

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



احیاء گروههای عاملی آلی با سدیم بور هیدرید در حضور کمپلکس دی کلرو (دی  
متیل گلی اکسیم) (دی متیل گلی اکسیماتو) کبالت (III) به عنوان کاتالیست

مینا سیفی

دانشکده علوم

گروه شیمی

آذر ۱۳۸۹

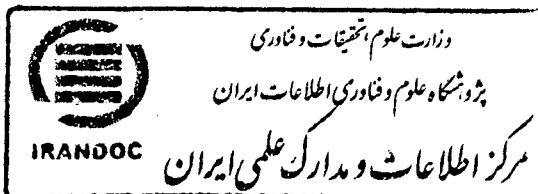
پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

اساتید راهنما:

دکتر شهریار آشوری

پرفسور بهزاد زینی زاده

حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ می باشد.



مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

۱۵۷۴۳۹

۱۳۹۰/۳/۱



## شکر و قدر دانی

بدانها تو را پاس که هفت را کران نیست و شکر از زبان نیست.

حمد و سپاس خدای را که توفیق تحصیل علم و دانش آموزشی به زندگان خویش عطا فرمود و مرا توفیق شاکر دی و بهدی با اهل قلم و علم و معرفت ارزانی داشت. اینک که به یاری این دوستان این پیمان نامه را به اتمام رسانده ام از همه عزیزانی که روشنائی بخش را هم بودند و مراد انجام این امر یاری نمودند شکر و قدر دانی می نمایم.

در ابتدا و طیغه خود می دانم تا ز کوشش و راهبهای بسیار ارزنده استاید بزرگوارم جناب آقای پر فور بنزاد زینبی زاده و دکتر شیراز آشوری که با صبری توصیف ناپذیر بنده را در کجده مراحل پژوهش و تدوین این پیمان نامه یاری و برین منت خود قرار داده اند تا کمال شکر و قدر دانی نمایم و از خداوند متعال خواستارم توفیق جبران این زحمات را بر ابرام فراهم آورد. همچنین از جناب آقای دکتر دادرس که داوری داخلی و جناب آقای دکتر حقی کوی که داوری خارجی این پیمان نامه را بر عهده گرفته و با مطالعه دقیق و راهبهای ارزنده شان به غنای هر چه بهتر و بیشتر این پیمان نامه کمک نموده اند مراتب سپاس و قدر دانی ام را به جامی آوردم.

از زحمات بی شائبه و وصف ناپذیر بزرگوار و مادر مهربانم که تمامی موفقیت ها، بلکه هستی ام را برین تلاش ها و زحمات طاقت فرمایانان هستم شکر و قدر دانی می نمایم.

از برادران و خواهران عزیزم که همواره در کنار من و یاور و پشتیبان من بودند کمال شکر را دارم.

در نهایت از کجده دوستان و عزیزانی که به نوعی در به ثمر رساندن این پژوهش مرایادی و مساعدت نمودند کمال سپاس و قدر دانی را دارم.

و همه عزیزانی که دعای خیرشان بدرقه راهم بود...

تقدیم بہ

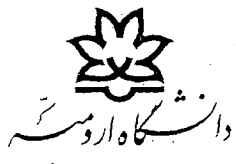
پدر بزرگوارم و مادر مہربانم

کہ فرخ غنجانہاں، گرمی گلہاں و روشنی رویہاں سربلہ جاودا کئی زندگی سن بودہ است. در برابر وجود پر مہر شاں زانوی ادب بر زمین می نغم و  
بادی سرشار از عشق و محبت بردستانہاں بوسہ می زغم.

برادران و خواہران عزیزم

آہنایی کہ بہار زندگی بہ ترنم چشمانہاں آکنده است.

تقدیم بہ روح پاک خواہرم کہ ہر چند خودش در کنارمانست اما یاد و خاطرش ہمیشہ و در ہمہ حال در ذہن و یادمان جاودانہ است.



تاریخ: .....  
شماره: .....

فرم ارزیابی دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

مدیر محترم گروه شیمی

سلام، بدینوسیله به اطلاع میرساند جلسه امتحان نهایی شامل دفاع از پایان نامه آقای/خانم مینا سیفی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی به شماره دانشجویی ۸۷۰۸۴۱۰۰۶

تحت عنوان: احیاء گروههای عاملی آلی با سدیم بور هیدرید در حضور کمپلکس دی کلرو (دی متیل گلی کسیم) (دی متیل گلی اکسیماتو) کبالت (III) به عنوان کاتالیست

حضور اعضاء کمیته پایان نامه در ساعت ۱۱ صبح مورخه ۱۳۸۹/۹/۲۹ در محل آمفی تئاتر دانشکده علوم تشکیل و بر اساس محتوی و چگونگی ارائه پایان نامه و با احتساب مقالات مستخرجه از آن تحت عنوان:

محل ارائه

عناوین مقالات

*Fast and Efficient Method for the Reduction of Carbonyl Compounds with NaBH<sub>4</sub> in the Presence of Catalytic Amounts of Dichloro (dimethylglyoxime)(dimethylglyoximato)cobalt(III) Complex under Aprotic Condition*  
دوازدهمین سمینار شیمی معدنی ایران-رشت

*Reductive Acetylation of Carbonyl Compounds with NaBH<sub>4</sub> in the Presence of Catalytic Amounts of Dicho(dimethylglyoxime)(dimethylglyoximato)cobalt(III) Complex.*  
هفدهمین سمینار شیمی آلی ایران-بابل

نمره - ۱۹، و با درجه عالی

الی (۱۸-۲۰)  بسیار خوب (۱۶-۱۸)  خوب (۱۴-۱۶)

بل قبول (۱۲-۱۴)  غیر قابل قبول

ورد تصویب اعضاء کمیته قرار گرفت. خواهشمند است دستور فرمایند مراتب جهت اطلاع و اقدام به مدیر کل تحصیلات تکمیلی دانشگاه اعلام گردد.

حل امضاء اعضاء کمیته پایان نامه

دکتر شهریار آشوری - دکتر امیرادین دادستان - استاد راهنما و رئیس هیئت داوران

دکتر حسین حق گوئی داور خارجی

دکتر علیرضا دادرسی داور داخلی

دکتر حبیب اذانبیلر نماینده تحصیلات تکمیلی

نام و امضاء استاد راهنمای پایان نامه  
تاریخ

پایان نامه آقای / خانم : مینا سیفی

به تاریخ ۱۳۸۹/۹/۲۹

شماره

مورد پذیرش هیات محترم داوران با رتبه عالی

(به حروف نژده نما) —

قرار گرفت.

و نمره ۱۹

۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: دکتر شهریار آشوری

۲- استاد راهنمای دوم: دکتر بهزاد زینی زاده

۳- داور خارجی: دکتر حسین حق گویی

۴- داور داخلی: دکتر علیرضا دادرسی

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حبیب اذانچیلر

## فهرست مطالب

### فصل اول

- ۱-۱-۱ کبالت ..... ۱
- ۲-۱-۱ تاریخچه و کشف ..... ۲
- ۳-۱-۱ شناسایی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ..... ۲
- ۴-۱-۱ ترکیبات کبالت ..... ۲
- ۵-۱-۱ هالیدهای کبالت ..... ۲
- ۶-۱-۱ کمپلکسهای کبالت ..... ۵
- ۷-۱-۱ کمپلکسهای کبالت (II) ..... ۵
- ۸-۱-۱ اکسیدها و هیدروکسیدهای کبالت ..... ۷
- ۹-۱-۱ واکنشهای کبالت (III) ..... ۷
- ۱۰-۱-۱ سولفیدهای کبالت ..... ۷
- ۱۱-۱-۱ کبالت (II) استات ..... ۸
- ۱۲-۱-۱ کبالت (II) نترات ..... ۸
- ۱۳-۱-۱ کبالت (II) کربنات ..... ۹
- ۱۴-۱-۱ ترکیبات آلی فلزی ..... ۹
- ۱۵-۱-۱ کمپلکسهای کاتیونی کبالت ..... ۱۰
- ۲-۱-۱ دی متیل گلی اکسیم ..... ۱۱
- ۱-۲-۱ پیدایش ..... ۱۱
- ۲-۲-۱ نیکل دی متیل گلی اکسیم ..... ۱۲
- ۳-۲-۱ کبال اکسیمها ..... ۱۲
- ۳-۱ احیاء ..... ۱۵
- ۱-۳-۱ احیاء با  $\text{NaBH}_4$  ..... ۱۶

- ۱۷-۳-۱ مزایای استفاده از معرفهای بوروهیدریدی..... ۱۷
- ۱۷-۳-۱ مکانیسم عمل معرفهای بوروهیدریدی..... ۱۷
- ۱۷-۳-۱ سیستمهای ترکیبی بوروهیدریدی..... ۱۷
- ۱۸-۳-۱ احیاء ترکیبات نیترو..... ۱۸
- ۲۰-۳-۱ احیاء استرها و لاکتونها..... ۲۰
- ۴-۱ هدف از این پایان نامه..... ۲۱

## فصل دوم

- ۱-۲ کلیات..... ۲۲
- ۲-۲ تهیه کمپلکس دی کلرو (دی متیل گلی اکسیم) (دی متیل گلی اِکسیماتو) کبالت (III)..... ۲۲
- ۳-۲ نمونه احیاء آلدئیدها به الکل های مربوطه توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۲
- ۴-۲ نمونه احیاء کتونها به الکل های مربوطه توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۳
- ۵-۲ نمونه احیاء  $\alpha$ -دی کتونها و آسیلونیها به الکل های مربوطه توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۳
- ۶-۲ نمونه احیاء اتونهای مزدوج به الکلهای مربوطه توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۴
- ۷-۲ نمونه استیلایسیون احیایی آلدئیدها توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۴
- ۸-۲ نمونه استیلایسیون احیایی ۴-متیل بنزآلدئید توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۴
- ۹-۲ نمونه استیلایسیون احیایی کتونها توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۵
- ۱۰-۲ احیاء گروههای نیترو به آمین های مربوطه با استفاده از  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۵
- ۱۱-۲ احیاء گروههای نیترو به آمین مربوطه با استفاده از  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$  در شرایط بدون حلال..... ۲۶
- ۱۲-۲ احیاء استرها به گروههای کربونیلی مربوطه با استفاده از  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۲۶



## فصل سوم

- ۱-۳ تهیه و بررسی خصوصیات فیزیکی و طیف IR و NMR کمپلکس دی کلرو (دی متیل گلی اکسیم) (دی متیل گلی اکسیماتو) کبالت (III)..... ۲۸
- ۱-۳-۱ بررسی طیف uv-vis کمپلکس دی کلرو (دی متیل گلی اکسیم) (دی متیل گلی اکسیماتو) کبالت (III)..... ۲۸
- ۱-۳-۲ بررسی طیف IR کمپلکس دی کلرو (دی متیل گلی اکسیم) (دی متیل گلی اکسیماتو) کبالت (III)..... ۲۹
- ۱-۳-۳ بررسی طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس دی کلرو (دی متیل گلی اکسیم) (دی متیل گلی اکسیماتو) کبالت (III)..... ۳۱
- ۲-۳ احیای ترکیبات کربونیلی به الکل‌های مربوطه با استفاده از  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۳۲
- ۳-۳ احیاء آلدهیدها و کتون‌ها به الکل‌های مربوطه با استفاده از  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۳۴
- ۳-۴ احیاء  $\alpha$ -دی کتون‌ها به الکل‌های مربوطه توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۳۴
- ۵-۳ احیاء  $\alpha$  و  $\beta$  غیر اشباع با  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۳۵
- ۶-۳ استیلاسیون احیایی آلدهیدها و کتون‌ها توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۳۵
- ۷-۳ احیاء گروه‌های نیترو به آمین‌های مربوطه توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست  $\text{Co(dmg)}_2\text{Cl}_2$ ..... ۳۷

## فصل چهارم

- ۱-۴ تفسیر طیف‌های ترکیبات آمده در جدول ۴-۵ (مربوط به استیلاسیون احیایی آلدهیدها)..... ۳۹
- ۲-۴ تفسیر طیف‌های ترکیبات آمده در جدول ۴-۶ (مربوط به استیلاسیون احیایی کتون‌ها)..... ۴۲
- ۳-۴ تفسیر طیف‌های ترکیبات آمده در جدول ۴-۷ (مربوط به احیاء ترکیبات نیترو به آمین‌های مربوطه)..... ۴۵

## جداول

- جدول ۴-۱..... ۴۸
- جدول ۴-۲..... ۴۹
- جدول ۴-۳..... ۵۰
- جدول ۴-۴..... ۵۰
- جدول ۴-۵..... ۵۱

٥٢.....	جدول ٦-٤.....
٥٣.....	جدول ٧-٤.....
٥٤.....	جدول ٨-٤.....
ضمیمه طیفها	
٥٥.....	طیف ١-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب بنزیل استات.....
٥٥.....	طیف ٢-٤. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب بنزیل استات.....
٥٦.....	طیف ٣-٤. طیف IR ( $\text{KBr}$ , $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب بنزیل استات.....
٥٦.....	طیف ٤-٤. طیف IR ( $\text{KBr}$ , $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ٢-متوکسی بنزیل استات.....
٥٧.....	طیف ٥-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٢-متوکسی بنزیل استات.....
٥٧.....	طیف ٦-٤. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٢-متوکسی بنزیل استات.....
٥٨.....	طیف ٧-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٣-متوکسی بنزیل استات.....
٥٨.....	طیف ٨-٤. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٣-متوکسی بنزیل استات.....
٥٩.....	طیف ٩-٤. طیف IR ( $\text{KBr}$ , $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ٣-متوکسی بنزیل استات.....
٥٩.....	طیف ١٠-٤. طیف IR ( $\text{KBr}$ , $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ٤-متوکسی بنزیل استات.....
٦٠.....	طیف ١١-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٤-متوکسی بنزیل استات.....
٦٠.....	طیف ١٢-٤. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٤-متوکسی بنزیل استات.....
٦١.....	طیف ١٣-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٢-کلرو بنزیل استات.....
٦١.....	طیف ١٤-٤. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٢-کلرو بنزیل استات.....
٦٢.....	طیف ١٥-٤. طیف IR ( $\text{KBr}$ , $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ٢-کلرو بنزیل استات.....
٦٢.....	طیف ١٦-٤. طیف IR ( $\text{KBr}$ , $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ٤-کلرو بنزیل استات.....
٦٣.....	طیف ١٧-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٤-کلرو بنزیل استات.....
٦٣.....	طیف ١٨-٤. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٤-کلرو بنزیل استات.....
٦٤.....	طیف ١٩-٤. طیف $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ٢،٤-دی کلرو بنزیل استات.....

- طيف ٢٠-٤.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٤,٢-دي كلرو بنزويل استات. ٦٤.....
- طيف ٢١-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ٤,٢-دي كلرو بنزويل استات. ٦٥.....
- طيف ٢٢-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ٤-متيل بنزويل استات. ٦٥.....
- طيف ٢٣-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٤-متيل بنزويل استات. ٦٦.....
- طيف ٢٤-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٤-متيل بنزويل استات. ٦٦.....
- طيف ٢٥-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٣-برمو بنزويل استات. ٦٧.....
- طيف ٢٦-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٢-(١-نفتيل)ايل استات. ٦٨.....
- طيف ٢٧-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٢-(١-نفتيل)ايل استات. ٦٨.....
- طيف ٢٨-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ٢-(١-نفتيل)ايل استات. ٦٩.....
- طيف ٢٩-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-فنيل ايل استات. ٧٠.....
- طيف ٣٠-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-فنيل ايل استات. ٧٠.....
- طيف ٣١-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-متيل فيل)ايل استات. ٧١.....
- طيف ٣٢-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-متيل فيل)ايل استات. ٧١.....
- طيف ٣٣-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ١-(٤-متيل فيل)ايل استات. ٧٢.....
- طيف ٣٤-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ١,١-دي فيل متيل استات. ٧٢.....
- طيف ٣٥-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١,١-دي فيل متيل استات. ٧٣.....
- طيف ٣٦-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١,١-دي فيل متيل استات. ٧٣.....
- طيف ٣٧-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٤-(٤-متوكسي فيل)(فيل)متيل استات. ٧٤.....
- طيف ٣٨-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٤-(٤-متوكسي فيل)(فيل)متيل استات. ٧٤.....
- طيف ٣٩-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ٤-(٤-متوكسي فيل)(فيل)متيل استات. ٧٥.....
- طيف ٤٠-٤. طيف IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ١-(٤-سي فيل)ايل استات. ٧٥.....
- طيف ٤١-٤. طيف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-سي فيل)ايل استات. ٧٦.....
- طيف ٤٢-٤. طيف  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-سي فيل)ايل استات. ٧٦.....

- طيف ٤-٤٣.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-كلرو فينيل) اتيل استات..... ٧٧
- طيف ٤-٤٤.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-كلرو فينيل) اتيل استات..... ٧٧
- طيف ٤-٤٥.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ١-(٤-كلرو فينيل) اتيل استات..... ٧٨
- طيف ٤-٤٦.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ٩-فلورينيل استات..... ٧٨
- طيف ٤-٤٧.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩-فلورينيل استات..... ٧٩
- طيف ٤-٤٨.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩-فلورينيل استات..... ٧٩
- طيف ٤-٤٩.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-ايندينيل استات..... ٨٠
- طيف ٤-٥٠.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-ايندينيل استات..... ٨٠
- طيف ٤-٥١.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ١-ايندينيل استات..... ٨١
- طيف ٤-٥٢.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب ١-(٤-متوكسي فينيل) اتيل استات..... ٨١
- طيف ٤-٥٣.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-متوكسي فينيل) اتيل استات..... ٨٢
- طيف ٤-٥٤.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-(٤-متوكسي فينيل) اتيل استات..... ٨٢
- طيف ٤-٥٥.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب أنيلين..... ٨٣
- طيف ٤-٥٦.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب أنيلين..... ٨٣
- طيف ٤-٥٧.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب أنيلين..... ٨٤
- طيف ٤-٥٨.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب (٤-أمينو فينيل) متانول..... ٨٤
- طيف ٤-٥٩.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٤-أمينو فينيل) متانول..... ٨٥
- طيف ٤-٦٠.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٤-أمينو فينيل) متانول..... ٨٥
- طيف ٤-٦١.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٣-أمينو فينيل) متانول..... ٨٦
- طيف ٤-٦٢.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٣-أمينو فينيل) متانول..... ٨٦
- طيف ٤-٦٣.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب (٣-أمينو فينيل) متانول..... ٨٧
- طيف ٤-٦٤.  $\text{IR}$  ( $\text{KBr}$ ,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) تركيب بنزن-١،٤-دي أمين..... ٨٧
- طيف ٤-٦٥.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب بنزن-١،٤-دي أمين..... ٨٨

- طیف ۶۶-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب بنزن-۱،۳-دی آمین..... ۸۹
- طیف ۷۷-۴.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب بنزن-۱،۳-دی آمین..... ۸۹
- طیف ۷۸-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب بنزن-۱،۳-دی آمین..... ۹۰
- طیف ۶۹-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب (۲-آمینو فنیل) متانول..... ۹۰
- طیف ۷۰-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب (۲-آمینو فنیل) متانول..... ۹۱
- طیف ۷۱-۴.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب (۲-آمینو فنیل) متانول..... ۹۱
- طیف ۷۲-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۱-(۳-آمینو فنیل) اتانول..... ۹۲
- طیف ۷۳-۴.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۱-(۳-آمینو فنیل) اتانول..... ۹۲
- طیف ۷۴-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ۱-(۳-آمینو فنیل) اتانول..... ۹۳
- طیف ۷۵-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ۳-آمینو فنول..... ۹۳
- طیف ۷۶-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۳-آمینو فنول..... ۹۴
- طیف ۷۷-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۲،۳-دی آمینو فنیل هیدرازین..... ۹۵
- طیف ۷۸-۴.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۲،۳-دی آمینو فنیل هیدرازین..... ۹۵
- طیف ۷۹-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ۲،۳-دی آمینو فنیل هیدرازین..... ۹۶
- طیف ۸۰-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب ۱-(۴-آمینو فنیل) اتانول..... ۹۶
- طیف ۸۱-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۱-(۴-آمینو فنیل) اتانول..... ۹۷
- طیف ۸۲-۴.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۱-(۴-آمینو فنیل) اتانول..... ۹۷
- طیف ۸۳-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب N-(۴-آمینوفنیل) استامید..... ۹۸
- طیف ۸۴-۴.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب N-(۴-آمینوفنیل) استامید..... ۹۸
- طیف ۸۵-۴. IR (KBr,  $\text{v cm}^{-1}$ ) ترکیب N-(۴-آمینوفنیل) استامید..... ۹۹
- طیف ۸۶-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب فنیل متانول..... ۱۰۰
- طیف ۸۷-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب (۳-متوکسی فنیل) متانول..... ۱۰۰
- طیف ۸۸-۴.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب (۴-نیترو فنیل) متانول..... ۱۰۱

- طيف ٨٩-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٣-نيترو فينيل) مثنول..... ١٠١
- طيف ٩٠-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٢-متوكسي فينيل) مثنول..... ١٠٢
- طيف ٩١-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٤-مئيل فينيل) مثنول..... ١٠٢
- طيف ٩٢-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٤-متوكسي فينيل) مثنول..... ١٠٣
- طيف ٩٣-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب (٣-برمو فينيل) مثنول..... ١٠٣
- طيف ٩٤-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب سيتروننول..... ١٠٤
- طيف ٩٥-٤  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١-فينيل اتانول..... ١٠٤
- مراجع..... ١٠٦

## چکیده

در این پایان نامه، کمپلکس  $\text{Co}(\text{dmg})_2\text{Cl}_2$  بر اساس روشهای شناخته شده سنتز شده و به عنوان کاتالیزور در احیای ترکیبات مختلف به کار رفت:

- ترکیبات کربونیل نظیر آلدهیدها، کتونها، اتالها و اتولهای غیر اشباع و  $\beta,\alpha$  آسیلونین ها به الکلهاى مشابه با  $\text{NaBH}_4$  در حلال استونیتریل.

- استیل دار کردن کاهشی مستقیم آلدهیدها و کتونها و تبدیل آنها به استاتها با  $\text{NaBH}_4$  در حلال اتیل استات.

- احیای گروههای نیترو به به آمین های مشابه با  $\text{NaBH}_4$  در حلال آب و شرایط بدون حلال.

- احیای گروههای استری به ترکیبات کربونیلی مشابه با  $\text{NaBH}_4$  در حلال استونیتریل.

واکنشهای احیا در دمای اتاق و یا در شرایط زفلاکس انجام شدند و محصولات با بازده عالی بدست آمدند. مشاهدات

ما نشان داد که این سیستم ترکیبی سرعت، بازده و انتخاب پذیری بالایی دارد.

# فصل اول



## فصل اول

مقدمه

### ۱-۱ کبالت

کبالت عنصر شیمیایی است که با نشان Co و عدد اتمی ۲۷ در جدول تناوبی قرار دارد. کبالت عنصر فلزی سخت، براق، شکننده و به رنگ سفید-نقره ای است. این عنصر از لحاظ خواص فیزیکی شبیه به نیکل و آهن می باشد و از نظر شیمیایی عنصری فعال است.

#### ۱-۱-۱ تاریخچه و کشف

کبالت و ترکیبات آن در دوران باستان شناخته شد که برای آبی کردن شیشه از آنها استفاده می کردند. تاریخ کشف این عنصر در منابع مختلف متفاوت است. اما این کشف بین سالهای ۱۷۳۷-۱۷۳۰ اتفاق افتاده است. جورج برنت<sup>۱</sup> به خاطر کشف کبالت شهرت یافت. او موفق به اثبات این نکته شد که منبع رنگ آبی شیشه ها کبالت است. قبلاً بیسموت همراه کبالت را عامل رنگ آبی شیشه ها می دانستند. در خلال قرن نوزدهم، کبالت آبی (۸۰٪-۷۰٪ کبالت جهان) در نروژ به رهبری صنعتگر روسی بنیامین وگنر<sup>۲</sup> تولید می شد. جان لیوین گود<sup>۳</sup> و گلن سیبروک<sup>۴</sup> در سال ۱۹۳۸ کبالت ۶۰ را کشف کردند. کلمه کبالت از واژه آلمانی Kobalt یا Kobold به معنی روح شیطان گرفته شده است.<sup>۱۱</sup>

#### ۱-۱-۲ پیدایش

کبالت به طور گسترده اما در مقادیر کم در طبیعت گسترده شده است. غلظت کبالت در پوسته زمین در حدود ۰/۰۰۲۵ درصد و در آب در حدود ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر است. بیشتر از ۲۰۰ معدن کبالت در جهان شناخته شده اند که تنها تعداد کمی از آنها ارزش تجاری دارند. کبالت به صورت فلز آزاد وجود ندارد و عموماً به صورت سنگ معدن یافت می شود.

کبالت در اکثر نهشته های آهن، مس، سرب، نقره و نیکل وجود دارد. سنگ معدنهای اصلی کبالت عبارت از

<sup>1</sup> George Brandt

<sup>2</sup> Benjamin wegner

<sup>3</sup> Joh Livingood

<sup>4</sup> Glenn Seaborg

گلائوکودوت<sup>۵</sup>، اریتریت<sup>۶</sup>، کبالتیت<sup>۷</sup> و اسکوترودیت<sup>۸</sup> هستند.<sup>[۱۴]</sup> این عنصر همچنین در شهاب سنگها وجود دارد. معادن مهم این عنصر در قاره آفریقا و کانادا و در مقادیر کمتر در شوروی سابق وجود دارد.

### ۱-۳-۱ شناسایی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی<sup>[۱۴]</sup>

کبالت عنصری است با عدد اتمی ۲۷ که در اولین گروه عناصر واسطه گروه ۹ عناصر بخش پریدیک قرار دارد  $^{59}\text{Co}$  تنها ایزوتوپ پایدار این عنصر است. ۲۷ ایزوتوپ رادیوکتیو این عنصر شناخته شده اند که تنها  $^{57}\text{Co}$  و  $^{60}\text{Co}$  از نظر تجاری مهم اند. کبالت در ظرفیت های ۰، +۲، +۳ ظاهر می شود. کبالت (III) بسیار پایدارتر از کبالت (II) است، که می تواند آب و اکسیژن آزاد را اکسید کند. کبالت فلزی (۰) در دو فرم آلوتروپی هگزاگونال و مکعبی ظاهر می شود. که در دمای اتاق پایدار هستند. وزن اتمی کبالت ۵۸/۹۳ است و در دمای اتاق دارای رنگ خاکستری براق می باشد. دمای ذوب آن  $1495^{\circ}\text{C}$  است. در دمای اتاق ( $20^{\circ}\text{C}$ ) دانسیته کبالت  $8/9\text{ g/cm}^3$  می باشد. کبالت در اسیدهای رقیق محلول است و پودر کبالت فلزی در آب به اندازه  $1/1\text{ mg/l}$  محلول است.

### ۱-۴-۱ ترکیبات کبالت

کبالت ترکیبات زیادی دارد. از جمله: هیدریدها، هالیدها، کربناتها، سیانیدها، اکسیدها، تیوسیاناتها، اکسالاتها، سیلیکاتها، کربوکسیلاتها، فسفاتها، سولفاتها، کربونیلها، نیتریک اکسیدها و ترکیبات ارگانومتالیک، در حالت اکسیداسیون متفاوت، که در حد امکان برخی از آنها را مرور می کنیم.

### ۱-۵-۱ هالیدهای کبالت<sup>[۱۴]</sup>

صرف نظر از  $\text{CoF}_3$  و  $\text{CoF}_4$ ، معروفترین هالیدهای کبالت، دی هالیدها هستند. بعضی ویژگیهای فیزیکی و ساختاری هالیدهای کبالت (II) در جدول ۱-۱ لیست شده اند. در همه این هالیدها کونوردیناسیون کبالت اکتاهدرال است. ترکیبات بدون آب<sup>۹</sup> با روش خشک تهیه می شوند:  $\text{CoF}_2$  (صورتی) بوسیله حرارت دادن  $\text{CoCl}_2$  با HF در THF؛  $\text{CoCl}_2$  (آبی) و  $\text{CoBr}_2$  (سبز) بوسیله واکنش هالوزن با فلز گرم؛  $\text{CoI}_2$  (آبی-سیاه) از واکنش HI با فلز گرم. به طوریکه در جدول ۱-۱ نشان داده شده است، کبالت دی کلرید به طور خاص مهم است. پایداری حرارتی این هالیدها طبق این سری به طور محسوسی کاهش می یابد:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . محلولهای اینها می تواند به ترتیب و

<sup>5</sup> Glaucodot

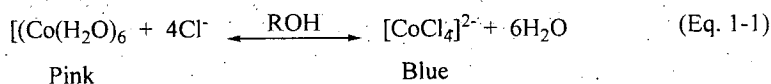
<sup>6</sup> Erythrite

<sup>7</sup> Cobaltite

<sup>8</sup> Skutterudite

<sup>9</sup> Anhydrous

خیلی راحت بوسیله حل کردن فلز، اکسید یا کربنات در اسید هیدرولیک مناسب تهیه شود. کبات دی کلرید به طور گسترده به عنوان یک شناساگر آب استفاده می شود. به طوریکه انهیدراته آبی رنگ به هیدرات صورتی تبدیل می شود.

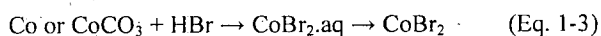
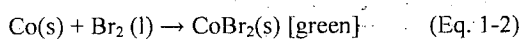


**Table 1-1:** Physical properties of cobalt (II) halides

	CoF <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CoBr <sub>2</sub>	CoI <sub>2</sub>
color	pink	blue	green	blue-black
M.P.(°C)	1200	724	678	515
μ(BM)	-	5.47	-	-
ΔH <sub>formation</sub> (Kcal/mol)	-	-74.69	-68.9	-21.2
ΔH <sub>fusion</sub> (kcal/mole)	14.1	-	-	-
Density	4.46	3.327	4.909	-
Structure	rutile	CdCl <sub>2</sub>	CdBr <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>
CN	6	6	6	6

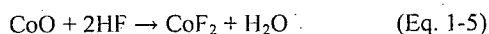
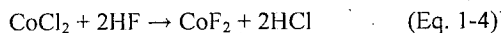
کبات (II) برمید: کبات (II) دی برومید، از واکنش مستقیم میان کبات فلزی و برمین (Eq. 1-2) و یا از واکنش

کبات فلزی یا کبات (II) کربنات با HBr (Eq. 1-3) ساخته می شود:



کبات (II) فلورید: کبات (II) فلورید دارای کریستالهای تتراگونال قرمز رنگی است که بوسیله حرارت دادن

کبات (II) کلرید بدون آب یا کبات (II) اکسید با عبور جریان ملایمی از هیدروژن فلورید تهیه می شود:



کبات (II) کلرید: CoCl<sub>2</sub> یک ترکیب شیمیایی است که از ترکیب کبات و کلر تشکیل شده است. حالت بدون آب

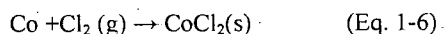
این ترکیب رنگ آبی و هیدراته آن صورتی دارد. به همین دلیل به طور گسترده به عنوان شناساگر آب استفاده می

شود، برای مثال در معرفهای خشک کننده مانند سیلیکاژل استفاده می شود. هگراهیدراتهای قرمز احتمالاً بزرگترین

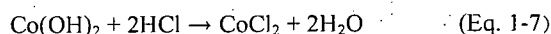
خانواده ترکیبات کبات در آزمایشگاه هستند. این ترکیبات یونی هستند و به سرعت در آب و الکل حل می شوند.

ویژگی جالب محلولهای آبی غلیظ این ترکیبات این است که در دمای اتاق صورتی بوده و زمانی که گرم می شوند آبی می شوند.<sup>۱۱</sup> نمک خشک آنها نمگیر است، در حالیکه نمک هیدراته با جذب رطوبت مایع می شود.

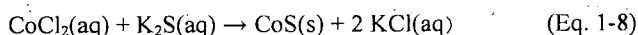
کبالت (II) کلرید یک اسید لوئیس ضعیفی است که با یون کلرید واکنش داده و نمکهایی که شامل یون تتراهیدرال  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  هستند را تولید می کند. فرم بدون آب آن ممکن است از فلز کبالت و کلر گازی تهیه شود (Eq. 1-6):



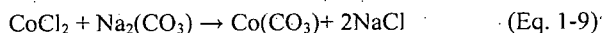
فرم هیدراته می تواند از کبالت (II) هیدروکسید یا کبالت (II) کربنات با اسید هیدرو کلرید تهیه شود:



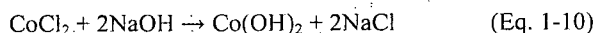
که از این ترکیب می توان برای تهیه ترکیبات مختلفی از کبالت استفاده کرد:



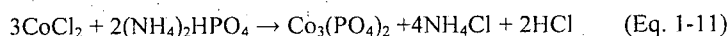
کبالت (II) کلرید در محلولهای آبی متحمل تجزیه شدیدی شده و رسوب نمک کبالت نامحلول را تولید می کند. برای مثال حرارت دادن محلول با سدیم کربنات، کبالت (II) کربنات را می دهد:



کبالت (II) کلرید در واکنش با هیدروکسیدهای قلیایی، کبالت (II) هیدروکسید را می دهد:



و در واکنش با آمونیوم هیدروژن فسفات، کبالت (II) فسفات را می دهد:



در حالیکه که کبالت (II) فلورید از واکنش کبالت (II) کلرید بدون آب با اسید هیدروفلوریک تهیه می شود،

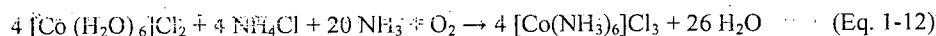
کبالت (III) فلورید از فلوردارشدن یک محلول آبی کبالت (II) کلرید بدست می آید. افزایش پتاسیم نیتريت،  $\text{KNO}_2$

به محلول کبالت (II) کلرید، کریستالهای زرد رنگ پتاسیم هگزا نیترو کبالت (III)،  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ، را می دهد.

رایجترین حالت اکسایش برای کبالت +۲ می باشد. به طوری که  $\text{CoCl}_2$  به طور عمومی در مقابل اکسایش مقاوم

است. با این وجود، در حضور آمین ها یا آمونیاک، کبالت (II) کلرید به آسانی اکسید می شود (حتی بوسیله اکسیژن

هوا) و ترکیبات متنوع پایذاری به صورت کمپلکس کبالت (III) آمین می دهد. برای مثال:



واکنش اغلب در حضور زغال فعال به عنوان کاتالیست یا هیدروژن پروکسید به جای هوا انجام می شود. برعکس