١٧١٠٩

دانشگاه تهران
دانشکده علوم ـ گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

عنوان :

فتوا یزومریزا سیون در ۴ـ آلکیل فنیل تیوپیران ها

استا دراهنما :

دکتر هوشنگ پیرا لهی

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
شعبه مدارک

نگارش :

مهری سیدهشترودی

۲۵۲

۱۳۷۲ شمسی

شماره .....
تاریخ .....
پیوست .....

جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه تهران

دانشکده علـــوم

آموزش دوره های کارشناسی ارشد و دکترا

طبق دعوت گروه آموزشی شیمی جلسه هیات ممتحنه برای رسیدگی به پایان نامه
خانم/آقای مهری سید هشترودی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی
درساعت ۱۱ صبح روز دوشنبه مورخ ۷۲/۷/۵
با حضور امضاء کنندگان ذیل تشکیل گردید.

در این جلسه ابتدا خانم/آقای مهری سید هشترودی درباره پایان نامه خویش که
تحت عنوان "توابیزومریزاسیون در ۴ - آلکیل فنیل تیوپیرانها"
تنظیم شده بود، توضیحات لازم را ارائه نمود و سپس به سئوالات وارده پاسخ داد.
هیات ممتحنه پس از مشاوره، کار تحقیقی/ تحقیقی و توصیفی/ توصیفی ایشان را
معادل با ۶ واحد با نمره بیست ۲۰ ارزشیابی کردند.

هیات ممتحنه	امضاء
۱ - استاد راهنمای پایان نامه: آقای دکتر هوشنگ پیرالهی	
۲ - آقای دکتر محمد رئوف درویش	
۳ - آقای دکتر مهدی قندی	
۴ - آقای دکتر محمدهادی خورگامی	
۵ - آقای دکتر مرتضی فرنیا	

مدیر گروه آموزشی

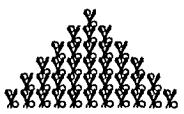
سپاس خداوندرا که توفیق حاصل
شد تا این رساله به‌پایان
برسد.

تقـــــدیـــــم بـــه مـــادرعـــزیـــز

و

پـــــــــدر بـــــزرگـــــــــــــوارم

" این پژوهش با استفاده از اعتبارات مالی
شورای پژوهشی دانشگاه تهران انجام
گردیده است . بدینوسیله از بذل
توجه وحمایت های مالی آن شورای محترم
سپاسگزاری می نمایم .



از استاد ارجمند جناب آقای دکتر هوشنگ پیرالهی
که راهنمائی این پروژه را برعهده داشتند ودرتمامی
مراحل انجام کار مرا از راهنمائی های عالمانه
خویش بهره‌مند نمودند نهایت تشکر را دارم وامیدوارم
همواره افتخار شاگردی ایشان را داشته باشم .

تقدیر و سپاس از :

مسئولین محترم پژوهشگاه مواد و انرژی

سرکار خانم منیژه علیمدد و جناب آقای حسن سرشتی بخاطر همکاری صمیمانه آنها در تهیه طیفهای NMR .

جناب آقای سعید بلالایی بخاطر راهنمائیها و همکاری نزدیک ایشان .

همکاران :

آقای یعقوب رهنمای شریعتی ، خانم بدری زمان مومنی ، خانم مهشاد علائی ، خانم نگار شیوایی ، خانم نگار نگارش و آقای سعید ظریفیان .

سرکار خانم پروین آذرتاش و جناب آقای سیدرحمان موسوی بخاطر همکاری صمیمانه در تنظیم و تایپ پایان نامه .

فهـــرست مطالـــب

عنـــــوان	صفحـــــه
بخش اول ـ مقدمـه	
فتوکرومیسم	۱
مکانیسم واکنش های فتوکرومی	۲
انواع واکنش های فتوکرومی	۳
تجزیه یا ترکیب	۳
ایزومری شدن نوری	۳
انتقال انرژی (اکسایش ـ کاهش)	۴
عوامل موثردرواکنش های فتوکرومی	۵
طول عمرجسم حاصل(B_O)	۵
پدیدهٔ خستگی	۵
حساس کننده‌ها	۶
تیوپیرانها	۷
شواهدفتوکرومیسم‌درتیوپیرانها	۱۱
بخش دوم ـ بحـــث	
سنتز وشناسایی مشتقات ۴ـ تیوپیران	۲۵
تهیه پیریلیوم پرکلرات موردنیاز	۲۵
تهیه تیوپیریلیوم پرکلرات موردنیازپیریلیوم پرکلرات	۲۵
تهیه ترکیبات ارگانومنیزم موردنیاز	۲۶
تهیه n ـ بوتیل لیتیم	۲۷

عنـــــوان	صفحـــه
سنتزمشتقات ۴ـ تیوپیران	۲۷
مطالعهٔ واکنش فتوشیمیایی ۴ـ آلکیل فنیل تیوپیرانهای سنتزشده درفازمایع	۳۰
قطبیت حـــلال	۳۱
متـانـــول	۳۱
بـــنـــزن	۳۴
طـــول مـــوج	۳۶
مطالعهٔ واکنش فتوشیمیایی مشتقات ۴ـ دی آریل تیوپیران درفازمایع	۴۳
مطالعهٔ واکنش فتوشیمیایی مشتقات ۴ـ تیوپیران درفازجامد	۵۲

بخش سوم ـ تجربه‌ها

تهیه ۲ و ۴ و ۶ـ تری فنیل پیریلیوم پرکلرات	۵۴
تهیهٔ ۲ و ۴ و ۶ـ تری فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات	۵۴
تهیه متیل منیزیم بروماید	۵۵
تهیه‌اتیل منیزیم بروماید	۵۷
تهیه بنزیل منیزیم کلراید	۵۸
تهیه فنیل منیزیم بروماید	۵۸
تهیهٔ n ـ بوتیل لیتیم	۵۹
تهیهٔ ۴ـ متیل ـ۲ و ۴ و ۶ـ تری فنیل تیوپیران	۶۰
تهیه ۴ـ اتیل ـ۲ و ۴ و ۶ـ تری فنیل تیوپیران	۶۱

عنـــــوان	صفحـــــه
تهیهٔ ۴- بنزیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران	۶۲
تهیه ۲ و ۴ و ۴ و ۶- تترا فنیل تیوپیران	۶۳
تهیه ۴- n - بوتیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران	۶۴
تابش ترکیب ۴- متیل - ۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران درحلال بنزن وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۶۵
تابش ترکیب ۴- متیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران ۸، درحلال متانول وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۶۶
تابش ترکیب ۸ درحلال متانول وطول موج ۳۵۰ نانومتر	۶۷
تابش ترکیب ۸ درحلال متانول وطول موج ۴۴۵ نانومتر	۶۸
تابش ترکیب ۸ درحلال متانول وطول موج ۵۲۵ نانومتر	۶۹
تابش ترکیب ۸ توسط نورخورشید درحلال متانول	۶۹
تابش ترکیب ۴- اتیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران ۹، در حلال متانول وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۷۰
تابش ترکیب ۴- بوتیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران ۱۲، در حلال متانول وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۷۱
تابش ترکیب ۴- بنزیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران ۱۰، در حلال متانولوطول موج ۲۵۴ نانومتر	۷۲
تابش ترکیب ۲ و ۴ و ۴ و ۶- تترا فنیل تیوپیران ۱۱، درحلال متانول وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۷۲
تابش ترکیب ۴- تری فلورومتیل فنیل -۲ و ۴ و ۶- تری فنیل تیوپیران ۱۷، درحلال متانول وبنزن وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۷۲

عنـــــــوان	صفحـــه
تابش ترکیب ۴- تری فلوورومتیل فنیل -۲ و ۴ و ۶- تـــــــری پارا متوکسی فنیل تیوپیرا ن،۱۸،درحلال متانول وطول‌موج ۲۵۴ نانومتر	۷۳
تابش ترکیب ۴- تری فلوورومتیل فنیل -۲ و ۴ و ۶- تریس (پارا دی متیل آمینوفنیل تیوپیرا ن ،۱۹، درحلال متانول وطول‌موج ۲۵۴نانومتر	۷۳
تابش ترکیب ۴- فنیل -۲ و ۴ و ۶- تری پارا متوکسی فنیل تیوپیران ،۲۰، درحلال متانول وطول موج ۲۵۴ نانومتر	۷۴
تابش ترکیب ۸ و ۱۷ درفازجامد	۷۴
مجموعه‌طیفهای $^{1}H - NMR$ ، $^{13}C - NMR$، $DEPT - 90$ ، $DEPT - 135$ ، UV ، $Fluorescence$	۷۶
چکیـــده (فارسی)	۱۲۷
خلاصـــه‌انگلیسی ($Abstract$)	۱۲۹
مراجـــع ($Refrences$)	۱۳۱

بخش اوّل:

مقدمه

فتوکرومیسم :

دریک فرآیند فتوشیمیایی تابش نور وجذب آن توسط یک یا چندمادهٔ شیمیایی سبب انجام واکنش شیمیایی می گردد. این واکنش می تواندهمراه با ترکیب یا تجزیهٔ مولکولها ویا فقط منحصربه نوآرائی گروهها یا اتمهای موجود درمولکول موردتابش باشد. هرگاه این واکنش های شیمیایی برگشت پذیر و همراه با تغییررنگ باشند آن را واکنش فتوکرومی می نامند. بنابراین فتوکروم مادهای است که تحت تاثیرتابش تغییرات رنگی برگشت پذیری را از خود نشان می دهد.[۲،۱]

تغییررنگ می تواندازطریق حرارتی برگشت پذیرباشدکه دراین حالت مولکولها پس ازقطع تابش معمولا" به رنگ اولیه خودبازمی گردند. در این حالت مولکولهای محصول ازنظرمکانیک کوانتومی (کوانتایی) پایدار ولی ازنظر ترمودینامیکی ناپایدارمی باشند، ویا تغییررنگ می تواندبطور فتوشیمیایی برگشت پذیرباشدکه دراین حالت مولکولهای تولیدشده کهازنظر ترمودینامیکی پایدارهستند رنگشان رابطوردائم حفظ می کنندواگر توسط طول موج مطابق با همان رنگ موردتابش قرارگیرند رنگشان محومی شود.[۳]

بطوریکه ازنام آن پیداست درواکنش فتوکرومی تغییرماهیت جسم همراه با تغییردرطیف جذبی آن است واین تغییراکثرا" منجربه شیفت قرمز Red Shift وجذب درطول موجهای بلندترمی شود.

کاربردهای متعددی ازموادفتوکروم شناخته شده کهبرخی جنبهٔ تجاری یافتهاند. یکی ازکاربردهای مهم ذخیرهٔ اطلاعات می باشد (مشابه ذخیرهتصویری درعکاسی) کهاطلاعات ذخیره شده به آسانی قابل مشاهده و بررسی کردن می باشندودرصورت وجود اشتباه باتابش طول موج مناسب امکان حذف اشتباه وثبت اطلاعات جدیدوجود دارد. علاوه براین ، پلاستیکهای حاوی

رنگدانه‌های فتوکروم درساخت عینکهای آفتابی ونیزپنجرهٔ هواپیماها که‌در نورشدیدتیره ودرنورکمترمجددا " روشن می گردندبکارمیروند .

مکانیسم واکنش های فتوکرومی [۴]

اساس ونیروی پیش برنده درواکنشهای فتوکرومی اختلاف درپایداری مواد اولیه ومحصولات آنها ست . درچنین واکنشهایی مادهٔ اولیه‌ازنظر ترمودینامیکی نسبت به محصول پایدارتراست وبه همین سبب پس ازقطع نور واکنش برگشت پذیری صورت میگیرد . بالعکس ازنظر کوانتایی محصول نسبت به مادهٔ اولیه‌پایدارترمی باشدوازاینرو با تابش‌نور مولکولهای مواد اولیه تحریک شده وبه ترازهای بالاترانرژی انتقال می یابندوواکنش فتوکرومی منجربه تشکیل محصول می شود .

بطورکلی مکانیسم واکنش های فتوکرومی را می توان به‌نحوزیرنمایش داد :

$$A_0 \xrightarrow{h\nu} A^*$$

$$A^* \longrightarrow B_0$$

$$B_0 \xrightarrow{\Delta} A_0$$

ویا به عبارت بهتر :

$$A_0 \underset{\Delta}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B_0$$

واکنش فوق درصورتی یک واکنش فتوکرومی خواهدبودکه ترکیبات B_0 و A_0 دارای رنگهای مختلف باشندبرگشت محصول به‌مادهٔ اولیه همیشه حرارتی نبوده بلکه می توانندتوسط نوری با طول موج متفاوت ازطول موج نورانجام دهنده واکنش $B_0 \longrightarrow A_0$ صورت پذیردکه انرژی نوربرگشت دهنده واکنش همیشه کمترازنورجلوبرنده آن است زیراترکیب B_0 ازنظر