

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۱/۱۰۴۳۶۸
۸۷-۱۱-۱۴



دانشگاه تربیت علم

دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان

سنتر و شناسایی لیگاند های پلی پیریدیل

استاد راهنما

خانم دکتر کتایون مرجانی

استاد مشاور

آقای دکتر محمود شریفی مقدم

دانشجو

علی جمالی

تیر ۸۷

۹۹۸۹۴

وزارت اطلاعات و امور مطبوعاتی
جمهوری اسلامی ایران

۱۲۸۷ / ۱۵ / ۱



دانشگاه تربیت معلم

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای علی جمالی دانشجوی شیمی گرایش آلی

تحت عنوان: سنتز و شناسائی لیگاندهای پلی پیریدیل

در ساعت ۱۰:۳۰ روز دو شنبه مورخ ۱۷/۴/۳ در محل سالن همایش های دانشکده شیمی

با حضور امضاء کنندگان ذیل تشکیل شد.

آقای علی جمالی خلاصه کارهای تحقیقاتی خود را ارا نه نمود و پس از پرسش و پاسخ هیأت داوران کار تحقیقاتی آقای علی جمالی را در سطح عالی ارزشیابی نموده و برای نامبرده نمره (۱۹/۵) را منظور نمودند.

۱- استاد راهنما: خانم دکتر کتایون مرجانی

معاونی

۲- استاد راهنما:

۳- استاد مشاور: آقای دکتر محمود شریفی مقدم

۴- عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر خسرو جدیدی

۵- عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر عزیزا... حبیبی

۶- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: آقای دکتر مهرداد قائمی

اسدا... بیرقی

رئیس دانشکده شیمی

تقدیم بہ:

روح ماد و مہربانم

باتشکر از:

• استاد کراتقدر و مهربانم، سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی که انجام این پروژه مرمون راهنمایی و مساعدت های ایشان می باشد.

• استاد ارجمند و بزرگوارم، جناب آقای دکتر محمود شریفی مقدم که از محضر ایشان کسب علم نموده و سمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند.

• اساتید ارجمند، جناب آقای دکتر حبیبی و جناب آقای دکتر جدیدی که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.

• ریاست محترم دانشکده شیعی جناب آقای دکتر سیرتی

و تمامی دوستان عزیزم و کارکنان محترم دانشکده شیعی که در انجام این پروژه تسهیل زحمت شدند.

چکیده

در این پژوهش تهیه لیگاندهای پلی پیریدیل و مشتقهای تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین مورد بررسی قرار گرفته است.

واکنش ۲-آمینومتیل پیریدین با ۲-کلروپیریدین منجر به تهیه تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین شده است.

از واکنش تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین با ۳، ۵ دی نیتروبنزوئیل کلراید، ۴-کلروبنزآلدهید و ۳-متیل بنز آلدهید لیگاندهای زیر تهیه شده است.

لیگاند N -[تری(۲-پیریدیل)متیل] ۳، ۵ دی نیتروبنز آمید (۲)

لیگاند N -[۴-کلروبنزیلیدن) تریس (۲-پیریدیل) متیل آمین (۴)

لیگاند N -[۳-متیل بنزیلیدن) تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین (۵)

همچنین واکنش تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین با ترفتالوئیل کلرید منجر به تهیه لیگاند شش پیریدینی N و N' بیس [تریس(۲-پیریدیل)متیل] بنزن پارا دی کربوکسامید شد.

همچنین ترکیبها به وسیله طیف IR، ^{13}C NMR، ^1H NMR و آنالیز عنصری CHN شناسایی شدند.

فهرست

عنوان

صفحه

فصل اول

- ۱- اهمیت و کاربرد لیگاندهای پلی پیریدیل ۲
- ۲-۱ پلیمر شدن کاتالیزگرهای پلی پیریدینی ۵
- ۳-۱ واکنش سوزکی ، هک ، سونوگاشیرا ۸
- ۴-۱ کاربرد کمپلکس های پلی پیریدنی در شیمی درمانی ۱۳
- ۵-۱ تاثیر ازدحام فضایی بر فعالیت ضد تومور ۱۹
- ۶-۱ لیگاندهای بیولوژیکی ۲۱
- ۷-۱ ویژگیهای لومینسانس کمپلکسهای پلی پیریدیل ۲۳
- ۸-۱ ویژگیهای علف کشی ترکیب های دی پیریدینی ۲۵
- ۹-۱ بررسی های تجربی ۲۷
- ۱۰-۱ تهیه کمپلکس پلی پیریدیل روتنیم (II) ۴۰

فصل دوم

- ۱-۲ مواد و روشهای مورد استفاده در انجام واکنش ها ۴۴
- ۲-۲ دو راهه خلاء و ازت ۴۴
- ۳-۲ خشک کردن حلالها ۴۶
- ۴-۲ روش نوبلور کردن فرآورده ها ۴۹
- ۵-۲ روش عملی انجام آزمایش ها ۴۹

فصل سوم

- بحث و نتیجه گیری ۶۱
- جدول فرآورده های بدست آمده ۷۱
- جدول خواص فیزیکی فرآورده ها ۷۲
- جدول داده های طیف ها ۷۳
- مخفف ها ۷۴

فصل چهارم

- طیف ها ۷۷
- منابع ۱۰۰

فصل اول

اهمیت و مطالبات تجزیہ



۱-۱- اهمیت و کاربرد لیگاندهای پلی پیریدیل

لیگاندهای که در سنتز کاتالیزورها به کار می روند از نظر ساختاری مشابه لیگاندهای موجود در سطح فعال آنزیم ها هستند. از این نوع لیگاندها می توان به لیگاندهای دی و پلی پیریدینی، ایمیدازول، کربوکسیلات و تایول ها اشاره کرد.

پورفیرین^۱، فتالوسیانین^۲ نمونه هایی از لیگاندهای معمولی هستند که در سامانه های بیولوژیکی به فلز متصل می شوند و در این سامانه ها فعال هستند. به عنوان مثال می توان به گروه های جانبی پروتیین ها مانند کربوکسیلات و بازهای نوکلئوبیک اسیدها اشاره کرد. از آنجائیکه پیریدین یک لیگاند الکترون دهنده تر و یک π اسید بهتری نسبت به پیرازول است شیمی کوئوردیناسیون آن تفاوت های آشکار با شیمی کوئوردیناسیون پیرازول دارد.

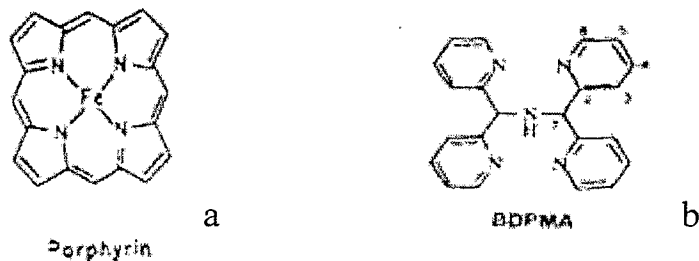
کاتالیزگرهای زیستی (آنزیم ها) اکسایش که قادر به تجزیه آلاینده های محیط زیست می باشند کاربردهای فراوانی در زمینه های متنوع کاتالیزگری و محیط زیست دارند. از این رو کمپلکس های پورفیرین و فتالوسیانین در معرض پژوهش های گسترده ای قرار گرفته اند و نتایج جالبی به دست آمده است. به عنوان مثال می توان به اکسایش پلی کلروفنول به وسیله متالوسولفوفتالوسیانین اشاره کرد [۱].

در مورد فعالیت کاتالیزگری کمپلکس آهن با لیگاند تترا پیریدیل مطالعه های گسترده ای انجام شده است که در بخش های بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت [۲].

کمپلکس آهن (II) با لیگاند [N و N - بیس - (۲- پیریدیل متیل) - N - دی (۲ - پیریدیل) متیل] آمین به عنوان کاتالیزگر در واکنش اکسایش آلکانها به وسیله هیدروژن پراکسید به کار می روند. با وجود بازده کم و خطر انفجار نمک پر کلرات در ضمن جداسازی به دلیل کاربرد مفیدش به مقدار زیاد مورد استفاده قرار می گیرد [۳].

¹ Porphyrin

² Phthalocyanine



شکل ۱-۱- پورفیرین (a)، لیگاند بیس [دی (۲- پیریدیل) متیل] آمین (b)

از سوی دیگر اطلاعات کمی در مورد فعالیت کاتالیزگرهای کمپلکس تک هسته ای فاقد آهن در واکنش های اکسایش موجود است.

از مهمترین و جدیدترین لیگاندهای پلی پیریدیلی که دارای فعالیت کاتالیزگری مهم می باشند می توان به لیگاند پنج دندان ای متقارن بیس [دی (۲-پیریدیل) متیل] آمین اشاره کرد. لیگاند *BDPMA* از چهار استخلاف پیریدینی متصل به آمین نوع دوم تشکیل شده است. این لیگاند برای کمپلکس های تک هسته ای مناسب است.

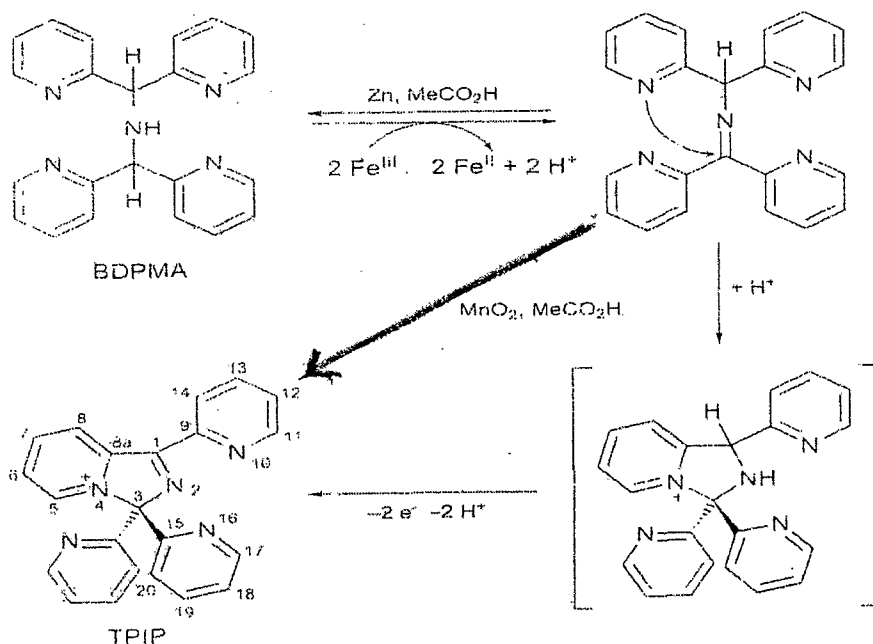
یون فلزی در کمپلکس حاوی لیگاند *BDPMA* در یک صفحه با چهار نیتروژن پیریدین احاطه می شود [۳].

این فلزها می توانند در سامانه های بیولوژیکی به انواع گوناگون مولکولهای حیاتی و زیستی مانند پروتئینها یا اتمهای نیتروژن کئوردینه شوند. نقش کاتالیزگری این یونهای فلزی هنگامی که به لیگاندها متصل می شوند، یعنی در کمپلکس هایشان با انتقال الکترون در واکنش های اکسایش - کاهش پیچیده یا یک واکنش ساده اسید و باز همراه می باشد در کمپلکس های *BDMPA* یون فلز در یک صفحه با چهار نیتروژن احاطه می شود.

حلقه های پیریدینی بر صفحه نیتروژن عمود هستند. نکته جالب توجه این است که هنوز یک نیتروژن اضافه، باقی می ماند که مکانی برای کوئوردیناسیون می باشد و این مکان برای فعالیت کاتالیزگری لازم می باشد [۳].

لیگاند بیس [دی (۲-پیریدیل)] متیل آمین در کمپلکسهای تک هسته ای فاقد آهن در اکسایش آلاینده ها کاربرد دارد که این ویژگی برای شیمیذانه‌های محیط زیست حائز اهمیت است. البته کمپلکسهای تک هسته ای لیگاندهای پلی پیریدینی نیز به عنوان کاتالیزگرهای اکسایش مورد مطالعه قرار گرفته اند [۴].

کمپلکس آهن (III) با لیگاند بیس [بیس (۲-پیریدیل) متیل] آمین^۱ در تجزیه و اکسایش آلاینده های آروماتیکی نقش کاتالیزگری دارد ، ولی متأسفانه فرآیند اکسایش در میانه راه متوقف می شود و به نظر می رسد که فعالیت کاتالیزگری این کمپلکس کوتاه باشد. کوتاه بودن دوره فعالیت کاتالیزگر با تلاشهای بعدی مشخص و نشان داده شد که تشکیل ۱ و ۳ و ۳-تریس (۲-پیریدیل) H-۳ ایمیدازو [a-۵] پیریدین -۴ - یوم (TPIP)^۲ باعث متوقف شدن فعالیت کاتالیزگر شده و در نتیجه اکسایش در میانه راه متوقف می شود [۵]. در شمای ۱-۱ چگونه به وجود آمدن TPIP نشان داده شده است.



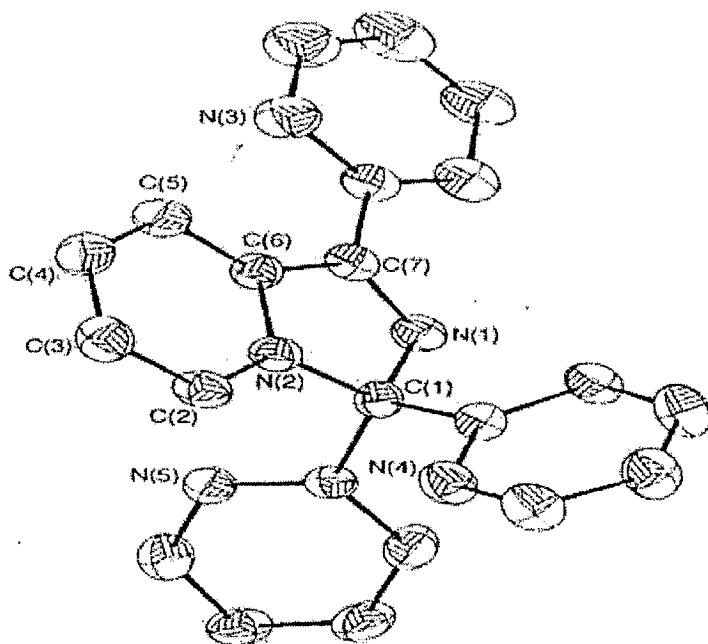
شمای ۱-۱ ساز و کار اکسایش لیگاند BDPMA و تبدیل آن به TPIP

^۱ Fe (BDPMA) NO₃

^۲ - 1,3,3 tris (2- pyridyl) 3H - [1,5-a] pyridyn-4ium

در شکل ۱-۲- ساختار بلور لیگاند پلی پیریدیل *TPIP* نشان داده شده است که این

لیگاند باعث متوقف شدن فعالیت کاتالیزگر $Fe(BDPMA)NO_3$ شده است [۶].



شکل ۱-۲- ساختار بلور TPIP

۱-۲ پلیمر شدن کاتالیزگرهای پلی پیریدینی

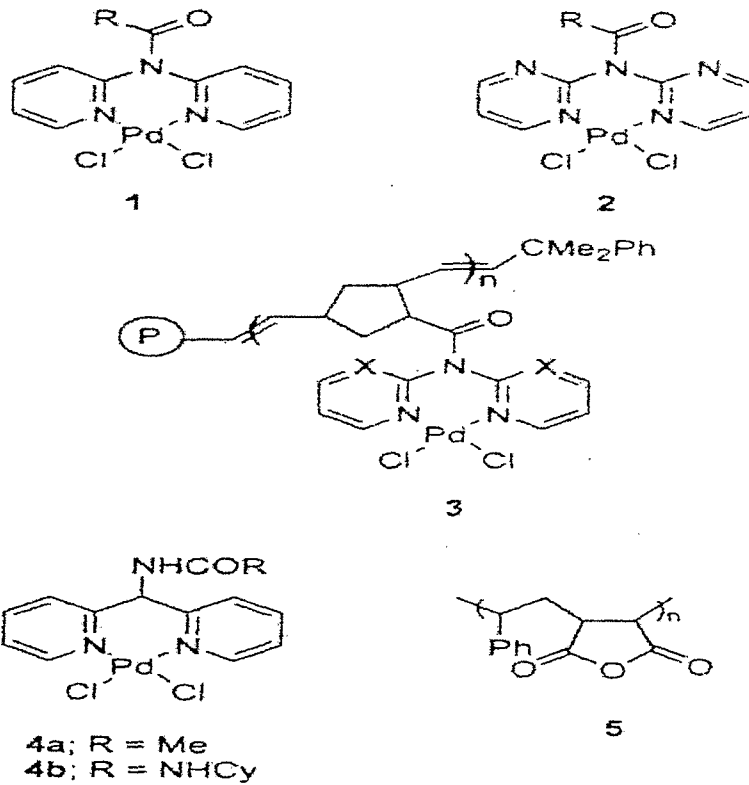
کمپلکس های فلز پالادیوم با لیگاندهای پلی پیریدینی نیز نقش کاتالیزگری دارند ، این کمپلکس ها اگر در محیط آبی و در آب خالص به کار گرفته شوند در واکنش های هک ، سوزکی نقش کاتالیزگری دارند.

کاتالیزگر های پالادیوم کاربردهای فراوانی در شیمی آلی دارند. استفاده از آب به عنوان حلال در فرآیندهایی که این نوع کاتالیزگرها حضور دارند موجب افزایش ارزش این کاتالیزگرهای گران شده است. ویژگی هایی مانند غیرسمی بودن و عدم اشتعال و ارزان بودن آب نسبت به سایر حلالها و همچنین بازیافت کامل این کاتالیزگرهای گران موجب ارزشمندتر شدن آنها شده است.

لیگاند دی پیریدیل نقش مهمی در واکنشهای سونوگاشیرا ، هک و سوزکی ایفا می کند.

کمپلکس حاصل از لیگاندهای دی پیریدیل و فلز پالادیوم برای تشکیل پیوندهای کربن - کربن (C-C) و کربن - نیتروژن (C-N) بسیار مناسب می باشد کمپلکس دی (۲ - پیریدیل) متیل آمین پالادیوم دی کلرید نمونه ای از این کاتالیزرهاست [۷].
افزون بر لیگاندهای دی پیریدیل ، دی پیریمیدیل نیز لیگاند مناسبی برای تشکیل پیوند C-C و C-N در واکنش ها می باشد [۸].

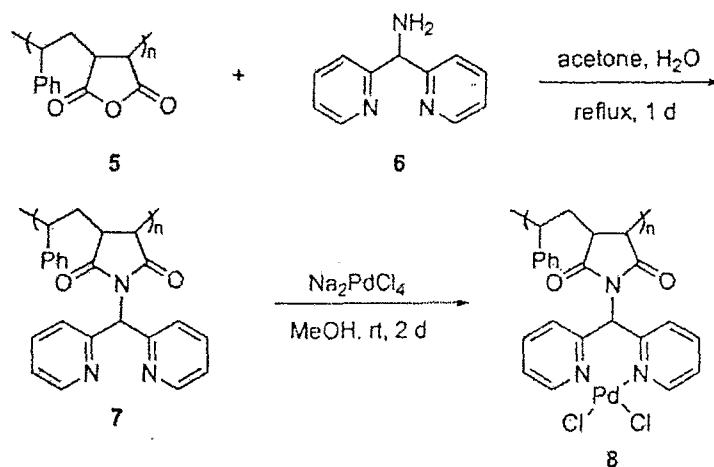
اخیراً واکنش پذیری پایین این کاتالیزرها با پلیمر شدن لیگاند دی (۲ - پیریدیل) متیل آمین با پلی (استایرن - مالئیک انیدرید) رزین^۱ افزایش یافته است. پلی (استایرن - مالئیک انیدرید) رزین و کمپلکس های پالادیوم لیگاندهای دی پیریدین و دی پیریمیدیل در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱

^۱ Poly (styarene - alt - maleic anhydride) resine

از واکنش لیگاند (۶) با پلی (استایرن - مالئیک انیدرید) (۷) حاصل شده است. و سپس کمپلکس پلیمری (۸) به دست می آید که در شمای ۱-۲ نشان داده شده است.



کمپلکس (۸) که در شمای ۲ نشان داده شده است واکنش پذیری بالایی دارد و بازده واکنشهای هک ، سوزکی ، سونوگایشرا را افزایش می دهد [۷]

از بین دو لیگاند دی (۲- پیریدیل) آمین و دی (۲- پیریدیل متیل آمین) لیگاند ۶ (در شمای ۲) ، لیگاند دی (۲- پیریدیل) متیل آمین برای پلیمر شدن مناسب تر است ، زیرا لیگاند دی (۲- پیریدیل) متیل آمین یک آمین نوع اول است و به آسانی در واکنشهای پلیمر شدن شرکت می کند.

البته لیگاند دی (۲- پیریدیل) آمین که یک آمین نوع دوم است ، نیز توسط باچمیزر^۱ به صورت پلیمر تهیه شده است [۸].

لیگاند (۷) که در شمای (۲) نشان داده شده نسبت به سایر لیگاندهای دی پیریدیل برای کمپلکس شده با فلز پالادیوم مناسب تر می باشد. همچنین کمپلکس (۴) در شکل (۳) به

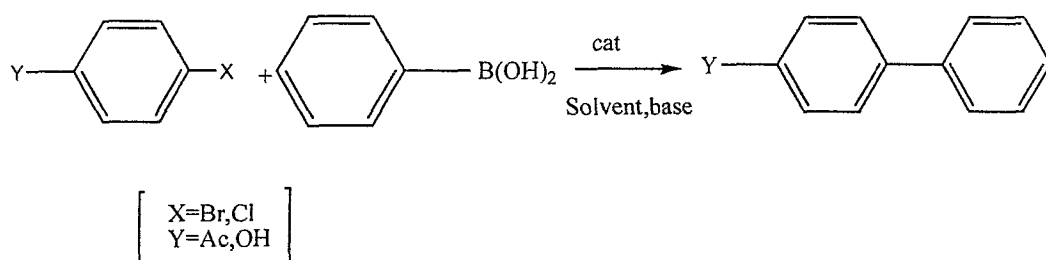
^۱ Buchmeiser

عنوان کاتالیزگر چند منظوره در واکنشهای هک ، سوزکی ، سونوگاشیرا هم در محیط آبی و هم در محیط آبی به کار گرفته شده است [۹].

۳-۱- واکنش سوزکی ، هک ، سونوگاشیرا

□ واکنش سوزکی

واکنش سوزکی واکنش جفت شدن بین فنیل بورونیک اسید^۱ و آریل برمید^۲ می باشد که در شمای (۳-۱) نشان داده شده است.



شمای ۳-۱- واکنش سوزکی

در جدول (۱) واکنش آریل هالیدهای متفاوت با فنیل بورونیک اسید در شرایط گوناگون و در حضور دو کاتالیزگر (۸) و (۴b) که به ترتیب در شمای (۲) و شکل (۳) نشان داده شده اند مورد بررسی قرار گرفته است. جدول (۱) نشان می دهد هنگامی که از کاتالیزگرهای پلیمری استفاده می شود بازده واکنش افزایش می یابد (ردیف های ۱۳ و ۱۴ جدول را مقایسه کنید)

¹ Phenyl boronic acid

² Aryl bromide

جدول (۱) - واکنش سوزکی با کاتالیزگرهای پلیمری (۸) و مونومری (۴ b)

Entry	X	Y	Cat. (mol% Pd)	Solvent	Base	T (°C)	t	Yield (%) ^b
1	Br	CH ₃ CO	8 (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	1 h	99
2	Br	CH ₃ CO	4b (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	30 min	98
3	Br	CH ₃ CO	8 (0.001)	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	1 h	99
4	Br	CH ₃ CO	4b (0.001)	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	75 min	99
5	Br	CH ₃ CO	8 (0.1)	MeOH/H ₂ O ^c	KOH	60	1 h	99
6	Br	CH ₃ CO	4b (0.1)	MeOH/H ₂ O ^c	KOH	60	30 min	99
7	Br	HO	8 (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	30 min	88 (82)
8	Br	HO	4b (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	40 min	99 (87)
9	Br	HO	8 (0.1)	MeOH/H ₂ O ^c	KOH	60	30 min	94
10	Br	HO	4b (0.1)	MeOH/H ₂ O ^c	KOH	60	30 min	99
11	Br	HO	8 (0.1)	MeOH/H ₂ O ^c	KOH	Room temperature	6 d	86
12	Br	HO	4b (0.1)	MeOH/H ₂ O ^c	KOH	Room temperature	5 d	75
13	Cl	CH ₃ CO	8 (4.5)	H ₂ O	K ₂ CO ₃ ^d	100	7 h	99
14	Cl	CH ₃ CO	4b (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃ ^d	100	6 h	68
15	Cl	CH ₃ CO	8 (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃ ^d	120 (MW)	5 min	56
16	Cl	CH ₃ CO	4b (0.1)	H ₂ O	K ₂ CO ₃ ^d	120 (MW)	5 min	88

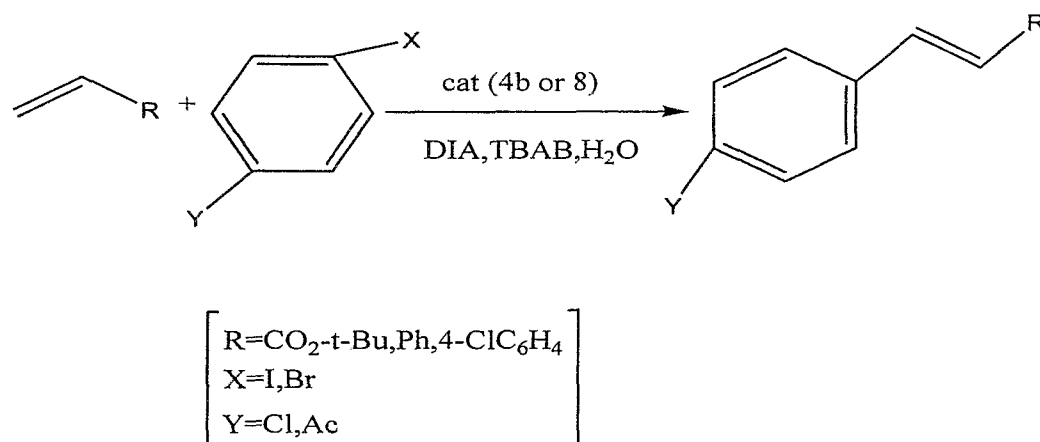
□ - واکنش هک

جفت شدن بین ترشیوبوتیل آکریلات یا استایرن (مانند الفین ها^۱) با آریل هالیدها به واکنش هک معروف است شمای (۴-۱) این واکنش را نشان می دهد، واکنش در محیط آبی و در حضور دی ایزوپروپیل آمین (DIA) و نترا - n - بوتیل آمونیوم برمید (TBAB) انجام می شود.

TBAB به همراه کاتالیزگرهای پالادیوم در واکنش های جفت شدن به ویژه در واکنش

هک با پایدار کردن کلویدهای پالادیوم موجب افزایش سرعت واکنش می شود [۱۰].

¹ Olefinic



شمای ۱-۴- واکنش هک

آریل دار شدن ترشیو بوتیل آکریلات و ۴- کلرو استایرن با ۴- کلرویدوبنزن در حضور کمپلکس پلیمری (۸) در مقایسه با زمانی که از کمپلکس مونومری (۴b) استفاده می شود بازده بیشتری دارد.

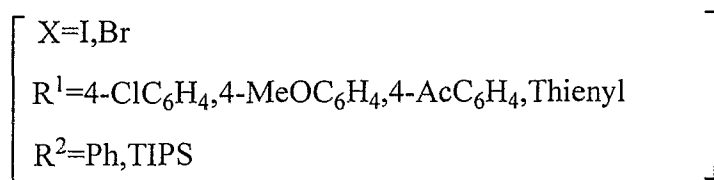
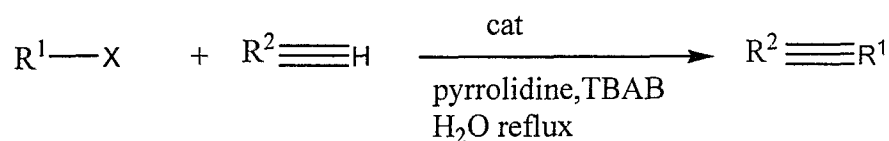
با مقایسه دو کاتالیزگر (۸) و (۴b) در شرایط یکسان و مواد واکنش دهنده یکسان در ردیف یک تا شش جدول (۲) مشخص شده است که کاتالیزگر پلیمری (۸) نسبت به کاتالیزگر مونومر (۴) باعث کاهش زمان انجام واکنش و افزایش بازده شده است.

جدول ۲- واکنش هک با کاتالیزگر پلیمر (۸) و مونومر (۴b)

Entry	X	Y	R	Cat. (mol% Pd)	T (°C)	t	Yield (%) ^b
1	I	Cl	CO ₂ - <i>t</i> -Bu	8 (0.1)	100	14 h	99
2	I	Cl	CO ₂ - <i>t</i> -Bu	4b (0.1)	100	1 d	98
3	I	Cl	4-ClC ₆ H ₄	8 (0.1)	100	2 d	99
4	I	Cl	4-ClC ₆ H ₄	4b (0.1)	100	1 d	78
5	I	Cl	4-ClC ₆ H ₄	8 (0.01)	140	38 h	97
6	I	Cl	4-ClC ₆ H ₄	4b (0.01)	140	31 h	95
7	Br	Cl	CO ₂ - <i>t</i> -Bu	8 (0.1)	160	2 d	99
8	Br	Cl	CO ₂ - <i>t</i> -Bu	4b (0.1)	160	2 d	99
9	Br	CH ₃ CO	C ₆ H ₅	8 (0.5)	100	6.5 h	85
10	Br	CH ₃ CO	C ₆ H ₅	4b (0.5)	100	4.5 h	99
11	Br	CH ₃ CO	C ₆ H ₅	8 (0.1)	100 (MW)	10 min	80
12	Br	CH ₃ CO	C ₆ H ₅	4b (0.1)	100 (MW)	10 min	96

□ واکنش سونوگاشیرا

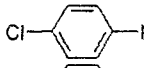
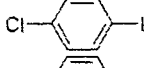
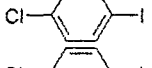
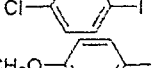
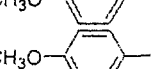
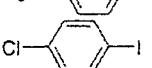
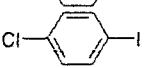
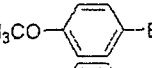
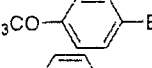
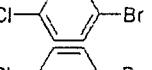
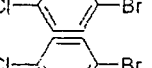
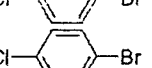
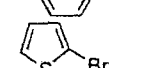
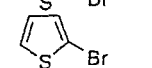


آلکین دار شدن آریل هالیدها واکنش سونوگاشیرا نام دارد. جفت شدن آریل هالیدها و آلکین همان واکنش سونوگاشیرا می باشد که در شمای (۱-۵) نشان داده شده است. واکنش در حضور TBAB انجام می شود. حضور TBAB به همراه کاتالیزگرهای پالادیوم در واکنش جفت شدن سونوگاشیرا با پایدار کردن کلوییدهای پالادیوم موجب افزایش سرعت واکنش می شود.



شمای ۱-۵- واکنش سونوگاشیرا

کاتالیزگر واکنش سونوگاشیرا نیز کمپلکس پلیمری (۸) و مونومر (۴b) می باشد که در جدول (۳) بازده این واکنش در شرایط یکسان ، با آریل هالیدهای گوناگون آورده شده است. با مقایسه ردیف ۳ و ۴ جدول (۳) نشان داده شده است که هنگامی که از کاتالیزگر پلیمری استفاده شده است زمان واکنش از ۴ روز به ۳۱ ساعت کاهش یافته است همچنین بازده واکنش هنگامی که کاتالیزگر پلیمری (۸) بکار گرفته شده است افزایش یافته است .

جدول ۳- واکنش سونوگاشیرا با کاتالیزگر پلیمری (۸) و مونومر (۴b)

Entry	R ¹ X	R ²	Cat. (mol% Pd)	t	Yield (%) ^b
1		Ph	8 (0.1)	1 h	99
2		Ph	4b (0.1)	1 h	99
3		Ph	8 (0.001)	31 h	99
4		Ph	4b (0.001)	4 d	70
5		Ph	8 (0.1)	1 h	96
6		Ph	4b (0.1)	2 h	91
7		TIPS	8 (0.1)	3 h	99
8		TIPS	4b (0.1)	6 h	94
9		Ph	8 (0.2)	1.5 h	99
10		Ph	4b (0.2)	2 h	86
11		Ph	8 (0.1)	10 min ^c	47
12		Ph	4b (0.1)	10 min ^d	66
13		TIPS	8 (0.2)	14 h	99
14		TIPS	4b (0.2)	22 h	87
15		Ph	8 (0.2)	1 h	92
16		Ph	4b (0.2)	2 h	90

