

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان:

سنتز کالیکس [۴]ارزورسین آرن ها در مجاورت سیلیکاسولفوریک اسید به عنوان
کاتالیست

پژوهشگر:

سمانه محمودی گم یک

استاد راهنما:

دکتر امین رستمی

استاد مشاور:

دکتر لقمان مرادی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

اسفند ماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

*****عهد نامه*****

اینجانب سمانه محمودی گم یک دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی دانشگاه کردستان، دانشکده علوم گروه شیمی تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

سمانه محمودی گم یک

۱۳۹۰/۱۲/۲۴



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی





عنوان:

سنتز کالیکس [4] از زورسین آرن ها در مجاورت سیلیکاسولفوریک اسید به عنوان کاتالیست

پژوهشگر:



سمانه محمودی گمیک

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۲/۲۴ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ۱۹.۱۶ و درجه عالی به تصویب رسید.

امضاء	مرتبۀ علمی	نام و نام خانوادگی	هیات داوران
	استادیار	دکتر امین رستمی	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر لقمان مرادی	۲- استاد مشاور
	دانشیار	دکتر فرزاد نیک پور	۳- استاد داور داخلی
	دانشیار	دکتر کمال امانی	۴- استاد داور داخلی

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه

مهر و امضاء گروه



حاصل رنج این تحقیق را که گوشه‌ای از تلاش من است، به

برترین‌های زندگی ام تقدیم می‌کنم.

به آنان که جرعه جرعه هستی ام، قطره قطره حیات آن‌هاست.

تقدیم به:

پدر بزرگوارم

که لحظه لحظه زیستنم را در سایه بزرگواری و دانایی اش آسودم و وجود پر افتخارش سایه ایست جاودانه بر فراز

سر بلندی‌های من و

مادر مهربانم

که مفهوم بی‌دریغ مهربانی و صداقت است.

او که دنجوشی‌های امروزم را دیون دلواپسی‌های همیشگی اش هستم.

تقدیم بہ:

برادر عزیز و خواہران مہربانم

بہ پاس ہمہ

ہمراہی ہا

پشتیبانی ہا

ود لکرمی ہا نشان

دانش کرد در شریا هم باشد مردانی از سرزمین پارس بر آن دست خواهند یافت. پیامبر اکرم (ص)

حمد و سپاس بی نهایت خویش را تقدیم حضرت حق، خداوند بلند مرتبه می نمایم که دیدم چون این راه همیشه یار و مددکار من بود و هیچگاه مرا تنها نگذاشت. اینک که توفیق جمع آوری و تهیه این مجموعه را یافتم بر خود واجب می دانم که از تمام عزیزان و سرورانی که در طی انجام این پروژه مرایای نمودند تشکر و قدر دانی نمایم.

از استاد راهبانی بزرگوارم، جناب آقای دکتر امین رستمی که همواره در مراحل انجام پژوهش و همچنین در طول دوران تحصیل از راهبانی ها و محبت های ارزنده ایشان برخوردار بوده ام، به خاطر تمامی لطف ها و راهبانی ها و حمایت هایشان کمال تشکر و سپاس را دارم.

از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر لقمان مرادی به خاطر تمام راهبانی ها و مساعدت های ارزشمندشان که در طول تحصیل من داشتند نهایت تشکر و امتنان را دارم.

از اساتید گرانقدر آقایان دکتر فرزاد نیک پور و کمال امامی که زحمت داوری این پایان نامه را به عهده داشته و با دقت و صرف وقت ارزشمندشان پایان نامه اینجانب را مطالعه نموده و نظرات و پیشنهادات ارزنده خود را در اختیارم قرار دادند، مینهایت سپاسگزارم.

لازم می دانم از اساتید محترمی که در طول تحصیل از وجودشان بهره بردم، کمال تقدیر و تشکر را بعمل آورم.

از دوست و خواهر بزرگوارم سرکار خانم دکتر بهاره آتشکار به خاطر تمام همراهی ها و راهبانی های ارزنده شان سپاسگزارم.

از تمامی دوستان مهربانم به خاطر کمک در انجام پایان نامه و هدیه هایشان سپاسگزارم و برای این عزیزان و همه ی بچه های خوب آزمایشگاه های تحصیلات تکمیلی و تمامی کسانی که در به ثمر نشاندن این اثر بنده مرایای نموده اند آرزوی سربلندی و موفقیت دارم.

سمانه محمودی کم یک

اسفند ۱۳۹۰

چکیده

کالیکس [۴] رزورسین آرن‌ها از اهمیت زیادی در شیمی برخورددار هستند. روش‌های محدودی برای سنتز

این ترکیبات مهم گزارش شده‌است. ما در این پایان نامه از واکنش تراکمی رزورسینول و آلدهیدهای مختلف

در مجاورت مقدار کاتالیتیکی سیلیکاسولفوریک اسید (SSA) و در شرایط رفلاکس اتانول، ترکیبات

کالیکس [۴] رزورسین‌آرن را سنتز کرده‌ایم. از مزایای قابل توجه در این روش راندمان‌های خوب محصولات،

جداسازی آسان، استفاده از کاتالیزگر جامد، غیر سمی، پایدار و ناهمگن می‌باشد.

کلمات کلیدی: رزورسینول، آلدهید، کالیکس [۴] رزورسین‌آرن، کاتالیزگر، سیلیکاسولفوریک اسید

۲۴ سنتز مشتقات کالیکس [۴] رزورسین آرن
۲۴ عنوان کاتالیست
۲۵ روش اختصاصی سنتز ترکیب 3d کالیکس آرن
۲۶ روش اختصاصی سنتز مشتق 3e کالیکس آرن
۲۷ فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۲۸ در شرایط رفلاکس
۲۹ واکنش
۳۲ بنزآلدئید با رزورسینول
۳۴ مکانیسم پیشنهادی
۳۴ مشخصات فیزیکی و اطلاعات طیفی محصولات سنتز شده
۴۰ نتیجه گیری
۴۱ پیوست
۶۴ منابع

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

۴	شکل ۱-۱: مدل فضاپرکن مولکول کالیکس آن.....
۴	شکل ۲-۱: انواع مولکول کالیکس بر اساس قسمت آریلی.....
۴	شکل ۳-۱: انواع مولکول کالیکس بر اساس تعداد واحدهای تکرار شونده.....
۵	شکل ۴-۱: هتروسیکل آن‌ها.....
۵	شکل ۵-۱: تعیین قسمت‌های مولکول کالیکس آن.....
۷	شکل ۶-۱: ساختارهای پیشنهادی مولکول کالیکس [۴]رزورسین آن.....
۷	شکل ۷-۱: ساختار رزورسین آن.....
۸	شکل ۸-۱: ۵ ساختار فضایی رزورسین آن بر اساس شکل حلقه ماکروسیکل.....
۸	شکل ۹-۱: ۴ ساختار فضایی رزورسین آن بر اساس موقعیت استخلاف متیلن.....
۱۰	شکل ۱۰-۱: سنتز کالیکس [۴]رزورسین آن.....
۱۰	شکل ۱۱-۱: تهیه کالیکس [۴]رزورسین آن با استفاده از هیدروکلریک اسید.....
۱۱	شکل ۱۲-۱: تهیه کالیکس [۴]رزورسین آن در شرایط ماکروبو.....
۱۲	شکل ۱۳-۱: تهیه کالیکس [۴]رزورسین آن با استفاده واکنشگر تریفلات ایتربوم.....
۱۳	شکل ۱۴-۱: تهیه کالیکس [۴]رزورسین آن با استفاده واکنشگر تریفلات بیسموت.....
۱۴	شکل ۱۵-۱: مکانیسم سنتز کالیکس [۴]رزورسین آن در محیط اسیدی.....
۱۵	شکل ۱۶-۱: واکنش برم‌دار کردن کالیکس [۴]رزورسین آن.....
۱۵	شکل ۱۷-۱: واکنش آمین‌دار کردن کالیکس [۴]رزورسین آن.....
۱۶	شکل ۱۸-۱: کاربرد سیلیکاسولفوریک اسید.....
۲۵	شکل ۱-۲: واکنش تراکمی رزورسینول و آلدهیدهای آروماتیک.....
۲۹	شکل ۱-۳: واکنش تراکمی رزورسینول و آلدهیدهای استفاده شده در این پروژه.....
۳۲	شکل ۲-۳: محصول سینتیکی و ترمودینامیکی کالیکس [۴]رزورسین آن.....
۳۲	شکل ۳-۳: مقایسه واکنش‌پذیری سیلیکا سولفوریک اسید با کاتالیزگرهای مختلف در تهیه کالیکس [۴]رزورسین آن.....

۳۴ شکل ۳-۴: مکانیسم پیشنهادی سنتز کالیکس [۴] ارزورسین آرن
۳۵ شکل ۳-۵: تصویر دو نوع ایزومر رایج کالیکس [۴] ارزورسین آرن
۴۲ شکل ۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3d
۴۳ شکل ۲: طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3d
۴۴ شکل ۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3e
۴۵ شکل ۴: طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3e
۴۶ شکل ۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3e
۴۷ شکل ۶: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3e
۴۸ شکل ۷: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3e
۴۹ شکل ۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3f
۵۰ شکل ۹: طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3f
۵۱ شکل ۱۰: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3f
۵۲ شکل ۱۱: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3f
۵۳ شکل ۱۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3h
۵۴ شکل ۱۳: طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3h
۵۵ شکل ۱۴: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3h
۵۶ شکل ۱۵: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3h
۵۷ شکل ۱۶: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3h
۵۸ شکل ۱۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3c
۵۹ شکل ۱۸: طیف باز شده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 3c
۶۰ شکل ۱۹: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3c
۶۱ شکل ۲۰: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3c
۶۲ شکل ۲۱: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3c
۶۳ شکل ۲۲: طیف باز شده $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب 3c

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله سیلیکاسولفوریک اسید..... ۱۶
- جدول ۱-۳: بهینه سازی مقدار کاتالیزگر برای واکنش رزورسینول (۴ میلی مول) با ۴-متوکسی بنزآلدهید (۴ میلی مول) در حلال اتانول (۱۵ میلی لیتر) و شرایط رفلاکس..... ۳۰
- شکل ۲-۳: واکنش تراکمی رزورسینول با آلدهیدهای مختلف در مجاورت کاتالیزگر سیلیکا سولفوریک اسید در حلال اتانول و شرایط رفلاکس..... ۳۰
- جدول ۳-۳: مقایسه واکنش پذیری سیلیکاسولفوریک اسید با کاتالیزگرهای مختلف در واکنش تراکمی بنزآلدهید با رزورسینول..... ۳۳

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش‌های

پیشین

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین

۱-۱- ماکروسیکل^۱

شیمییدان‌های آلی، هر مولکولی را که شامل حلقه‌ای با ۹ اتم یا بیشتر از آن باشد، به‌عنوان ماکروسیکل بررسی می‌کنند. اما شیمییدان‌های معدنی این تعریف را محدودتر کردند و این‌گونه بیان داشتند که ماکروسیکل شامل هر مولکولی می‌شود که دارای حلقه‌ای بزرگتر از ۹ عضو است و در این حلقه ۳ یا تعداد بیشتری اتم وجود دارد که خاصیت دهندگی دارند. این‌گونه ترکیبات اغلب توانایی تشکیل پیوندهای ویژه و قوی با فلزات دارند. کمپلکس‌هایی که لیگاندهای ماکروسیکل دارند بسیار پایدارتر از کمپلکس‌هایی‌اند که لیگاندهای چند دندان‌ه خطی با اتم‌های دهنده مشابه دارند، به‌دلیل این‌که در یک ماکروسیکل اتم‌های دهنده‌ی آن در موقعیت‌های بسیار ثابت قرار گرفته‌اند، انرژی پیوند و آنتروپی کمتری نسبت به لیگاندهای تک دندان‌ه یا دو دندان‌ه با تعداد یکسانی از اتم‌های دهنده دارد.

[۱].

¹ Macrocycle

ماکروسیکل‌ها به‌طور رایج از مولکول‌های کوچکتر و به‌طور معمول خطی سنتز می‌شوند. تشکیل حلقه ماکروسیکل از ۲ روش امکان پذیر است: الف) واکنش بین مولکولی که در این روش، دو یا تعداد بیشتری مولکول با یکدیگر واکنش می‌دهند. ب) واکنش درون مولکولی، که یک مولکول با خودش وارد واکنش می‌شود تا بتواند حلقه تشکیل دهد. هم‌زمان با تشکیل ماکروسیکل امکان پلیمریزاسیون نیز وجود دارد. برای جلوگیری از این امر به‌طور معمول از مقادیر بیشتری حلال برای رقیق سازی استفاده می‌شود و نیز واکنش دهنده‌ها را به مرور و آهسته به‌یکدیگر اضافه می‌کنند [۲].

ماکروسیکل‌ها کاربردهای زیادی دارند که در این جا به‌چند مورد مهم آن اشاره می‌شود:

- حذف فلزات سنگین به‌منظور خالص سازی آب از محلول‌های آبی
- سنسورهای شیمیایی
- شناسایی مولکول‌ها
- موتورهای تعویض پذیر مولکولی برای ساختن ماشین‌های مصنوعی در ابعاد نانو
- مدلی از پذیرنده‌های سلولی

۱-۱-۱- کالیکس‌آرن

کالیکس‌آرن^۱ یک ماکروسیکل یا الیگومر حلقوی است که از واکنش تراکمی یک ترکیب فنولی و آلدهید به‌دست می‌آید [۴۳]. واژه کالیکس‌آرن از ۲ قسمت تشکیل شده‌است. قسمت کالیکس یا چاليس که واژه‌ای یونانی می‌باشد و در اصطلاح به معنای گلدان یا جام است [۵]. چون متداول‌ترین پیکربندی مخروطی کالیکس‌آرن‌ها به یک گلدان شباهت دارد، واژه‌ی کالیکس را به آن اطلاق کرده‌اند (شکل ۱-۱) [۶].

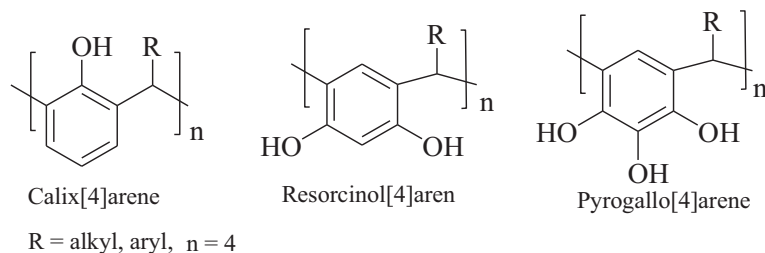
¹ Calixaren



شکل ۱-۱: نمای جام مانند (راست) و مدل فضا پرکن (چپ)

قسمت دوم که آرن خوانده می‌شود به جزء سازنده آریلی در مولکول برمی‌گردد. جزء آریل حلقه

کالیکس‌آرن‌ها از فنول، رزورسینول^۱ یا پیروگالول^۲ مشتق شده است (شکل ۲-۱) [۳].

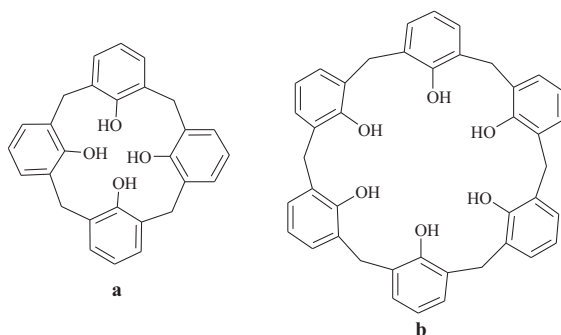


شکل ۲-۱

در نامگذاری کالیکس‌آرن تعداد واحدهای تکرار شونده در حلقه را به صورت عدد داخل کروشه بعد

از کلمه کالیکس نشان می‌دهند، به عنوان مثال کالیکس[۴]آرن، ۴ واحد در حلقه دارد (شکل ۳-۱ a)

و یا کالیکس[۶]آرن ۶ واحد دارد (شکل ۳-۱ b) [۳].



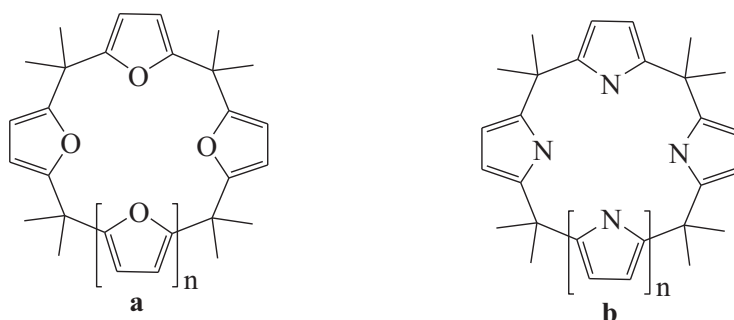
شکل ۳-۱

¹ Resorcinol

² Pyrogallol

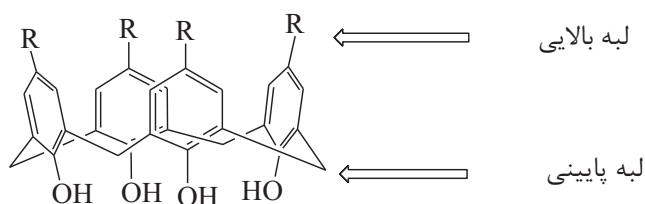
در هتروکالیکس‌آرن‌ها واحدهای فنولی به‌وسیله‌ی هتروسیکل‌ها جایگزین می‌شوند. به‌عنوان مثال

فوران در کالیکس [n] فوران‌ها (شکل ۴-۱ a) و پیریدین در کالیکس [n] پیریدین‌ها (شکل ۴-۱ b) [۷].



شکل ۴-۱

کالیکس‌آرن‌ها، جامدهای کریستالی با نقطه ذوب بسیار بالا هستند. در کالیکس‌آرن‌ها حجم حفره داخلی حدود ۱۰ نانومتر مکعب است. اگر کالیکس‌آرن را همانند یک گلدان مخروطی بدانیم دارای لبه‌ی بالایی پهن [۸]، لبه‌ی پایینی باریک [۹] و حلقه مرکزی می‌باشد (شکل ۵-۱). مکان گروه‌های هیدروکسی و R مربوط به آلدهید، بستگی به نوع ترکیبات به‌کار گرفته در ساختار کالیکس‌آرن دارد. بدین‌صورت که وقتی از فنول به‌عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود ۴ گروه هیدروکسیل بر لبه‌ی پایینی قرار می‌گیرند در صورتی که در رزورسین [۴]آرن ۸ گروه هیدروکسی بر لبه‌ی بالایی مستقر می‌شوند [۳].



شکل ۵-۱

از جمله کاربردهای کالیکس‌آرن‌ها می‌توان به مدل‌های آنزیمی، الکترودها و سنسورهای یون‌گزین و غشاهای انتخاب‌گر اشاره کرد [۱۰]. یکی از کاربردهای جالب کالیکس‌آرن‌ها افزایش سرعت

واکنش‌ها می‌باشد. کالیکس‌آرن‌ها به دو دلیل واکنش‌هایی را که در حفره آن‌ها انجام می‌شود، تسریع می‌کنند. اول این‌که، آن‌ها غلظت محلی واکنشگرها را به‌شدت افزایش می‌دهند و دوم، حالت گذار قطبی را پایدار می‌کنند. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که در بعضی واکنش‌ها سرعت را تا ۱۶۰۰ مرتبه افزایش دهند [۱۱].

۱-۱-۱-۱- رزورسین‌آرن

در سال ۱۸۷۲، آدولفون‌بایر^۱، از تراکم بنزآلدهید و رزورسینول در مجاورت سولفوریک اسید غلیظ محصول قرمز رنگی به‌دست آورد [۱۲]. چند سال بعد مایکل^۲، ترکیب عنصری صحیح، نقطه ذوب، محصول کریستالی $(C_{13}H_{10}O_2)_n$ و مشتقات استیلنی $(C_{13}H_8(OCOH_3)_2)_n$ از آن را به‌دست آورد. از اطلاعات به‌دست آمده او نتیجه گرفت که، محصول حاصله به‌وسیله ترکیب‌شدن تعداد یکسانی از مولکول‌های رزورسینول و بنزآلدهید، با از دست دادن تعداد مساوی از مولکول‌های آب شکل می‌گیرد. در نهایت مایکل ساختار **a** را برای محصول پیشنهاد کرد (شکل ۱-۶) [۱۳]. در سال ۱۹۴۰، نیدرل^۳ و وگل^۴ محصولات تراکمی حاصل از واکنش بین آلدهیدهای آلیفاتیک و رزورسینول را مطالعه کردند. از جرم مولکولی به‌دست‌آمده آن‌ها محاسبه کردند که نسبت بین آلدهید و رزورسینول در محصول باید ۴:۴ باشد، بر همین اساس ساختار تترامری حلقوی **b** (شکل ۱-۷) را پیشنهاد کردند [۱۴]. در سال ۱۹۶۸ اردتمن^۵ و همکاران ساختار محصول تراکمی این‌گونه واکنش‌ها را با اشعه ایکس مطالعه و تأیید نمودند [۱۵].

¹ Adolf Von Baeyer

² Michael

³ Niederl

⁴ Vogel

⁵ Erdtman