۶۲	۳-۵-۷- سنتز ۲- آمینو-۴- (۴- متوکسی فنیل)-۵- اکسو- H ₄ , H ₅ - پیرانو [3,2-c] کرومن-۳- کربونیتریل (3g)
۶۲	۳-۵-۸- سنتز ۲- آمینو-۴- (۴- نیترو فنیل)-۵- اکسو- H ₄ , H ₅ - پیرانو [3,2-c] کرومن-۳- کربونیتریل (3h)
۶۲	۳-۵-۹- سنتز ۲- آمینو-۴- (۲- کلرو فنیل)-۵- اکسو- H ₄ , H ₅ - پیرانو [3,2-c] کرومن-۳- کربونیتریل (3i)
۶۳	۳-۵-۱۰- سنتز ۲- آمینو-۴- (پیریدین-۴- ایل)-۵- اکسو- H ₄ , H ₅ - پیرانو [3,2-c] کرومن-۳- کربونیتریل (3j)
۶۴	۳-۵-۱۱- سنتز ۴،۴- (۱،۳- فنیلن) بیس (۲- آمینو-۵- اکسو- H ₄ , H ₅ - پیرانو [3,2-c] کرومن-۳- کربونیتریل (5a)
۶۵	۳-۶- نتایج و بحث

فصل سوم، بخش دوم

استفاده از کمپلکس روتنیم (II) به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات تترا هیدروبنزو پیران

۸۱	۳-۷- مقدمه
۸۲	۳-۸- هدف تحقیق
۸۳	۳-۹- سنتز محصولات
۸۳	۳-۹-۱- سنتز ۲- آمینو-۳- سیانو-۴- (۴- سیانو فنیل)-۷ و ۷- دی متیل-۵- اکسو- H ₄ -۵، ۶، ۷، ۸- تتراهیدروبنزو [b] پیران (7a)
	۳-۹-۲- سنتز ۲- آمینو-۳- سیانو-۴- (۳- فنو کسی فنیل)-۷ و ۷- دی متیل-۵- اکسو- H ₄ -۵، ۶، ۷، ۸-
۸۳	تترا هیدروبنزو [b] پیران (7b)
۸۴	۳-۹-۳- سنتز ۲- آمینو-۳- سیانو-۴- (ایزوپرو پیل فنیل)-۷ و ۷- دی متیل-۵- اکسو- H ₄ -۵، ۶، ۷، ۸- تتراهیدروبنزو [b] پیران (7c)
۸۴	۳-۹-۴- سنتز ۲- آمینو-۳- سیانو-۴- (۴- متیل فنیل)-۷ و ۷- دی متیل-۵- اکسو- H ₄ -۵، ۶، ۷، ۸- تتراهیدروبنزو [b] پیران (7d)
۸۵	۳-۹-۵- سنتز ۲- آمینو-۳- سیانو-۴- (۴- نیترو فنیل)-۷ و ۷- دی متیل-۵- اکسو- H ₄ -۵، ۶، ۷، ۸- تتراهیدروبنزو [b] پیران (7e)
۸۶	۳-۱۰- نتایج و بحث
۹۴	مراجع فصل سوم

فصل چهارم

بررسی عملکرد کمپلکس‌های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن و ناهمگن در سنتز مشتقات ایمیدازول

۹۷	۴-۱-مقدمه
۹۹	۴-۲-هدف تحقیق
۱۰۰	۴-۳-بخش تجربی
۱۰۰	۴-۳-۱-مواد شیمیایی
۱۰۰	۴-۳-۲-دستگاه‌های طیف‌بینی
۱۰۰	۴-۳-۱-۲-طیف ارتعاشی
۱۰۰	۴-۳-۲-۲-طیف NMR
۱۰۰	۴-۳-۲-۳-طیف UV
۱۰۰	۴-۳-۲-۴-آنالیز عنصری
۱۰۰	۴-۳-۲-۵-نقطه ذوب
۱۰۰	۴-۳-۲-۶-طیف TEM
۱۰۱	۴-۳-۲-۷-الگوی پراش XRD
۱۰۱	۴-۳-۲-۸-طیف EDX
۱۰۱	۴-۳-۲-۹-طیف DRS
۱۰۱	۴-۴-سنتز کمپلکس‌ها
۱۰۱	۴-۴-۱-سنتز کمپلکس دی کلرو تریس تری فنیل فسفین روتنیم
۱۰۱	۴-۴-۲-سنتز کمپلکس دی برموتتراکیس تری فنیل فسفین روتنیم
۱۰۱	۴-۵-تهیه Ru/K10
۱۰۲	۴-۵-۱-روش اسپکتروسکوپی کمپلکس روتنیم- تیواوره برای تعیین میزان روتنیم نشانده شده در بستر مونت موریلونیت
۱۰۴	۴-۵-۲-مقدار جذب روتنیم ساپورت شده بر روی بستر مونت موریلونیت (Ru/K10 -117mg/4g)
۱۰۴	۴-۶-تهیه Ru/MgO

فهرست مطالب

۱۰۵	۷-۴- سنتز محصولات
۱۰۵	۷-۴-۱- سنتز (۴-سیانو فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3a)
۱۰۶	۷-۴-۲- سنتز (۳-دی متوکسی فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3b)
۱۰۶	۷-۴-۳- سنتز (۲-هیدروکسی ۳- متوکسی فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3c)
۱۰۶	۷-۴-۴- سنتز (۴-متوکسی فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3d)
۱۰۷	۷-۴-۵- سنتز (۳-فنوکسی فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3e)
۱۰۷	۷-۴-۶- سنتز (۴-ایزوپروپیل فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3f)
۱۰۸	۷-۴-۷- سنتز (۲-متیل فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3g)
۱۰۹	۷-۴-۸- سنتز (۴-دی متیل آمینو فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3h)
۱۰۹	۷-۴-۹- سنتز (۴-متیل فنیل) و ۴-دی فنیل H ₁ - ایمیدازول (3i)
۱۱۰	۸-۴- نتایج و بحث
۱۱۰	۸-۴-۱- استفاده از سیستم کاتالیزی همگن روتنیم
۱۱۲	۸-۴-۲- استفاده از سیستم کاتالیزی ناهمگن روتنیم
۱۱۲	۸-۴-۲-۱- تهیه Ru/K10
۱۱۲	۸-۴-۲-۲- نتایج مقدار جذب روتنیم بر روی بستر مونت موریلونیت به روش اسپکتروسکوپی
۱۱۲	۸-۴-۲-۳- نتایج بررسی الگوی XRD
۱۱۴	۸-۴-۲-۴- بررسی کاتالیز گر Ru/K10 به روش آنالیز عنصری EDX
۱۱۴	۸-۴-۲-۵- نتایج بررسی طیف DRS Ru/K10
۱۱۶	۸-۴-۲-۶- بهینه سازی عملکرد کاتالیزی Ru/K10 در سنتز ایمیدازول در واکنش مدل
۱۱۸	۸-۴-۲-۷- تهیه Ru/MgO
۱۱۹	۸-۴-۲-۸- نتایج بررسی الگوی XRD
۱۲۱	۸-۴-۲-۹- بررسی کاتالیز گر Ru/MgO به روش آنالیز عنصری EDX
۱۲۲	۸-۴-۲-۱۰- نتایج بررسی طیف DRS Ru/MgO

فهرست مطالب

۱۲۲	۱۱-۲-۸-۴- نتایج بررسی تصاویر TEM
۱۲۵	۱۲-۲-۸-۴- بررسی عملکرد کاتالیزی Ru/MgO در سنتز ایمیدازول در واکنش مدل
	۱۳-۲-۸-۴- سنتز مشتقات ایمیدازول تحت شرایط بهینه
۱۲۶	
۱۳۵	مراجع فصل چهارم
۱۳۸	پیوست

فصل اول

مقدمه کلی

- ۲ شمای (۱-۱): سنتز RuCl_3 -
- ۳ شمای (۲-۱): تبدیل فاز RuCl_3 - به RuCl_3 -
- ۵ شمای (۳-۱): سنتز کمپلکسهای روتنیم ترشری فسفین
- ۵ شمای (۴-۱): سنتز کمپلکسهای ترشری فسفین به وسیله فرایند جابه جایی $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
- ۶ شمای (۵-۱): تفاوت طول پیوند در کمپلکسهای $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ و $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$
- ۱۰ شمای (۶-۱): واکنش نیتریلها با آمینها در حضور کاتالیزگر روتنیم (II)
- ۱۱ شمای (۷-۱): واکنش نیتریلها با الکلها در حضور کاتالیزگر روتنیم (II)
- ۱۲ شمای (۸-۱): مکانیسم پیشنهادی واکنش نیتریلها با الکلها در حضور کاتالیزگر روتنیم (II)
- ۱۲ شمای (۹-۱): واکنش نیتریلها با آلدهیدها
- ۱۳ شمای (۱۰-۱): مکانیسم پیشنهادی واکنش نیتریلها با آلدهیدها در حضور کاتالیزگر روتنیم (II)
- ۱۵ شمای (۱۱-۱): سنتز H_2 (H-۵) فوران با کاتالیزگر $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
- ۱۵ شمای (۱۲-۱): مکانیسم پیشنهادی برای سنتز H_2 (H-۵) فوران
- ۱۵ شمای (۱۳-۱): سنتز فتالید در حضور کاتالیزگر روتنیم
- ۱۶ شمای (۱۴-۱): کربونیل دار شدن الکلهای آلنیل کاتالیز شده با روتنیم (۰)
- ۱۶ شمای (۱۵-۱): سیکلو کرین دار شدن آلنهای دارای گروه هیدروکسیل و تولید لاکتون کاتالیز شده با روتنیم (۰)
- ۱۷ شمای (۱۶-۱): سیکلو کرین دار شدن کاتالیز شده با روتنیم (۰)

فصل دوم

استفاده از نمک روتنیم(III) به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات بیس کومارین

- ۲۴ شمای (۱-۲): واکنش تراکمی آلدهیدها با ۴-هیدروکسی کومارین در حضور کاتالیزگر Et_2AlCl
- ۲۵ شمای (۲-۲): مکانیسم سنتز بیس کومارینها توسط کاتالیزگر Et_2AlCl
- ۲۶ شمای (۳-۲): سنتز بیس کومارین به عنوان فرآورده جانبی با استفاده از کاتالیزگر هتروپلی اسید

- ۳۵ شمای (۲-۴): واکنش تراکمی برای سنتز ۳ و ۳' (۳ و ۴-دی متوکسی بنزیدین)- بیس (۴-هیدروکسی کومارین)
- ۳۷ شمای (۲-۵): سنتز مشتقات بیس کومارین تحت شرایط بهینه در حضور کاتالیزگر $RuCl_3 \cdot xH_2O$
- ۴۱ شمای (۲-۶): واکنش ۴-هیدروکسی کومارین با آمید در حضور کاتالیزگر $RuCl_3 \cdot xH_2O$
- ۴۶ شمای (۲-۷): مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات بیس کومارین با استفاده از کاتالیزگر نمک روتنیم (III)

فصل سوم ، بخش اول

بررسی عملکرد کمپلکس های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو کرومن ها

- ۵۵ شمای (۳-۱): مکانیسم پیشنهادی در حضور کاتالیزگر هتروپلی اسید
- ۶۵ شمای (۳-۲): واکنش سه جزئی برای سنتز ۲-آمینو-۴-(فنیل)-۵-اکسو ۴،۵-دی هیدروپیرانو کرومن-۳-کربونیتریل
- ۷۷ شمای (۳-۳): مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو کرومن

فصل سوم، بخش دوم

استفاده از کمپلکس روتنیم (II) به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات تترای هیدروبنزو پیران ها

- ۸۱ شمای (۳-۴): مکانیسم پیشنهادی در حضور کاتالیزگر MgO

فصل چهارم

بررسی عملکرد کمپلکس های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن و ناهمگن در سنتز مشتقات ایمیدازول

- ۹۸ شمای (۴-۱): مکانیسم پیشنهادی در حضور کاتالیزگر I_2
- ۱۰۳ شمای (۴-۲): نمودار خطی جذب بر حسب غلظت برای محلول های استاندارد
- ۱۱۰ شمای (۴-۳): واکنش سه جزئی برای سنتز ۲-(۴-سیانوفیل) ۴ و ۵-دی فنیل H۱- ایمیدازول در سیستم کاتالیزی همگن روتنیم
- ۱۱۶ شمای (۴-۴): واکنش مدل با استفاده از بنزیل (1a) ، آمونیوم استات و ۴-سیانو بنزآلدهید (2a) در سیستم کاتالیزی ناهمگن
- شمای (۴-۵): مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ایمیدازول سه استخلافی

فصل اول

مقدمه کلی

- شکل (۱-۱): ساختار بلوری -RuCl_3 ۳
- شکل (۲-۱): ساختار بلوری -RuCl_3 ۴
- شکل (۳-۱): ساختار مونت موریلونیت ۱۹

فصل دوم

استفاده از نمک روتنیم(III) به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات بیس کومارین

- شکل (۱-۲): ساختار بلوری ۳،۳- (بنزیلیدن)- بیس (۴- هیدروکسی کومارین) ۲۵

فصل سوم، بخش اول

بررسی عملکرد کمپلکس‌های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات دی هیدروپیرانوکرومن‌ها

- شکل (۱-۳): طیف UV-Vis $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ در حلال متانول ۷۳

فصل سوم، بخش دوم

استفاده از کمپلکس روتنیم(II) به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات تترا هیدروبنزوپیران‌ها

- شکل (۲-۳): ساختار بلوری ترکیب ۲- آمینو-۳-سیانو-۴- (۴-متیل فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴-هیدروبنزوپیران ۵،۶،۷،۸- ۸۲

تتراهیدروبنزو [b]پیران (7d)

فصل چهارم

بررسی عملکرد کمپلکس‌های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن و ناهمگن در سنتز مشتقات ایمیدازول

- شکل (۱-۴): طیف UV-Vis متعلق به محلول‌های استاندارد و مجهول ۱۰۲

شکل (۲-۴): طیف UV-Vis متعلق به محلول‌های استاندارد و مجهول

- شکل (۳-۴): الگوی پراش K10 ۱۰۳

- شکل (۴-۴): الگوی پراش Ru /K10 ۱۱۳

- شکل (۵-۴): طیف EDX مربوط به Ru/K10 ۱۱۴

- شکل (۶-۴): طیف $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Ru/K10 DRS ۱۱۵

- ۱۱۹ شکل (۷-۴): طیف XRD مربوط به MgO تجارتي
- ۱۲۰ شکل (۸-۴): طیف XRD مربوط به Ru/MgO
- ۱۲۱ شکل (۹-۴): طیف EDX مربوط به Ru/MgO
- شکل (۱۰-۴): طیف DRS مربوط به Ru/MgO، RuCl₃.xH₂O

فصل اول

مقدمه کلی

جدول (۱-۱): نتایج سنتز آمیدهای گوناگون ۱۱

جدول (۲-۱): نتایج سنتز استرهای گوناگون ۱۱

فصل دوم

استفاده از نمک روتنیم(III) به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات بیس کومارین

جدول(۱-۲): بررسی اثر حلال‌های مختلف در واکنش ۳،۴ دی متوکسی بنزآلدئید و ۴- هیدروکسی کومارین ۳۶

جدول(۲-۲): بررسی اثر دما در واکنش ۳،۴ دی متوکسی بنزآلدئید و ۴- هیدروکسی کومارین ۳۷

جدول(۳-۲): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در واکنش ۳،۴ دی متوکسی بنزآلدئید و ۴- هیدروکسی کومارین ۳۷

جدول(۴-۲): واکنش آلدئیدهای مختلف با ۴-هیدروکسی کومارین تحت شرایط بهینه در حضور کاتالیزگر $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ۳۹

جدول(۵-۲): داده‌های طیف جرمی محصول (2g) ۴۶

جدول(۶-۲): بررسی تاثیر کاتالیزگر بازیافتی روی بازده واکنش ۴۸

جدول(۷-۲): مقایسه روشهای مختلف کاتالیزی در سنتز مشتقات بیس کومارین ۴۸

فصل سوم، بخش اول

بررسی عملکرد کمپلکس‌های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات پیران

جدول(۱-۳): بررسی عملکرد کاتالیزگرهای مختلف در واکنش بین بنزآلدئید، مالونونیتریل و ۴- هیدروکسی کومارین ۶۵

جدول(۲-۳): بررسی اثر حلال در واکنش بین بنزآلدئید، مالونونیتریل و ۴- هیدروکسی کومارین ۶۶

جدول(۳-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در واکنش بین بنزآلدئید، مالونونیتریل و ۴- هیدروکسی کومارین ۶۷

جدول(۴-۳): سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو کرومن‌ها در حضور کاتالیزگر $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ ۶۸

جدول(۵-۳): بازیافت کاتالیزگر در واکنش مدل ۷۴

جدول(۶-۳): داده‌های طیف UV-Vis $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ در حلال متانول ۷۵

جدول(۷-۳): سنتز بیس دی هیدرو پیرانو کرومن در حضور کاتالیزگر $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ ۷۶

جدول(۸-۳): مقایسه فعالیت کاتالیزی سیستم‌های مختلف در سنتز دی‌هیدروپیرانو کرومن‌ها ۷۸

فصل سوم ، بخش دوم

استفاده از کمپلکس روتنیم(II) به عنوان کاتالیزگر همگن در سنتز مشتقات تترا هیدروبنزو پیران ها

- ۸۶ جدول (۳-۹): سنتز مشتقات تترا هیدروبنزو پیران ها در حضور کاتالیزگر $RuBr_2(PPh_3)_4$
- ۹۲ جدول (۳-۱۰): مقایسه فعالیت کاتالیزی سیستم های مختلف در سنتز تترا هیدروبنزو پیران ها

فصل چهارم

بررسی عملکرد کمپلکس های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن و ناهمگن در سنتز مشتقات ایمیدازول

- ۱۰۳ جدول (۴-۱): جذب محلول های استاندارد روتنیم تیواوره
- ۱۱۱ جدول (۴-۲): بهینه سازی عملکرد کاتالیزگر های همگن روتنیم در واکنش بین ۴-سیانو بنز آلدهید، آمونیوم استات و بنزیل
- ۱۱۵ جدول (۴-۳): نتایج آنالیز عنصری Ru/K10
- ۱۱۷ جدول (۴-۴): بررسی اثر مقدار و نوع کاتالیزگر در واکنش بین ۴-سیانو بنز آلدهید، آمونیوم استات و بنزیل در سیستم ناهمگن
- جدول (۴-۵): بررسی اثر حلال در واکنش بین ۴-سیانو بنز آلدهید، آمونیوم استات و بنزیل در سیستم ناهمگن
- ۱۱۸ با استفاده از کاتالیزگر Ru/K10
- ۱۲۱ جدول (۴-۶): نتایج آنالیز عنصری Ru/MgO
- جدول (۴-۷): واکنش بین ۴-سیانو بنز آلدهید، آمونیوم استات و بنزیل در سیستم ناهمگن با استفاده از کاتالیزگر
- ۱۲۵ Ru/MgO
- ۱۲۶ جدول (۴-۸): سنتز مشتقات ایمیدازول سه استخلافی تحت شرایط بهینه در حضور کاتالیزگر Ru/K10
- جدول (۴-۹): بازیافت کاتالیزگر در واکنش مدل
- ۱۳۱
- ۱۳۳ جدول (۴-۱۰): مقایسه فعالیت کاتالیزی سیستم های مختلف در سنتز مشتقات ایمیدازول

تهیه و کاربرد کمپلکس های روتنیم به عنوان کاتالیزگر همگن و ناهمگن در سنتز های آلی

حنا حیدری

بررسی شیمی فلزات واسطه از جمله روتنیم بخش فعالی را در شیمی آلی فلزی به خود اختصاص داده است. در این پروژه چند نمونه از ترکیبات روتنیم تهیه شدند و کاربرد کاتالیزی آنها در سنتز ترکیباتی که به ویژه از لحاظ بیولوژیکی و دارویی حائز اهمیت هستند بررسی شدند.

در بخش اول این پروژه به بررسی و مطالعه عملکرد روتنیم (III) کلرید هیدرات در سنتز مشتقات متنوع و جدید از بیس کومارین پرداختیم.

در ادامه بررسیهای انجام شده در مطالعه نقش کاتالیزی ترکیبات روتنیم، عملکرد نمک روتنیم (III) در سنتز دسته جدیدی از مشتقات کومارین به نام دی هیدرو پیرانو کرومن ها مورد توجه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمک فوق حتی در حضور سدیم کربنات به عنوان باز یا لیگاند هایی نظیر تری فنیل فسفین یا بی پیریدین کاملاً موثر نیست. بنابراین بررسی ها با ترکیبات دیگری از روتنیم که دارای لیگاندهای تری فنیل فسفین، کلر، برم و کربونیل بودند ادامه داده شد. از میان آزمایش های مختلف با کاتالیزگرهای گوناگون، $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ به عنوان موثرترین کاتالیزگر روتنیم تحت شرایط بهینه در سنتز مشتقات مذکور مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به انجام بهینه این واکنش تحت شرایط فوق واکنش با ترکیبات دی مدون هم بسط داده شد که منجر به سنتز مشتقات تتراهیدرو بنزو پیران شد.

در کار بعدی، به مقایسه خاصیت کاتالیزی ترکیبات همگن و ناهمگن روتنیم در سنتز مشتقات ایمیدازول پرداخته شد. در سیستم همگن، ترکیبات و کمپلکس هایی از روتنیم (II و III) مورد آزمایش قرار گرفتند در مرحله بعد کاتالیزگرهایی از سیستم ناهمگن که شامل Ru/mont, Ru/MgO تهیه شدند و با روشهایی از قبیل EDX, XRD, TEM, DRS شناسایی و مطالعه شدند. سپس کاربرد کاتالیزی آنها در سنتز مشتقات ایمیدازول بررسی شد. نتایج آزمایشات گوناگون نشان داد که سیستم کاتالیزی Ru/mont (Ru/K10) به عنوان موثرترین کاتالیزگر، برای سنتز مشتقات متنوعی از ایمیدازول تحت شرایط بهینه عمل می کند.

Abstract

Preparation and application of ruthenium complexes as homogeneous and heterogeneous catalyst in organic synthesis

Hannaneh Heidari

Investigation of the chemistry of ruthenium continues to be an active area of organometallic chemistry. In this study, several ruthenium compounds were prepared and their catalytic application in synthesis of biologically and pharmaceutically important compounds were studied. First, we considered the role of ruthenium(III) chloride hydrate in catalyzing the synthesis of various and new biscoumarin derivatives.

Also $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was used in synthesis of new group of coumarin derivatives named as dihydropyranochromene derivatives. The results showed that the catalyst had not positive effects on the reaction even in presence of sodium carbonate as a base or ligands such as triphenylphosphine or 2,2'-bipyridine. So, new ruthenium compounds containing triphenylphosphine, chloro, bromo and carbonyl ligands, as catalyst considered. Among these, $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ showed the best results under optimum conditions in synthesis of dihydropyranochromene derivatives.

Regarding to performance of the reaction under the optimum conditions, the reaction with dimedone was expanded which resulted in tetrahydrobenzopyran derivatives.

In the last section, we compared the catalytic properties of homogeneous and heterogeneous ruthenium catalysts in synthesis of imidazoles. In homogeneous system different complexes of ruthenium (II, III) were examined. In next step, heterogeneous catalysts including Ru/MgO, Ru/K10 were prepared and characterized using DRS, TEM, XRD, EDX analyses. Then their catalytic application in synthesis of imidazole derivatives was investigated. We found Ru/mont. (Ru/K10) as the best catalytic system to synthesize the imidazoles under optimum conditions.

Key words : Ru/MgO, Ru/K10, $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, organic synthesis

ترکیبات روتنیم در سنتزهای آلی

۱- مقدمه

روتنیم دارای ویژگی‌های منحصر به فردی می‌باشد از آن جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:

- ۱- توانایی روتنیم برای دسترسی به ۱۱ حالت اکسایشی متفاوت از ۲- تا ۸+.
- ۲- توانایی پذیرش لیگاند‌های مختلف از قبیل کربونیل، فسفین، سیکلوپنتادی انیل، آرن، کاربن.
- ۳- ایجاد فرم‌های کوئوردینانسی متنوع که منجر به تشکیل کمپلکس‌های فلزی بسیار متفاوتی می‌شوند.
- ۴- روتنیم نسبت به سایر فلزات گروه پلاتین (پلاتین، پالادیم، رودیم، اسمیم و ایریدیم) ارزانتر است که از دید صنعتی حائز اهمیت است [۱].

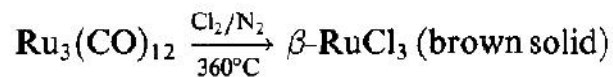
ابتدا به بررسی ترکیبات گوناگونی از روتنیم می‌پردازیم و سپس کاربرد آنها را در سنتزهای آلی بررسی می‌کنیم.

۱-۱ اروتنیم کلرید

روتنیم گستره‌ای از تری هالیدها را تشکیل می‌دهد اما با فلئوئورید تنها در عدد اکسایش بالا واکنش می‌دهد به عنوان مثال RuF_3 از کاهش RuF_5 در مجاورت ید تولید می‌شود.

"روتنیم تری کلرید" تجارتي که به صورت $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ نشان داده می‌شود مخلوط نامشخصی از گونه‌های اکسو کلرو و هیدروکسی کلرو با بیش از یک حالت اکسایش است. این ترکیبات با حل کردن RuO_4 در هیدروکلریک اسید بدست می‌آیند. مشاهدات نشان می‌دهد که RuCl_3 با کلر در فاز گازی و در دمای بالای 400°C برای تشکیل RuCl_4 واکنش می‌دهد اما به صورت جامد جدا نشده است. فرم آبدار RuCl_3 با نسبت‌های متنوعی از آب تبلور، اغلب به عنوان ماده آغازین در شیمی روتنیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۲].

فرم‌های بدون آب RuCl_3 به خوبی شناسایی شده‌اند اما کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. RuCl_3 بدون آب در فازهای و وجود دارد (شمای ۱-۱ و ۲-۱). در فرم روتنیم ۶ کوئوردینه با ساختار مشابه $-\text{TiCl}_3$ تشکیل می‌شود که طول پیوند آن در مقایسه با فرم بلندتر است ($\text{Ru-Ru} = 3.46 \text{ \AA}$). فرم در دمای بالا به فرم تبدیل می‌شود (شمای ۲-۱).



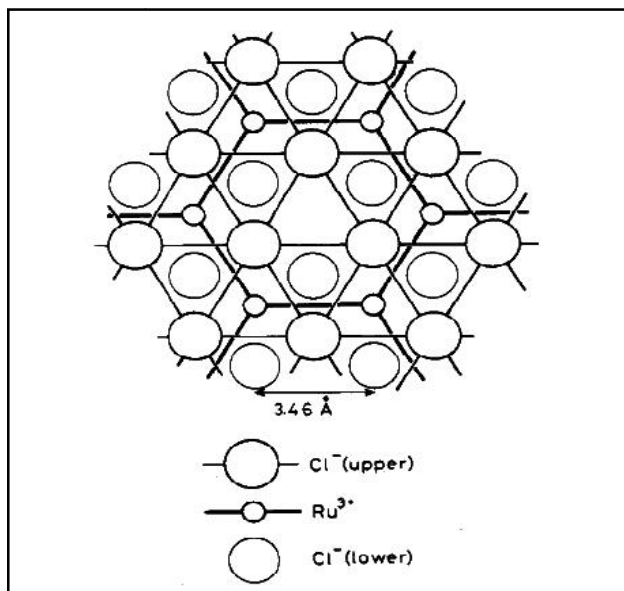
شمای (۱-۱): سنتز -RuCl_3



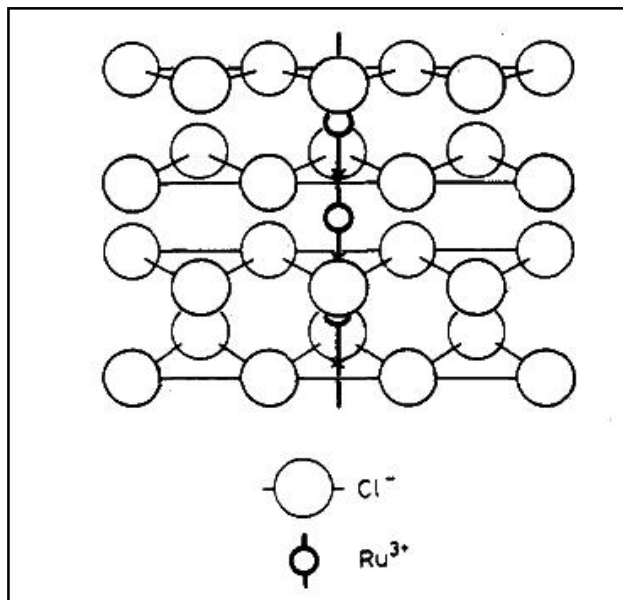
شمای (۲-۱): تبدیل فاز -RuCl_3 به -RuCl_3

در فرم -RuCl_3 ، اتم‌های Ru(III) در هر لایه شبکه کندو شکلی را تشکیل می‌دهند که بین لایه‌های شبکه مثلثی یون‌های Cl^- قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۱). واحدهای لایه‌های ساندویچی به گونه ای قرار گرفته‌اند که یون‌های Cl^- شبکه ای از نوع مرکز وجوه پر (FCC) را به وجود می‌آورند. پیوند بین یون‌های Cl^- از لایه‌های مجاور از نوع واندروالس و بسیار ضعیف بوده و در برگیرنده اتم‌های Ru(III) نیست.

یون‌های Cl^- در -RuCl_3 ساختار فشرده هگزاگونالی را تشکیل می‌دهند. اتم‌های Ru(III) یک سوم حفره‌های هشت وجهی بین لایه‌های Cl^- را اشغال می‌کنند (شکل ۲-۱).



شکل (۱-۱): ساختار بلوری -RuCl_3 [۳]



شکل (۲-۱): ساختار بلوری RuCl_3 - [۳]

RuCl_3 - به شکل صفحات سیاه‌رنگ درخشان به وسیله تصعید بدست می‌آید و در آب و اتانول نامحلول است. RuCl_3 معمولاً به صورت پودر قهوه‌ای ترد و با ساختار بلوری نسبتاً کم می‌باشد که در اتانول محلول است [۳].

۱-۲-۲ ترکیبات روتنیم با اعداد اکسایش (II, III)

به دلیل ارتباط نزدیک ترکیبات روتنیم در حالت‌های اکسایشی (II, III) در یک گروه بررسی می‌شوند. تقسیم‌بندی آنها بر اساس لیگاندهای اتصالی عبارتند از: کمپلکس‌های آمین، کمپلکس‌های فسفین نوع سوم، کمپلکس‌های کربوکسیلات، کمپلکس‌های سولفید و سولفوکسید، کمپلکس‌های نیتروزیل، کمپلکس‌های پورفیرین، کمپلکس‌های EDTA و سایر کمپلکس‌های روتنیم که از این میان کمپلکس‌های روتنیم با لیگاندهای فسفین نوع سوم را به اختصار بررسی می‌کنیم.

۱-۲-۱ کمپلکس‌های روتنیم با لیگاندهای فسفین نوع سوم^۱

کمپلکس‌های فسفین نوع سوم به صورت گسترده‌ای از دهه ۱۹۶۰ مطالعه شده‌اند. فرآورده‌های واکنش فسفین نوع سوم با RuCl_3 به نوع لیگاند فسفین (اندازه و نیروی کاهندگی) و به شرایط واکنش وابسته است (شمای ۱-۳).

^۱ Tertiary phosphine