



TEZA E MASTERIT

Titulli :

Hidroksilimi intramolekular i lidhjeve sp^2 dhe sp^3 C-H duke përdorur oksidantë natyral.

**Institute for Inorganic and Analytical Chemistry
Justus Liebig Universitas Giessen, Germany**

Kandidati:

Medina Kqiku

Mentori:

Prof. Dr. Siegfried Schindler

Prof. Asoc. Arben Haziri

ABSTRAKT I TEMËS SË MASTERIT

Ky plan hulumtimi është propozuar nga prof. Siegfried Schindler gjatë qëndrimit tim në Universitetin e Giessen-it Justus Liebig në Gjermani, kurse bashkëpunor nga Univeristeti i Prishtinës, Fakulteti i Shkencave Matematiko-Natyrore, drejtimi master Kimi Analitike dhe Mjedis është prof. Arben Haziri.

Për këtë hulumtim janë përdorur reagjent me pastërti të lartë dhe shfrytëzuar paisje të avancuara bashkohore.

Hulumtimi trajton zhvillimin e metodave të reja selektive, të gjelbra dhe efikase për të kryer oksidimin e molekulave organike. Rreth $\frac{1}{4}$ e reaksioneve të përfshira në industri janë reaksione oksidimi, prandaj zhvillimi i një metode “eco-friendly” është një prej synimeve më të rëndësishme në kërkimet kimiko-industriale.

Frymëzimi për zhvillimin e këtyre sistemeve janë padyshim transformimet organike që ndodhin në organizmat e gjallë. Këto janë transformime katalitike që përdorin metale, dhe më të zakonshmet midis tyre janë metalet e rreshtit të parë Fe, Mn, Ni, Cu dhe Zn në formën e metaloenzimave, të cilat janë në gjendje të përdorin oksidantë jotoksikë si O_2 dhe H_2O_2 për të oksiduar një gamë të gjerë molekulash, zakonisht në mënyrë shumë selektive.

Eksplorimi për të kuptuar dhe avancuar oksigjenimet dhe oksidimet e molekulave organike qëndron në qendër të kërkimit kimik bashkëkohor. Këto përpjekje synojnë të zhvillojnë metoda të reja, selektive, miqësore me mjedisin dhe efikase për këto transformime, të cilat luajnë role kryesore në fusha të ndryshme, duke përfshirë metabolizmin, sintezën e përbërjeve organike dhe shndërrimet e lidhura me energjinë. Veçanërisht, sfida e afërt e zvogëlimit të rezervave të naftës, gurthemeli i proceseve kritike njerëzore si transporti dhe prodhimi i energjisë elektrike, nënvizon urgjencën e këtij hulumtimi. Për më tepër, nafta shërben si një burim kryesor për mallrat jetike si plastika dhe farmaceutikët, që rrjedhin kryesisht nga oksidimi i lidhjeve C-H dhe C=C, duke prodhuar ndërmjetës të gjithanshëm thelbësorë në prodhimin kimik me vlerë të shtuar. Megjithatë, shumë proceseve ekzistuese oksiduese u mungon efikasiteti katalitik ose mbështeten në metale të çmuara, duke nxitur imperativin për të inovuar dhe përmirësuar rrugët sintetike për prodhimin më të gjelbër të këtyre derivateve me vlerë të shtuar. Kjo sfidë merr një rëndësi të madhe si për komunitetin shkencor ashtu edhe për shoqërinë në vitet në vijim.

Frymëzimi dhe studimi i transformimeve organike të natyrës, të katalizuara nga metalloenzimat, ofron një rrugë premtuese. Në veçanti, metalet e rreshtit të parë, duke përfshirë Fe, Mn, Ni, Cu dhe Zn, brenda metalloenzimave përdorin oksidantë jo toksikë si O_2 dhe H_2O_2 për të oksiduar në mënyrë selektive një spektër të gjerë molekulash në kushte të buta. Këto enzima lehtësojnë një mori transformimesh kimike kritike, shpesh duke përfshirë substrate ose produkte me molekula të vogla, të tilla si oksigjeni molekular, hidrogjeni, azoti dhe uji - specie të rëndësishme biologjikisht me potencial të jashtëzakonshëm. Krahasimi i efikasitetit të reaksioneve të metaloenzimave me homologët e tyre industrialë, të tillë si

oksidimi i hidrokarbureve me O_2 ose reduktimi i nitrogenit në amoniak, zbulon aftësinë e të parës për të vepruar në kushte dukshëm më të buta duke kryer transformime me regjio- dhe stereo-selektivitet të jashtëzakonshëm të substratit. Kjo konvergencë e frymëzimit biologjik dhe kimisë sintetike paralajmëron një të ardhme premtuese për kiminë e qëndrueshme dhe selektive të oksidimit.

Kjo punë mbështetet në aftësinë katalitike oksiduese të komplekseve të bakrit (Cu), duke provuar efikasitetin e tyre në reaksionet e hidroksilimit në lidhjet sp^2 dhe sp^3 C-H. Për ta arritur këtë, ne përdorëm benzaldehid dhe cikloheksanon, që shërbenin si ligandë të thjeshtë të aminës, ndërsa tre kripëra të ndryshme komerciale të Cu (triflat bakri, nitrat dhe tetraksiacetonitril) u përdorën si burim i joneve të Cu. Formimi i kompleksit ishte një proces i drejtpërdrejtë, i arritur nga përzjerja e sasive stoikiometrike në mjedise të ndryshme tretës, duke e bërë të gjithë procedurën koncize: peshoni, përzieni dhe analizoni. Në fushën e reaksioneve të hidroksilimit intramolekular, studimi u fokusua në hidroksilimin aromatik, i cili është më gjerësisht i dokumentuar në literaturë në krahasim me homologun e tij alifatik. Energjia më e ulët e disociimit të lidhjeve alilike C-H dhe paraaktivizimi i lidhjeve C-H në hidrokarburet e pangopura kur lidhen me qendrën metalike kanë kontribuar në këtë pabarazi. Ne zgjodhëm benzaldehidin si një substrat përfaqësues sp^2 për testimin fillestar, duke dhënë rendimente të larta në sintezën e ligandëve nëpërmjet një reaksioni me bazë Schiff. Ndërsa kërkimi i mëparshëm i hulumtoi këta ligandë me O_2 si një oksidant në tretësit aprotikë, në hulumtimin tim, kam përdorur MeOH si një tretës protik, dhe u zbuluan rezultate të dallueshme. Për më tepër, ne testuam H_2O_2 si një oksidant brenda të njëjtit kuadër ligand. Për hidroksilimin e lidhjes alifatike C-H jo të aktivizuar, një detyrë veçanërisht sfiduese për shkak të energjisë së lartë të disociimit C-H, ne zgjodhëm cikloheksanonin si shembull. Kjo përzgjedhje u motivua nga rëndësia e saj industriale, veçanërisht në prodhimin e estereve të hidroksicikloheksanonit. Ne e zgjeruam sistemin e ligandit nga puna e mëparshme për të përfshirë substrate të reja, duke arritur hidroksilimin selektiv të rajonit në lidhjet alifatike C-H të paaktivizuara të ketoneve. Pavarësisht perspektivave premtuese, studimet tona hasën sfida. H_2O_2 si një oksidant në sistemin Cu^{II}/H_2O_2 rezultoi në produkte të ndarjes dhe jo në produkte hidroksilimi, në përputhje me gjetjet e fundit të kërkimit. Hulumtimet mekanike treguan përfshirjen e ndërmjetësve radikalë, duke komplikuar si studimet e selektivitetit ashtu edhe ato mekanike. Eksperimentet e mëtejshme sugjeruan përdorimin e mundshëm të reduktuesve për të drejtuar reagimin drejt hidroksilimit. Në ndjekje të rezultateve të përmirësuara, ne sintetizuam ligandë të rinj (CyonMPy dhe CyonEPy) dhe kryem teste katalitike në sistemet Cu^I/O_2 dhe Cu^{II}/H_2O_2 . Rezultatet zbuluan efikasitete të ndryshme, me disa ligandë që shfaqin norma më të larta konvertimi dhe produktivitet në reaksionet e hidroksilimit. Ky studim avancon të kuptuarit tonë të hidroksilimit oksidativ të katalizuar nga komplekset e bakrit dhe ofron njohuri mbi rolin e strukturës së ligandit dhe zgjedhjen e oksidantit në arritjen e transformimeve selektive të lidhjes C-H .