

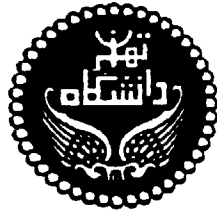
مرزا اعظمی حاجات مدرک علی ایران  
سیه مدرک



کتابخانه  
مدرسه

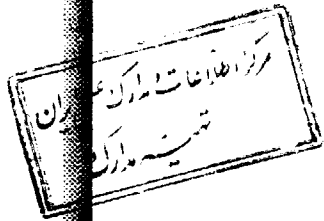
۳۸۹۰۲

۶ / ۱۶۱ / ۱۳۸۰



# دانشگاه تهران

## دانشکده علوم



موضوع:

سنتز کراون اترهای بیس بنزو - ۹ - کراون - ۳ و پلی وینیل،

بنزو - ۹ - کراون - ۳

۱۲۶۶۲

اساتید راهنما:

۳۵۹۰۲

دکتر ابوالقاسم مقیمی، دکتر مهدی قندی

نگارش:

اکرم جعفریان

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

تیرماه ۱۳۸۰



جمهوری اسلامی ایران

دانشگاه تهران

دانشکده علوم

« بسمه تعالی »

اداره تحصیلات تکمیلی دانشگاه

احتراما باطلاع می رساند که جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد خانم اکرم جعفریان

تحت عنوان : سنتز کراون اترهای بیس بنزو-۹-کراون - ۳ و پلی وینیل B9C3

در تاریخ ۸۰/۴/۲۰ در محل دانشکده علوم دانشگاه تهران برگزار گردید.

هیأت داوران براساس کیفیت پایان نامه ، استماع دفاعیه و نحوه پاسخ به سئوالات ، پایان نامه ایشان را برای دریافت

درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی معادل با ۸ واحد با نمره ۱۹/۵

بادرجه عی مورد تائید قرار داد.

هیأت داوران

سمت	نام و نام خانوادگی	رتبه دانشگاهی - دانشگاه	امضاء
۱- استاد راهنما :	دکتر ابوالقاسم مقیمی	دانشیار	
۲- استاد راهنما :	دکتر مهدی قندی	استاد	
۳- استاد مشاور :	دکتر محمدرئوف درویش	استاد	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی گروه :	دکتر مهدی قندی	استاد	

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشگاه  
دکتر رسول اخروی

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه  
دکتر ناصر قائمی

مدیر گروه شیمی  
دکتر ناصر قائمی

تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم .

چشمه های زلال و بی پایان عشق و محبت .

## (( قدرانی ))

از اساتید راهنمای عزیزم ، جناب آقای دکتر ابوالقاسم مقیمی و جناب آقای دکتر مهدی قندی بخاطر کمک های بی دریغ و همه جانبه و تلاش های صمیمانه ایشان کمال تشکر و سپاس گزاری را دارم .

از جناب آقای دکتر محمد رئوف درویش استاد مشاور گرامی بخاطر پیشنهادات و نظرات سازنده ایشان متشکرم .  
از جناب آقای دکتر شهید زاده که افتخار شاگردی در محضر استادی ایشان را داشته ام و همواره مدیون الطاف ایشان می دانم سپاسگزارم .

از همکاران گرامی در آزمایشگاه جناب آقای دکتر حیدر محمودی ، دکتر مجید فعال رستگار خانم ها مریم عربی مریم علیزاده ، آقایان غلامرضا مشایخی ، جعفر عطار ، علیرضا محمد رضایی ، مجید فراهانی و مسعود صلواتی که در طول اتمام این پروژه از هیچ گونه کمک و یاری دریغ نکردند متشکرم .

از سرکار خانم اعظم فرزانه منشی گروه شیمی و جناب آقای فرجی مسئول محترم انبار دانشکده علوم و کلیه پرسنل آزمایشگاه آنالیز دستگاهی که زحمت ثبت طیف ها را بر عهده داشتند و از تمامی دوستانی که بنحوی در پیشبرد این پایان نامه دخیل بوده اند و در اینجا مجالی برای ذکر نام این عزیزان نیست تشکر می کنم .

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱-۱) کراون اترها و کمپلکس های آنها.....	۱
۲-۱) بنزو - کراون - اترها و روش های تهیه آنها.....	۷
۳-۱) بنزو-۹ - کراون-۳ و روش های سنتز آن.....	۸
۴-۱) واکنش های بنزو کراون اترها.....	۹
۱-۴-۱) فرمیلاسیون حلقه بنزن در بنزوکراون اترها.....	۹
۲-۴-۱) نیتراسیون حلقه بنزن در کراون اترها.....	۱۱
۳-۴-۱) کلرومتیل دار کردن حلقه آروماتیک در بنزوکراون اترها.....	۱۱
۴-۴-۱) احیاء گروه نیترو به گروه آمین در بنزوکراون اترها.....	۱۲
۵-۴-۱) نشان دادن عامل اسیدی بر روی حلقه آروماتیک در بنزوکراون اترها.....	۱۲
۶-۴-۱) وینیل دار کردن حلقه بنزن در کراون اترها.....	۱۳
۵-۱) بیس کراون اترها و دسته بندی آنها.....	۱۴
۱-۵-۱) بیس کراون اترهای با اتصالات استری.....	۱۷
۲-۵-۱) بیس کراون اترهای با اتصالات ساده کربن - کربن و اتصالات مستقیم.....	۱۷
۳-۵-۱) بیس کراون اترهای با اتصالات پلی اتری.....	۱۹
۴-۵-۱) بیس آزوکراون اترها و بیس کراون اترهای دارای اتصال $C=C$ و $C\equiv C$ .....	۲۰
۵-۵-۱) اسپیرو بیس کراون اترها.....	۲۲
۶-۱) بررسی خواص بیس کراون اترهای با اتصالات $C=C$ , $N=N$ و.....	۲۳
۷-۱) کمپلکس های بیس کراون اترها.....	۲۴
۸-۱) پلیمرهای کراون اترها.....	۲۵

## فهرست مطالب

### صفحه فصل دوم : بخش تجربی

۳۳	۱-۲) سنتز بنزو-۹-کراون-۳
۳۴	۲-۲) سنتز ۴- فرمیل - بنزو-۹-کراون-۳
۳۵	۳-۲) سنتز ۴- متیل - هیدروکسی - بنزو-۹-کراون-۳
۳۶	۴-۲) سنتز بیس (۴-متیل - بنزو-۹-کراون-۳) آدیپات
۳۷	۵-۲) سنتز بیس (۴-متیل - بنزو-۹-کراون-۳) ترفتالات
۳۸	۶-۲) سنتز ۴-وینیل - بنزو-۹-کراون-۳
۳۹	۷-۲) سنتز ۱- (بنزو-۹-کراون-۳)، ۲- فنیل ، اتانول
۴۰	۸-۲) سنتز پلی وینیل - بنزو-۹-کراون-۳

### فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۲	۱-۳) سنتز و شناسایی ۴- فرمیل - بنزو-۹-کراون-۳
۴۴	۲-۳) سنتز و شناسایی ۴- متیل - هیدروکسی - بنزو-۹-کراون-۳
	۳-۳) سنتز و شناسایی بیس (۴-متیل - بنزو-۹-کراون-۳) آدیپات و بیس (۴-متیل - بنزو-۹-کراون-۳) ترفتالات
۴۶	
۵۴	۴-۳) سنتز و شناسایی وینیل بنزو-۹-کراون-۳
۵۷	۵-۳) سنتز و شناسایی ۱- (بنزو-۹-کراون-۳)، ۲- فنیل ، اتانول
۶۰	۶-۳) سنتز و شناسایی پلی وینیل - بنزو-۹-کراون-۳
۶۳	نتیجه گیری
۶۴	منابع
۶۸	ضمایم

## چکیده:

مطابق تحقیقات انجام شده ترکیب بنزو-۹-کراون-۳، کوچکترین بنزو کراون اتر، قادر به جداسازی یون  $Be^{2+}$  بطور کاملاً گزینش پذیر می باشد، ولی حلالیت نسبی این ترکیب در آب از کارایی الکتروود گزینش پذیر آن نسبت به کاتیون مذکور می کاهد. در این پروژه بر آن شدیم تا مشتقاتی از این کراون اتر سنتز کنیم که دارای جرم ملکولی و خاصیت لیوفیلی بیشتری باشند و در عین حال گزینش پذیری مشابهی با این ترکیب داشته باشند. ساخت ترکیبات ۲ تا ۸ که شامل مشتق آلدئیدی، الکی، وینیلی و هم چنین دو بیس کراون اتر و یک پلیمر از B9C3 می باشد، در راستای این هدف تحقق پیدا کرد. مشتق آلدئیدی کراون اتر مربوطه با استفاده از تری فلورو استیک اسید و هگزامتیلن تتر آمین تهیه شد. مشتق الکی از احیاء ترکیب (2) توسط سدیم بورهیدرید و مشتق وینیلی با استفاده از واکنش Wittig روی ترکیب (2) تهیه شدند. بیس کراون اترهای (4) و (5) با استفاده از مشتق الکی و دو آسیل هالید مختلف با استفاده از کاتالیزور پیریدین تهیه شدند. پلیمر (8) نیز بوسیله پلیمریزاسیون رادیکالی ترکیب (6) سنتز شد.



# فصل اول

## مقدمه

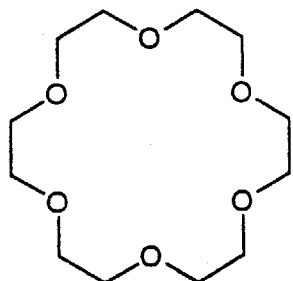
### ۱-۱) کراون اترها و کمپلکس های آنها

سنتز اولین پلی اترهای ماکرو سیکلیک در سال ۱۹۳۷ توسط Lutringhaus گزارش شد [۱]. وی در آن زمان تحقیقات بیشتری در مورد این ترکیبات انجام داد تا آن که سی سال بعد pedersen به این تحقیقات جان تازه‌ای بخشید و این ترکیبات را کراون اتر نام گذاری کرد و از آن پس لفظ کراون اتر در بین شیمیدان‌ها عمومیت پیدا کرد [۲]. علت این که Pedersen این پلی اترها را کراون اتر نامید، شکل تاج مانند ترکیب ۱۵- کراون-۵ بود که وی در آن زمان روی آن کار می‌کرد. ساختار این مولکول در شکل (۱) آورده شده است.



شکل (۱) : ساختار تاج مانند مولکول ۱۵- کراون-۵

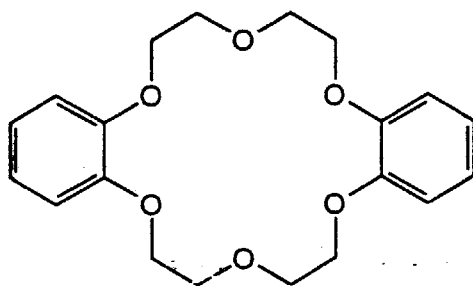
pedersen برای نام گذاری این ترکیبات از دو شماره و لفظ کراون در بین آنها استفاده کرد که شماره اول نشان دهنده تعداد کل اتمها و شماره دوم نماینده تعداد هترو اتم ها در مولکول کراون بود. برای روشن تر شدن مطلب، شکل مولکول ۱۸- کراون ۶- در شکل (۲) آورده شده است.



شکل (۲): ساختار مولکول ۱۸- کراون ۶-

امروزه لفظ کراون اتر معمولاً به پلی اترهای ماکروسیکلیک که واحد اتیلن اکسی در آنها بدنبال یک هترو اتم تکرار می شود، اطلاق می شود. وجود واحدهای اتیلن اکسی به جای مثلاً متیلن اکسی یا پروپیلوکسی به هیچ وجه اتفاقی نیست. طبق محاسبات در این حالت ساختار کانفورمرها مناسب ترین حالت را داشته و انرژی مولکول کمینه خواهد بود و اساساً اگر مواد اولیه طوری انتخاب شوند که نتوان این ساختار را در محصول دنبال کرد معمولاً راندمان واکنش پائین خواهد بود [۱].

pedersen زمانی که برای یک کمپانی خصوصی کار می کرد و در پی یافتن روش هایی برای تولید کمپلکس های وانادیم با لیگاندهای مختلف بود، به طور اتفاقی توانست مولکول دی بنزو-۱۸-کراون ۶- را سنتز کند و توانایی آن را در تشکیل کمپلکس با کاتیون های متفلوت از جمله  $K^+$  را نشان دهد [۲]. ساختار این ترکیب در شکل (۳) آورده شده است.



شکل (۳): ساختار مولکول دی بنزو-۱۸- کراون ۶-

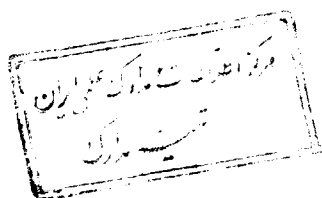
از آن زمان علاقه به کراون اترها به طور روزافزون گسترش یافت و این ترکیبات خیلی زود جایگاه خود را در بسیاری از مباحث علم شیمی به خصوص در زمینه سنتز مواد آلی، شیمی تجزیه و

شیمی فیزیک آلی باز کردند. تعداد بیشماری از گزارشات حاکی از استفاده از این لیگاندها بعنوان کاتالیزور در واکنش‌های سنتزی آلی به چاپ رسیده است [۳]. هم چنین این ترکیبات را می‌توان به طور موثری بعنوان کاتالیزور انتقال فاز در بسیاری از واکنش‌ها بکار برد زیرا این ترکیبات تمایل فراوانی برای ایجاد کمپلکس با کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی دارند. از آنجا که این کمپلکس‌ها بیشتر ماهیت چربی دوستی دارند، می‌توانند در حلالهای آلی مناسب حل شده و نمکها را همراه خود به فاز آلی ببرند [۴].

از آنجا که اندازه حفره‌ها برای هر کراون اتر مقدار معین و ثابتی دارد، این ترکیبات به طور گزینش پذیر با کاتیون‌ها تشکیل کمپلکس می‌دهند و بنابراین می‌توان از آنها در مصارف انتقال یون و تغلیظ و حتی جداسازی کامل کاتیون‌ها و تولید بازهای قوی به وسیله ایجاد جدایی زیاد بین کاتیون و آنیون همراه آن سود جست [۵]. استفاده از کراون اترها به عنوان افزودنی در واکنش‌های آلی توسط شیمی‌دانها همیشه مد نظر بوده و این امر به منظور افزایش بهره‌ واکنش‌ها صورت می‌گیرد [۶]. در جدول (۱) برخی از کاربردهای فراوان کراون اترها و ترکیبات اترها و ترکیبات وابسته به آنها آورده شده است.

Aplication Field	Examples of Application
Inorganic chemistry	Research on chemistry of alkali metal solution
Inorganic synthesis	Synthesis of complexes, synthesis of metal carbonyls
Inorganic chemical industry	purification, condensation and separation, recovery and removal of salt
Electrochemistry	Ion transport, non aqueous electrolysis
Stereo chemistry	Optical resolution, asymmetric reaction
Polymer synthesis	Anionic polymerization using solubilized alkali mtals
Analitical chemistry	ISE, polarography, metal assay, non aqueous titration

جدول (۱): کاربرد کراون اترها در شاخه‌های مختلف علوم



در سال ۱۹۶۷، pedersen اولین مقاله خود را که حاکی از سنتز ده‌ها کراون اتر و ترکیبات وابسته به آن همچون آزو و تیوکراون اترها [۷]، کریپتاند‌ها [۸]، کالیکس آنرها [۹]، اسفراندها و همی اسفراندها [۱۰] و [۱۱] بود منتشر کرد.

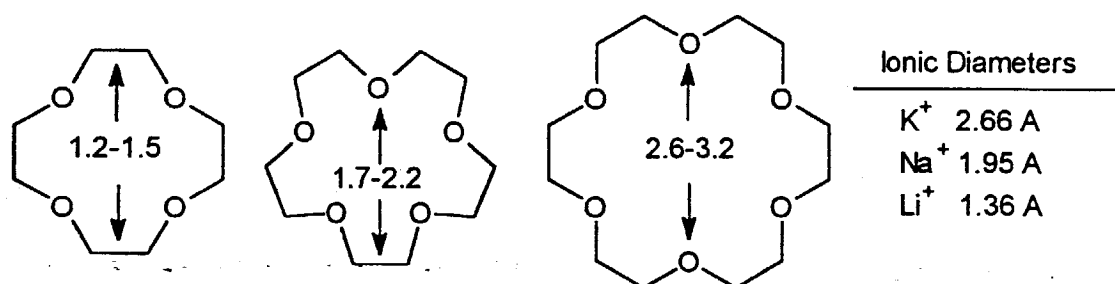
اکثر کراون اترها با استفاده از روش‌های pedersen یعنی واکنش حلقه زایی کتکول و یا گلیکول با یک دی هالید در طی واکنش ویلیامسون سنتز می‌شوند. بهره واکنش اغلب با استفاده از یک کاتیون با اندازه مناسب به عنوان عامل (قالب گذار) افزایش چشم‌گیری از خود نشان می‌دهد.

وی متوجه شد که مرحله بسته شدن حلقه در سنتز مولکول ۱۵- کراون-۵ هنگامی که از یون سدیم استفاده می‌کرد به شدت تحت تاثیر قرار می‌گرفت [۱۲]. وی این پدیده را چنین توجیه کرد که یون سدیم با اکسیژن‌های زنجیره در حال بسته شدن حد واسطی را تولید می‌کند که در آن دو سر زنجیر به وسیله سدیم به یکدیگر نزدیک شده و مرحله بسته شدن حلقه سریعتر اتفاق می‌افتد. وی این پدیده را اثر تمپلیت (قالب گذاری) نامید.

در سال ۱۹۷۲، Greene اثر (قالب‌گذاری) را در سنتز ۱۸- کراون-۶ آزمایش کرد و توانست بهره واکنش را به بیش از ۹۳٪ برساند [۱۴].

Liotta و همکارانش نشان دادند که کاتیون‌های پتاسیم، سدیم و لیتیم هر یک به ترتیب نقش قالب گذار مناسبی را برای سنتز ۱۸- کراون-۶، ۱۵- کراون-۵ و ۱۲- کراون-۴ ایفا می‌کنند [۱۵].

شکل (۴) تناسب بین اندازه حفره‌های سه کراون اتر مذکور و قطر کاتیون‌های  $K^+$ ،  $Na^+$  و  $Li^+$  را نشان می‌دهد.



شکل (۴): تناسب بین اندازه حفره‌های کراون اتر و کاتیون‌های فلزات قلیایی به عنوان عامل (قالب گذار) (A)

کراون اترها لیگاندهای خنثی هستند که قابلیت تشکیل کمپلکس‌های پایدار و گزینش پذیر را با گونه‌های با بار مثبت و در بعضی موارد با گونه‌های خنثی نیز دارند. پیوندهایی که بین کاتیون و

کراون اتر برقرار می‌باشد بسیار ضعیف‌تر از پیوندهای کووالانسی شناخته شده می‌باشد [۱۶]. اساس تشکیل کمپلکس بر پایه جاذبه الکترواستاتیکی بین سمت مثبت زوج یون کاتیون - آنیون یا یک مولکول خشتی پلاریزه و بار جزئی منفی روی هترواتم‌ها در کراون اترها می‌باشد. [۱۷].

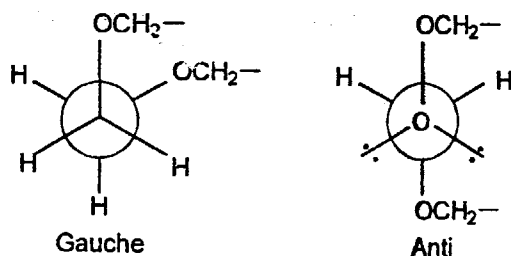
چگونگی تشکیل پیوند بین یک لیگاند با یک پذیرنده لیگاند در موارد زیادی از جمله اتیلن دی آمین و نیکل بررسی شده است و نتایج نشان دهنده آنست که تشکیل کمپلکس یک فرآیند چند مرحله‌ای می‌باشد که در آن مولکول‌های حلال به طور پی در پی توسط موقعیتهای پیوندی بروی کراون اتر از کاتیون جدا و جایگزین می‌شوند و حضور بیش از یک موقعیت پیوندی بروی لیگاند باعث جلوگیری از برگشت فرآیند می‌شود [۱۸].

کمپلکس‌های کراون اترها و مشتقات آنها به طور گسترده به عنوان سیستم‌های الگو برای شناخت ساختارهای مولکولی به کار گرفته شده‌اند. کانفورماسیون کراون اتر می‌تواند برای بهترین حالت کمپلکس شدن و پذیرفتن کاتیون تغییر کرده و خود را سازگار کند.

نتایج محاسبات بر روی ترکیب ۱۸- کراون ۶- که یک اتر ماکروسیکلیک اولیه می‌باشد، نشان می‌دهد که این مولکول می‌تواند کانفورمرهای کاملاً متفاوتی داشته باشد که از نظر میزان انرژی اختلاف ناچیزی دارند [۱۹]. این کانفورمرها در فاز مایع مرتباً به یکدیگر تبدیل شده و طیف NMR-<sup>1</sup>H و <sup>13</sup>C آن تنها یک سیگنال را نشان می‌دهد، اما همین مولکول و کمپلکس آن در حالت جامد فقط به صورت یک کانفورمر موجود بوده و بنابراین طیف <sup>1</sup>H شامل چندین سیگنال شکافته شده می‌باشد [۲۰] و [۲۱].

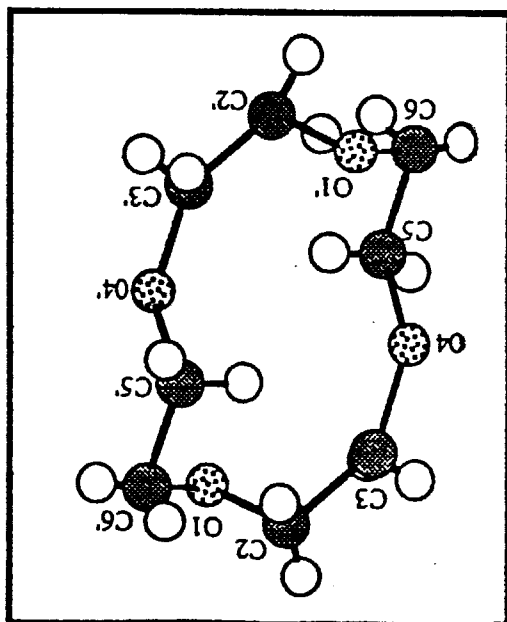
پیوندهای یک لیگاند قابل انعطاف مانند کراون اترها و پذیرنده لیگاند باید به گونه‌ای باشد که کانفورمر حاصله بتواند به بهترین نحو حلال پوشی شود، هر چند که درجه تغییر شکل برای یک مولکول ماکروسیکل به طور مشخصی از یک گونه زنجیره‌ای کمتر می‌باشد.

واحد -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- در کراون اترها نمایانگر کانفورمر برتر گوج در اطراف پیوند C-C و کانفورمر آنتی در اطراف پیوند C-O می‌باشد. این مطلب در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل (۵): کانفورمرهای مرجع گوج برای پیوندهای C-C و آنتی برای پیوندهای C-O در کراون اترها

مطالعات مادون قرمز بروی ۱ و ۲ دی متوکسی اتان نشان می‌دهد که سیستم  $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$  در حالت مایع دارای تعداد زیادی کانفورمر می‌باشد اما در حالت بلور در دمای  $195^\circ\text{C}$  - تنها دارای کانفور گوج می‌باشد [۵۳]. در حالت بلوری پلی اکسی اتیلن دارای کانفورماسیون گوج در اطراف پیوند C-C و آنتی در اطراف پیوند C-O می‌باشد [۵۴]. محاسبات نشان داده است که انرژی -  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$  به طور تقریبی  $17\text{kJ/mol}$  برای حالتی که اکسیژن‌ها در موقعیت گوج قرار دارند کمتر از حالتی می‌باشد که نسبت به هم در موقعیت آنتی واقع شده باشند [۵۴]. ساختار بلوری تعدادی از کمپلکس‌های مولکول ۱۲- کراون-۴ و نمک‌های سدیم با آنیون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند و نتایج نمایانگر این مطلب می‌باشند که لیگاند ۱۲- کراون-۴ برای کمپلکس‌های مختلف دارای کانفورماسیون متفاوتی می‌باشد. کانفورماسیون ۱۲- کراون-۴ در دمای پایین توسط کریستالوگرافی مشخص شده و ساختار آن در شکل (۶) آورده شده است.



شکل (۵): ساختار کریستالی مولکول ۱۲- کراون-۴ در دمای  $150^\circ\text{C}$  -

چنان که در این شکل به وضوح دیده می‌شود در اطراف پیوند C-O کانفورمر آنتی و در اطراف پیوند C-C کانفورمر گوج وجود دارد.