



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه دکتری شیمی آلی

عنوان:

فعال سازی پیوند کربن-هیدروژن در آلکین های انتهایی

استاد راهنما:

آقای دکتر برهمن موثق

استاد مشاور:

آقای دکتر جهان بخش قاسمی

نگارش:

مژگان نویدی

شهریور ۱۳۹۲

صلى الله عليه وسلم

تقدیم به خانواده عزیزم

تقدیر و تشکر



خداوند متعال را شاکرم که به لطف و عنایت بی کران او توانسته ام مدارج علمی را تا به این درجه با موفقیت به پایان برسانم.

از استاد گرانقدر و فرهیخته، آقای دکتر برهن موثق سپاسگزارم که نه تنها به عنوان استاد راهنما بلکه همانند پدری دلسوز و مهربان در تمامی اوقات مرا همراهی کردند و به حق راهنمایی ها و تشویق هایشان همانند چراغی روشن در مسیر راهم بوده است. همچنین از استاد ارجمند، آقای دکتر جهان بخش قاسمی که استاد مشاورم بوده اند و همواره از اندوخته علم و دانش خود به من فیض رساندند، کمال تشکر را دارم.

بسمه تعالی

شماره: تاریخ:	تأییدیه هیات داوران	 دانشگاه صنعتی ارومه گیلانین روسی
<p>هیات داوران پس از مطالعه رساله و شرکت در جلسه دفاع از رساله تهیه شده تحت عنوان:</p> <p>فعال سازی پیوند کربن - هیدروژن در آلکین های انتهایی</p> <p>توسط: مؤگان لوبدی، محبت و کفایت تحقیق انجام شده را برای اخذ درجه دکتری رشته شیمی - آلی در تاریخ ۹۲/۰۶/۲۰ مورد تأیید قرار می دهند.</p>		
 امضاء	دکتر برهمین موقق	۱- استاد راهنما
 امضاء	دکتر جهانپخش قاسمی	۲- استاد مشاور
 امضاء	دکتر پیمان صالحی	۲- منتحن خارجی
 امضاء	دکتر عبدالعلی علیزاده	۳- منتحن خارجی
 امضاء	دکتر شهناز رستمی زاده	۴- منتحن داخلی
 امضاء	دکتر سعید بلالایی	۵- منتحن داخلی
 امضاء	دکتر فاطمه درویش	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی

بسمه تعالی

شماره: تاریخ:	اظهارنامه دانشجو	 فصلی ۱۳۸۵ دانشگاه سمنان، جامعه نصرالدین طوسی
<p>اینجانب مؤلفان نویسنده دانشجوی دکتری رشته شیمی- آلی دانشکده علوم دانشگاه سمنان، جامعه نصرالدین طوسی گواهی می‌نمایم که تحقیقات ارائه شده در رساله با عنوان</p> <p>فعال سازی پیوند کربن- هیدروژن در آلکین های انتهایی</p> <p>با راهنمایی استیاد محترم جناب آقای دکتر برهمن موثق و مشاوره جناب آقای دکتر جهانپخش قاسمی توسط شخص اینجانب انجام شده و صحت اصالت مطالب نگارش شده در این رساله مورد تأیید می‌باشد. و در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است. بدلازه گواهی می‌نمایم که مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان نامه چارچوب (قرمضا) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده‌ام.</p> <p>امضاء دانشجو: </p> <p>تاریخ: ۹۳/۹/۲۶</p>		

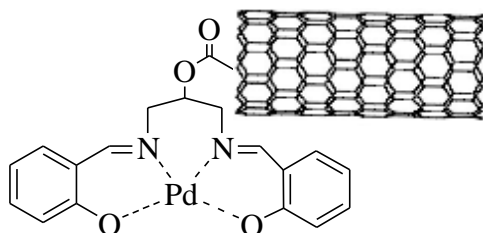
بسمه تعالی

شماره: تاریخ:	حق طبع و نشر و مالکیت نتایج	 دانشگاه گلستان گیلستان ۹۶۱۶۱ دانشگاه گلستان
<p>۱- حق چاپ و تکثیر این پایان نامه متعلق به نویسنده آن می باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل پایان نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می باشد.</p> <p>ضمناً متن این صفحه نیز باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد.</p> <p>۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.</p> <p>همچنین استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مراجع مجاز نمی باشد.</p> <p style="text-align: right;">* توجه:</p> <p>این فرم می باشد پس از تکمیل، در نسخ تکثیر شده قرار داده شود.</p>		

چکیده

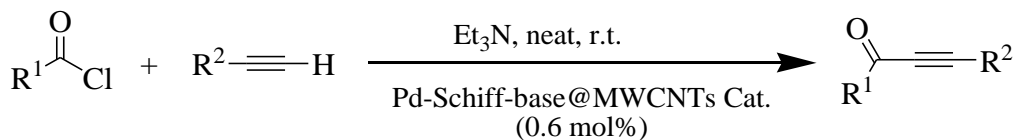
کار تحقیقاتی ارائه شده در این رساله مشتمل بر شش فصل می باشد:

در فصل اول نحوه تهیه، خالص سازی و تعیین ساختار کاتالیست کمپلکس پالادیم (II) - باز شیف بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره (Pd-Salen@MWCNTs) مورد استفاده در این کار تحقیقاتی بررسی شده است.

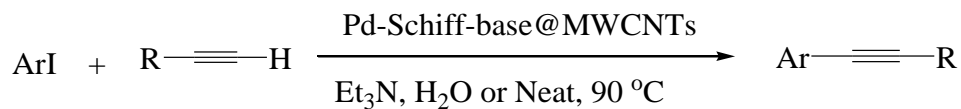


کمپلکس پالادیم (II) - باز شیف بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره

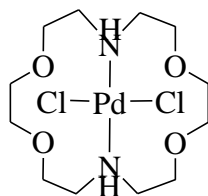
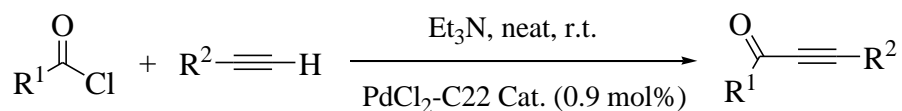
در فصل دوم α ، β - استیلنیک کتون ها (اینون ها) از طریق واکنش آلکین های انتهایی و بنزوئیل کلرید ها در دمای محیط و شرایط بدون حلال و با استفاده از کمپلکس پالادیم (II) - باز شیف بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره به عنوان کاتالیزور و در مجاورت باز Et_3N سنتز شده اند.



در فصل سوم واکنش سونوگاشیرا با استفاده از واکنش آلکین های انتهایی و آریل یدید ها توسط کمپلکس پالادیم (II) - باز شیف بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره به عنوان کاتالیزور در مجاورت باز Et_3N و دمای 90°C در حلال آب و همچنین در شرایط بدون حلال انجام گرفته است.

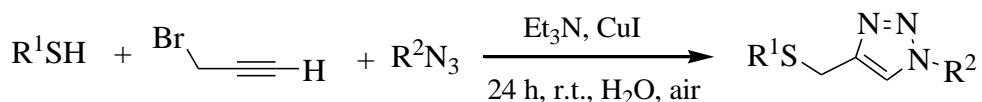


در فصل چهارم واکنش آلکین های انتهایی و بنزوئیل کلرید ها در دمای محیط و شرایط بدون حلال و با استفاده از کاتالیزور پالادیم کلرید-کریپتانند ۲۲ (PdCl₂-C22) و در مجاورت باز Et₃N انجام شده است.

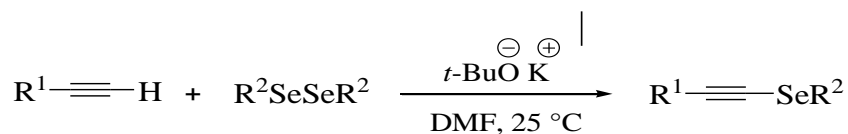


PdCl₂-C22 Cat.

در فصل پنجم ۳،۲،۱-تری آزول های ۴،۱-استخلافی که در آن ها یکی از استخلاف ها دارای اتم گوگرد می باشد، با استفاده از تیول ها، پروپارژیل برمید و آزید ها و همچنین کاتالیزور CuI و باز Et₃N در حلال آب و در شرایط هوایی سنتز شده اند.



در فصل آخر سنتز آلکینیل سلنید ها با استفاده از آلکین های انتهایی و دی سلنید ها در حلال DMF و در مجاورت باز *t*-BuO⁻K⁺ مورد بررسی قرار گرفته است.



فهرست مطالب

فصل اول: تهیه، خالص سازی و تعیین ساختار کاتالیزور Pd-Salen@MWCNTs

۲ نانولوله های کربنی	۱-۱
۳ سنتز نانولوله های کربنی	۱-۱-۱
۳ ویژگی ها و کاربرد های نانولوله های کربنی	۲-۱-۱
۴ عامل دار کردن نانولوله های کربنی	۳-۱-۱
۷ باز های شیف	۲-۱
۷ کاربرد های کمپلکس های فلزی باز های شیف	۱-۲-۱
۱۱ ساخت کمپلکس پالادیم (II)-باز شیف بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره	۳-۱
۱۱ دستگاه های مورد استفاده	۱-۳-۱
۱۲ ساخت لیگاند باز شیف	۲-۳-۱
۱۲ ساخت کمپلکس پالادیم (II)- باز شیف	۳-۳-۱
۱۲ نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید	۴-۳-۱
۱۳ کلر دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره با گروه کربوکسیلیک اسید	۵-۳-۱
۱۳ اتصال کمپلکس پالادیم (II)- باز شیف به نانولوله های کربنی چند دیواره کلر دار	۶-۳-۱
 شناسایی کمپلکس پالادیم (II)- باز شیف بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره ساخته شده	۷-۳-۱
۱۳ ساخته شده	
۱۸ مراجع	

ضمائم..... ۲۲

فصل دوم: سنتز β,α -استیلنیک کتون ها (اینون ها) با استفاده از کاتالیزور Pd-Salen@MWCNTs

بخش اول/تئوری

۱-۲ مقدمه..... ۲۹

۱-۱-۲ β,α -استیلنیک کتون ها (اینون ها)..... ۲۹

۲-۱-۲ روش های سنتز β,α -استیلنیک کتون ها..... ۳۰

بخش دوم/ بحث و نتیجه گیری

۲-۲ بحث و نتیجه گیری..... ۳۵

بخش سوم/ تجربی

۳-۲ بخش تجربی..... ۴۷

۱-۳-۲ اطلاعات عمومی..... ۴۷

۲-۳-۲ روش عمومی سنتز β,α -استیلنیک کتون ها..... ۴۷

۳-۳-۲ روش نمونه سنتز ۳،۱-دی فنیل پروپینون..... ۴۸

۴-۳-۲ روش نمونه بازبایی کاتالیزور در سنتز ۳،۱-دی فنیل پروپینون..... ۴۸

مراجع..... ۴۹

ضمائم..... ۵۲

فصل سوم: واکنش سونوگاشیرا با استفاده از کاتالیزور Pd-Salen@MWCNTs

بخش اول/تئوری

۱-۳ مقدمه..... ۷۰

۷۰ واکنش سونوگاشیرا..... ۱-۱-۳

۷۵ آب، حلالی سبز..... ۲-۱-۳

بخش دوم/ بحث و نتیجه گیری

۷۸ بحث و نتیجه گیری..... ۲-۳

بخش سوم/ تجربی

۸۹ بخش تجربی..... ۳-۳

۸۹ اطلاعات عمومی..... ۱-۳-۳

۸۹ روش عمومی سنتز آلکین های درونی..... ۲-۳-۳

۹۰ روش نمونه سنتز ۱،۲- دی فنیل استیلن..... ۳-۳-۳

۹۱ مراجع.....

۹۴ ضمائم.....

فصل چهارم: سنتز β,α -استیلنیک کتون ها (اینون ها) با استفاده از کاتالیزور $PdCl_2-C22$

بخش اول/ تئوری

۱۱۲ مقدمه..... ۱-۴

۱۱۲ کریپتوفیکس ۲۲..... ۱-۱-۴

بخش دوم/ بحث و نتیجه گیری

۱۱۶ بحث و نتیجه گیری..... ۲-۴

بخش سوم/ تجربی

۱۲۷ بخش تجربی..... ۳-۴

۱۲۷	اطلاعات عمومی.....	۱-۳-۴
۱۲۷	روش تهیه کاتالیزور پالادیوم کلرید-کریپتاند ۲۲.....	۲-۳-۴
۱۲۷	روش عمومی سنتز β,α -استیلنیک کتون ها.....	۳-۳-۴
۱۲۸	روش نمونه سنتز ۳،۱-دی فنیل پروپینون.....	۴-۳-۴
۱۲۹	مراجع.....	
۱۳۱	ضمائم.....	

فصل پنجم: سنتز ۳،۲،۱-تری آزول های سولفوردار

بخش اول/تئوری

۱۵۱	مقدمه.....	۱-۵
۱۵۱	سنتز ۳،۲،۱-تری آزول ها.....	۱-۱-۵

بخش دوم/ بحث و نتیجه گیری

۱۶۰	بحث و نتیجه گیری.....	۲-۵
-----	-----------------------	-----

بخش سوم/ تجربی

۱۶۸	بخش تجربی.....	۳-۵
۱۶۸	اطلاعات عمومی.....	۱-۳-۵
۱۶۸	روش سنتز آزید ها.....	۲-۳-۵
۱۶۸	روش عمومی سنتز ۳،۲،۱-تری آزول ها.....	۳-۳-۵
۱۶۹	روش نمونه سنتز ۱-بنزیل-۴-(فنیل تیو) متیل)- H -۳،۲،۱-تری آزول.....	۴-۳-۵
۱۷۰	مراجع.....	

ضمائم..... ۱۷۳

فصل ششم: سنتز آلکینیل سلنید ها

بخش اول/تئوری

مقدمه..... ۱-۶ ۱۸۸

روش های سنتز آلکینیل سلنید ها..... ۱-۱-۶ ۱۸۹

بخش دوم/ بحث و نتیجه گیری

بحث و نتیجه گیری..... ۲-۶ ۱۹۵

بخش سوم/ تجربی

بخش تجربی..... ۳-۶ ۲۰۳

اطلاعات عمومی..... ۱-۳-۶ ۲۰۳

روش سنتز دی آریل دی سلنید ها..... ۲-۳-۶ ۲۰۳

روش عمومی سنتز آلکینیل سلنید ها..... ۳-۳-۶ ۲۰۳

روش نمونه سنتز فنیل (۲-فنیل اتینیل) سلان..... ۴-۳-۶ ۲۰۴

مراجع..... ۲۰۵

ضمائم..... ۲۰۸

علائم اختصاری

ATR	Attenuated Total Reflectance
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
CH ₃ CN	Acetonitrile
Cap	Caprolactamate
Cp	Cyclopentadiene
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamine
DMA	Dimethylacetamide
DME	Dimethoxyethane
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
dtz	Dithizone
ICP	Inductively coupled plasma
IR	Infrared Spectroscopy
<i>L</i>	Ligand
MCM	Mobil Composition of Matter
MW	Microwave
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone
NMR	Nuclear magnetic resonance
NP	Nano particle
NS	Nano-sized
PEG	Polyethylene glycol
PO	Propylene oxide
ppm	Parts per million
PS	Polystyrene
RBM	Radial breathing mode
SWCNT	Single-walled carbon nanotube

Sphos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammonium bromide
TEM	Transmission electron microscopy
TG-DTA	Thermogravimetric - differential thermal analysis
THF	Tetrahydrofuran
T-HYDRO	<i>t</i> -Butyl hydroperoxide
TMSCN	Trimethylsilylcarbonitrile
TLC	Thin layer chromatography
TOF	Turn over frequency
TON	Turn over number
Wy.M	Wyoming montmorillonite
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

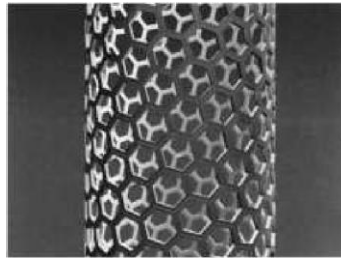
فصل اول

تهیه، خالص سازی،
و تعیین ساختار کاتالیزور

Pd-Salen@MWCNTs

۱-۱ نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی شبکه های شش ضلعی از اتم های کربن با قطر تقریباً یک نانومتر و طولی در حد چند میکرومتر هستند. آن ها به صورت لایه های گرافیتی لوله شده به شکل استوانه در نظر گرفته می شوند (شکل ۱-۱) [۱].

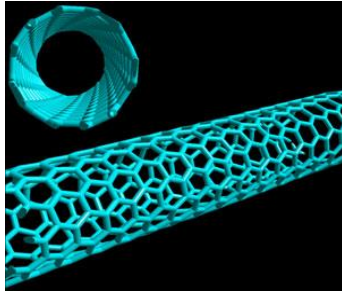


شکل ۱-۱: نانولوله های کربنی

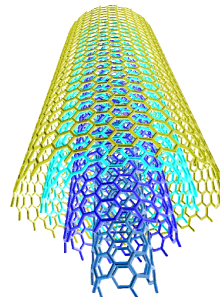
نانولوله های کربنی انواع گوناگونی دارند. آن ها می توانند قطر های مختلفی داشته باشند و تک دیواره و یا چند دیواره باشند. نانولوله های کربنی چند دیواره ۱ در سال ۱۹۹۱ به وسیله یک متخصص میکروسکوپ الکترونی ژاپنی به نام سومیو ایجیما^۲ و نانولوله های کربنی تک دیواره ۳ در سال ۱۹۹۳ به طور هم زمان ولی جداگانه توسط گروه ایجیما در شرکت NEC و گروه دونالد بتون^۴ در مرکز تحقیقات آلمادن کشف شدند (شکل ۱-۲) [۲].

1. Multi-walled carbon nanotubes
3. Single-walled carbon nanotubes

2. Iijima
4. Donald Bethune



شکل ۱-۲: (ب) نانولوله های کربنی تک دیواره



شکل ۱-۲: (الف) نانولوله های کربنی چند دیواره

۱-۱-۱ سنتز نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی ممکن است در حالت طبیعی هم وجود داشته باشند، اما در حال حاضر نوع سنتزی آن ها مشاهده شده است. سه روش اصلی برای سنتز آن ها وجود دارد:

۱- روش قوس الکتریکی: در این روش اتم های کربن به وسیله عبور جریان بالا از دو قطب آند و کاتد در

داخل پلاسمای گاز هلیم داغ شده و بخار می شوند [۳].

۲- روش تابش لیزر: در این روش پالس های تقویت شده اشعه لیزر به طرف یک هدف کربنی که شامل

پنج درصد اتمی نیکل و کبالت است پرتاب می شوند [۴].

۳- روش رسوب بخار شیمیایی: این روش شامل حرارت دادن مواد کاتالیزوری تا درجه حرارت های بالا در

یک کوره لوله ای شکل و عبور یک گاز هیدروکربنی در سراسر لوله برای یک مدت زمان معین

است [۵].

به دلیل امکان تولید نانولوله ها به میزان و خلوص بیشتر در روش رسوب بخار شیمیایی، این شیوه نسبت به دو روش دیگر بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد.

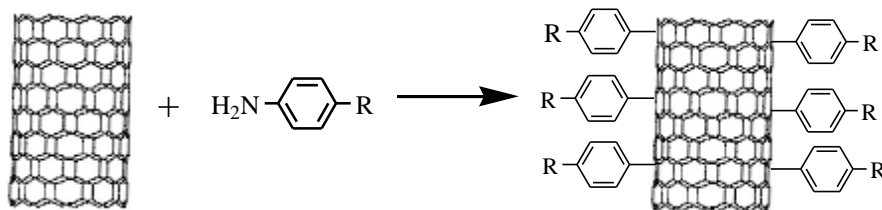
۱-۱-۲ ویژگی ها و کاربرد های نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی دارای خواص منحصر به فرد الکتریکی [۶]، مکانیکی و حرارتی [۷] هستند. این ویژگی

ها سبب شده است تا استفاده کاربردی از آن ها در صنایع مختلف بسیار مورد توجه قرار گیرد. از جمله کاربرد های نانولوله های کربنی می توان به استفاده از آن ها در ذخیره هیدروژن [۸]، حسگر ها [۹]، بیوحسگر [۱۰]، سلول های خورشیدی [۱۱]، باتری ها [۱۲] و دارو ها [۱۳] اشاره کرد. اما شاید بتوان گفت یکی از مهم ترین کاربرد های نانولوله های کربنی استفاده از آن ها به عنوان بستر برای کاتالیزور های فلزی در واکنش های شیمیایی است [۱۴].

۳-۱-۱ عامل دار کردن نانولوله های کربنی

قرار گرفتن گروه های عاملی بر روی نانولوله های کربنی نقش مهمی در بهبود ویژگی های آن ها دارد [۱۵]. به عنوان مثال اتصال آمینو اسید ها به نانولوله های کربنی باعث افزایش حلالیت آن ها در آب می شود که این مسئله کاربرد های زیستی فراوانی دارد [۱۶]. گروه های مختلفی برای عامل دار کردن نانولوله های کربنی مورد استفاده قرار گرفته اند. مثلا نانولوله های کربنی چند دیواره با مشتقات آنیلین توسط گروه فرییر ۱ و همکارانش عامل دار شده اند (شمای ۱-۱) [۱۷].



شمای ۱-۱

در گزارش دیگری گونه های کاتالیزوری فضاویژه زیگلر- ناتا برای عامل دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره به کار رفته اند (شکل ۳-۱) [۱۸].

نانوذرات فلزی از دیگر مواردی هستند که در جهت عامل دار کردن نانولوله های کربنی مورد بهره برداری