



دانشگاه تربیت معلم تهران  
دانشکده شیمی

پایان نامه  
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
(گرایش شیمی آلی)

موضوع:

تهیه ماکروسیکل‌های کراون اتری جدید بر اساس دی‌نفتوسولفید  
و بررسی پایداری و انتخاب‌گری سیستم‌های میهمان-میزبان

استاد راهنما:

دکتر عباس شکروی

استاد مشاور:

دکتر حسن ولی زاده

مؤلف:

سمیه پهلوان مغانلو

بهمن ۸۹

## چکیده

تعدادی کراون اتر جدید (۳a-d) بر اساس دی‌نفتوسولفید (۱) از واکنش دی‌نفتوسولفید با ترکیب‌های دی‌توسيلات ۲a-d در حلال استونیتریل و در حضور بازهای KOH, NaOH, LiOH و  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  تهیه شد و اثر تمپلیت کاتیون‌های فلز قلیایی ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  و  $\text{Cs}^+$ ) روی بازده این ماکروسیکل‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد سدیم به‌طور کلی تمپلیت مناسبی برای تهیه ماکروسیکل‌های ۳a,c,d است، در مورد  $\text{K}^+$  و  $\text{Cs}^+$  بین اندازه تمپلیت و بازده ماکروسیکل‌های بدست آمده تناسب وجود دارد، ماکروسیکل ۳c و ۳d تقریباً در حضور همه کاتیون‌های بکار رفته با بازده بالایی بدست آمدند. همچنین، در تهیه ماکروسیکل ۳b (در حضور  $\text{Li}^+$  و  $\text{K}^+$ ) و ۳c (در حضور  $\text{K}^+$ ) مدارکی در مورد تهیه سودوروتاکسان‌های ۴b و ۴c بدست آمد. ساختار ماکروسیکل‌های بدست آمده با IR،  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و طیف سنجی Mass تایید شدند.

## مقدمه

پدرسن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۶۷ کراون اترها را کشف کرد [۱] و توانایی آنها در تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی به ویژه یون‌های فلز قلیایی و قلیایی خاکی را تشخیص داد. او بعد از مطالعه و بررسی بیش از ۶۰ ترکیب با گونه‌های کاتیونی متفاوت دریافت، کراون اترهای با ۵ تا ۱۰ اتم اکسیژن توانایی کمپلکس شونده‌گی بهتری با این یون‌ها دارند [۲].

کراون اترها به علت ویژگی‌های گزینش‌پذیری و آب‌گریزشان کاربرد زیادی در واکنش‌های انتقال فاز [۳،۴]، کاتالیزورها [۵-۳]، غشاهای انتقال دهنده [۶،۷]، سنسورها [۸،۹] و تکنولوژی‌های جداسازی [۱۰]، از قبیل جداسازی یون سزیم از دیگر یون‌های قلیایی دارند [۱۱،۱۲].

کراون اترهای دارای واحدهای آروماتیک نخستین بار توسط پدرسن تهیه و توصیف شد [۱،۲]. این کراون اترها به علت توانایی‌شان در انجام واکنش‌های جانشینی روی حلقه و رسیدن به ساختارهای متنوع گسترش یافتند. گزارش‌ها نشان داده است این کراون اترها از واکنش دی‌آل‌های آروماتیک با پلی‌اتیلن گلیکول‌های فعال مانند مشتق‌های دی‌توسیلات آنها بدست می‌آیند.

در چند دهه اخیر، مولکول‌های بی‌آریل به طور گسترده‌ای مورد بررسی و پژوهش قرار گرفته‌اند [۱۳،۱۴]. کراون اترهای حاوی واحدهای بای‌نفیتیل نخستین بار توسط کرم<sup>۲</sup> و همکارانش از واکنش ۲' و ۲-دی‌هیدروکسی ۱' و ۱-بی‌نفیتیل که دارای خصلت انانتیومری است با مشتق‌های دی‌توسیلات مناسب تهیه شدند [۱۵]. به دنبال تهیه این کراون اترها تعداد زیادی کراون اتر فعال نوری تهیه شدند [۱۶]. در بین کراون اترهای کایرال، ترکیب‌های حاوی بای-نفیتیل کایرال در جداسازی آمینوزها و آمین‌های آلی بسیار موفق بوده‌اند [۱۷]. کراون اترهای

---

1. Pedersen

2. Cram

دیپروتونه شونده حاوی دی‌هیدروکسی بای نفتیل از واکنش سیکلو دی‌آلکیل‌سیون ۳ و ۳- بیس (هیدروکسی متیل)-۲ و ۲- بی نفتالن با دی‌توسیلات مناسب و به دنبال آن واکنش حفاظت زدایی گروه هیدروکسی تهیه شدند [۱۸]. گروه پژوهشی شکروی ماکروسیکل‌های [۱:۱] و [۲:۲] بر اساس دی‌بنزوسولفید و دی‌بنزوسولفوکسید تهیه کرده‌اند که ماکروسیکل‌های حاوی گروه سولفوکسید خواص دیاسترئوتوپیکی از خود نشان دادند [۱۹]. ماکروسیکل‌های بر اساس دی‌نفتوسولفون با ویژگی دیاسترئوتوپیکی نیز توسط این گروه تهیه شد [۲۰]. (ترکیب‌های ماکروسیکلی تهیه شده بر اساس واحدهای آریلی توسط گروه پژوهشی شکروی در پایان قسمت مقدمه آورده می‌شود).

تمپلیت روی سرعت ماکروسیکل‌سازی و اندازه ماکروسیکل تاثیر دارد [۲۱]. در طول چند دهه‌ی اخیر سعی شده است تا با تغییر عوامل ساختاری قابل تغییر ماکروسیکل‌ها مانند ماهیت، تعداد، ترتیب قرارگیری هترواتم‌ها، اندازه ماکروسیکل، وارد ساختن سیستم‌های آروماتیک و هتروآروماتیک بتوان ماکروسیکل‌هایی را طراحی کرد که بتوانند قدرت کمپلکس شونده‌ی بهتری داشته باشند [۲۲]. با بهینه کردن این عوامل می‌توان سیستم‌های میهمان-میزبان مناسب را طراحی و ایجاد کرد [۲۳]. گروه پژوهشی شکروی چنین فاکتورهایی را در تهیه سیستم‌های بر اساس دی‌نفتوسولفید بررسی کردند و همچنین رفتار تمپلیتی این سیستم‌ها در حضور کاتیون‌های فلزی مختلف را مورد بررسی قرار دادند که در بهترین حالت گزینش پذیری و پایداری کمپلکس‌های این سیستم‌ها با یون  $Hg^{+2}$  [۲۴a] و  $Cu^{+2}$  [۲۴b] مشاهده شد. همچنین پدندهای بر اساس این سیستم در تهیه الکترودهای یون گزین یون نقره مناسب بودند [۲۵]. ماکروسیکل‌های بر اساس دی‌بنزوسولفید و دی‌بنزوسولفوکسید در حضور  $K_2CO_3$  ( $K^+$  به عنوان تمپلیت) توسط گروه شکروی تهیه شده‌اند [۲۶]. کراون‌اترها بر اساس دی‌بنزول اتر در حضور کربنات سزیم ( $Cs^+$  به عنوان تمپلیت) به دست آمده‌اند [۲۷].

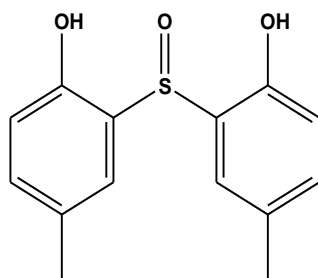
همه این مدارک و شواهد در کارهای پژوهشی محققان گوناگون به ویژه گروه شکروی ما را بر آن داشت تا تعدادی ماکروسیکل کراون اتری جدید بر اساس دی‌نفتوسولفید تهیه کنیم و همچنین رفتار تمپلیتی این کراون اترها در حضور یون‌های فلزی قلیایی از قبیل:  $\text{Li}^+$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{Cs}^+$  را مورد بررسی قرار دهیم.

۱'۱- تیو بیس ۲- نفتول جزء مشتق‌های BINOL (۱'۱- دی (۲- هیدروکسی نفتالن)) است و از واکنش ۲- هیدروکسی نفتالن با سولفور دی‌کلراید در حلال اتری تهیه می‌شود [۲۸]. با توجه به معادل بنزوسولفیدی این ترکیب [۱۹a]، انتظار می‌رود این ترکیب نیز دارای ساختار ایزومری سین باشد و بنابراین می‌تواند در تهیه ترکیب‌های ماکروسیکلی مناسب باشد. پیش از این آزا ماکروسیکل‌ها و پداند‌هایی بر اساس این ترکیب توسط گروه شکروی تهیه شده است [۳۰, ۲۹, ۲۴a].

در این پروژه تحقیقاتی چهار ماکروسیکل کراون اتری جدید بر اساس دی‌نفتوسولفید از واکنش دی‌نفتوسولفید با مشتق‌های دی‌توسیلات اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول، تری‌اتیلن گلیکول و تترا‌اتیلن گلیکول در حضور چهار نوع باز متفاوت ( $\text{LiOH}$ ،  $\text{NaOH}$ ،  $\text{KOH}$  و  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) تهیه شد و اثرات تمپلیتی کاتیون‌های ( $\text{Li}^+$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{Cs}^+$ ) در تهیه این ماکروسیکل‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

**ترکیب‌های ماکروسیکلی تهیه شده بر اساس مشتق‌های آریلی توسط گروه شکروی:**

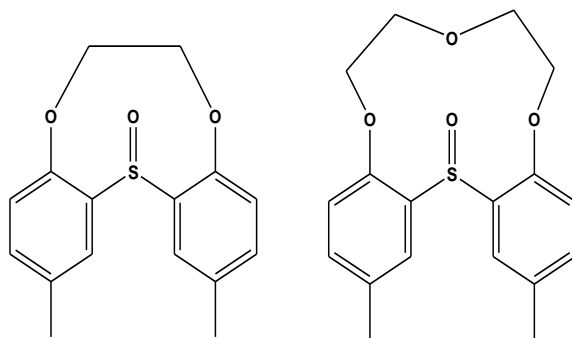
همانگونه که قبلاً هم اشاره شد یکی از عامل‌های قابل تغییر ساختاری در ترکیب‌های ماکروسیکلی وارد ساختن سیستم‌های آروماتیک و هتروآروماتیک در ساختار آنها است. گروه دکتر شکروی برای رسیدن به ترکیب‌های ماکروسیکلی بر اساس مشتق‌های آریلی نخستین بار ترکیب‌های دی‌بنزو سولفو کسیدی را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند.



سیستم دی بنزوسولفوکسیدی

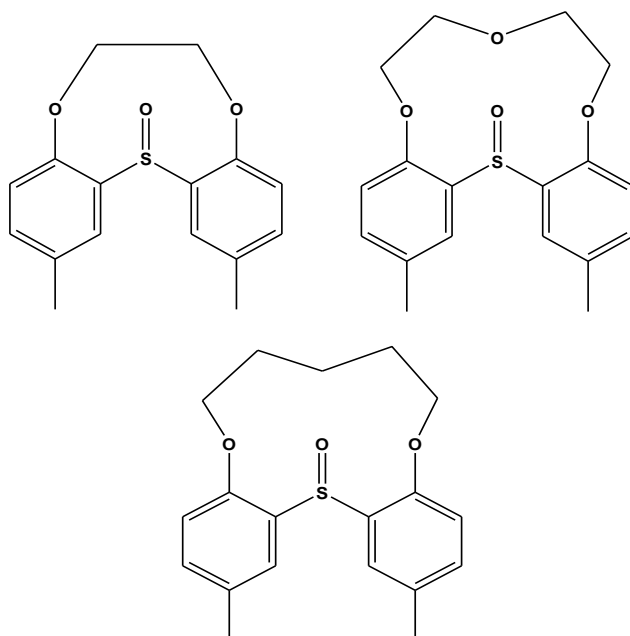
(۱) تهیه چند نمونه جدید از ترکیب‌های ماکروسیکلیک بویژه اثرهای تاجی شکل

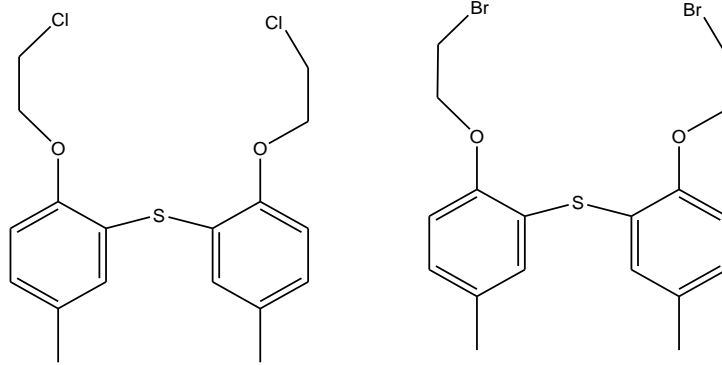
بنزوسولفوکسیدی (علی دهجوریان) [۳۱a]:



(۲) بهینه‌سازی تهیه بعضی از مشتق‌های درشت حلقه بنزوسولفوکسیدی (رحیم

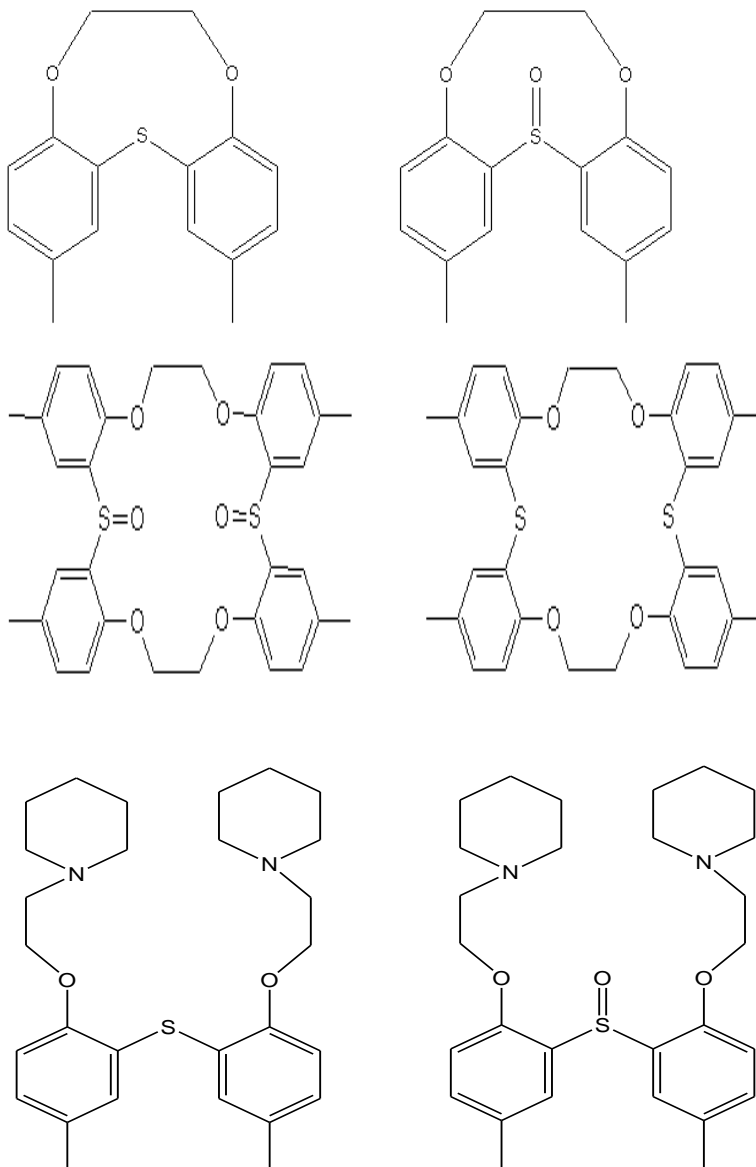
توحیدی) [۳۱b]:

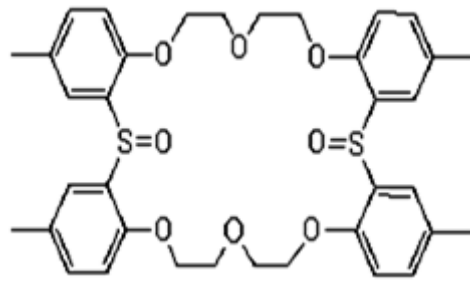




۳ تهیه ماکروسیکل های بنزوسولفیدی و بنزوسولفوسیدی و بررسی دینامیک آنها

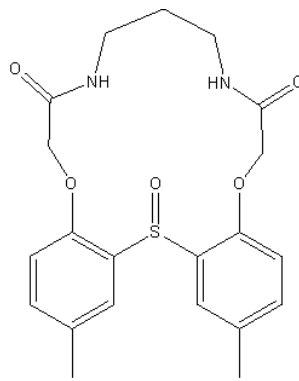
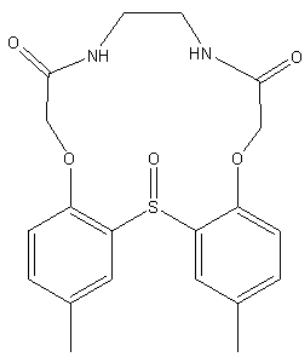
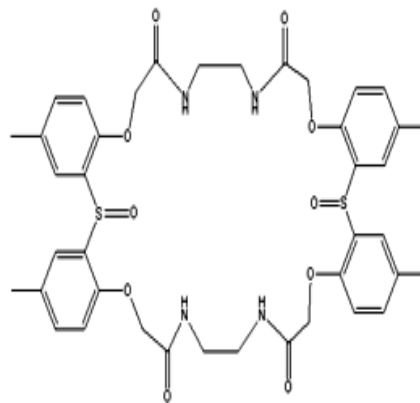
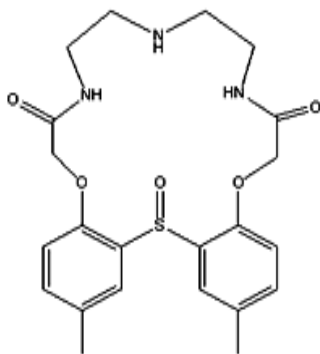
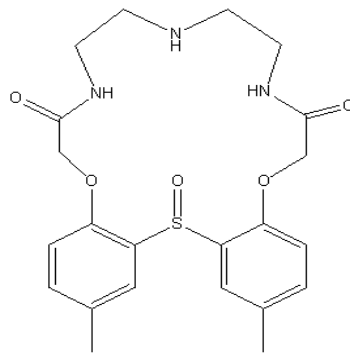
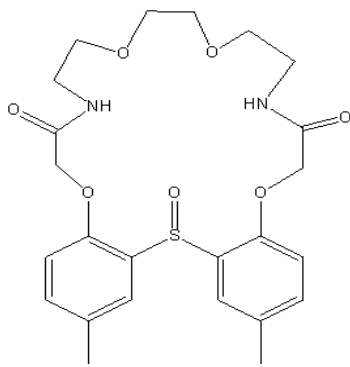
(اسماعیل رستمی) [۳۱c]:





۴) تهیه ماکروسیکل‌های دی و تترا آمیدی بنزوسولفوکسیدی جدید (علی

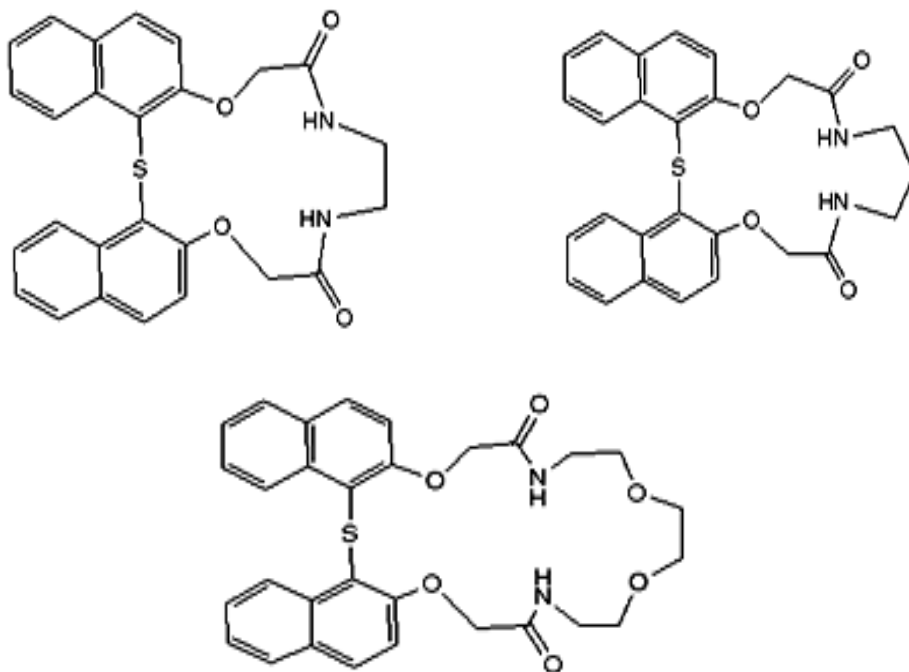
یوسفی) [۳۱d]:





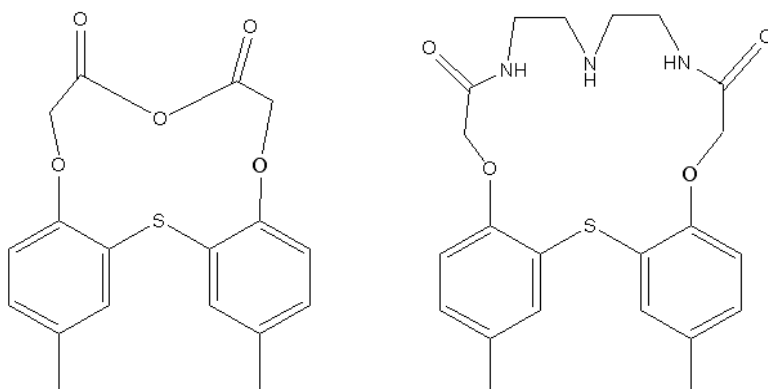
۵) تهیه ماکروسیکل‌های دی‌آمیدی سولفید بیس ۲-نفتول جدید (مهدی عباس -

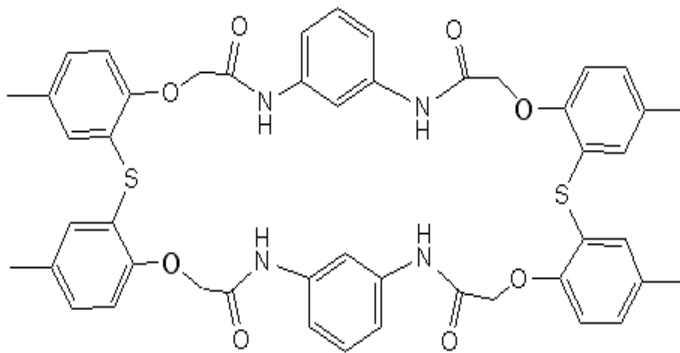
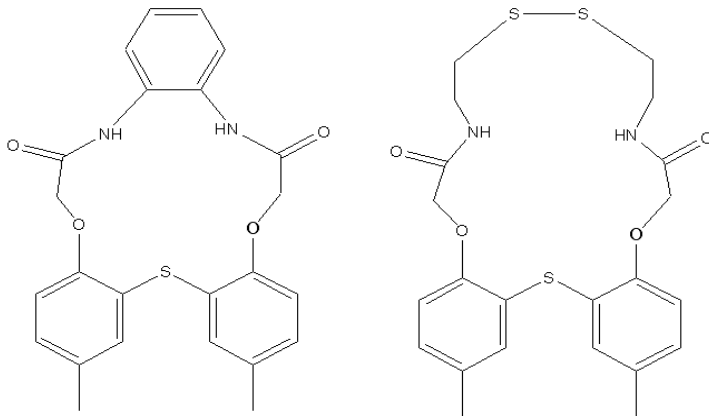
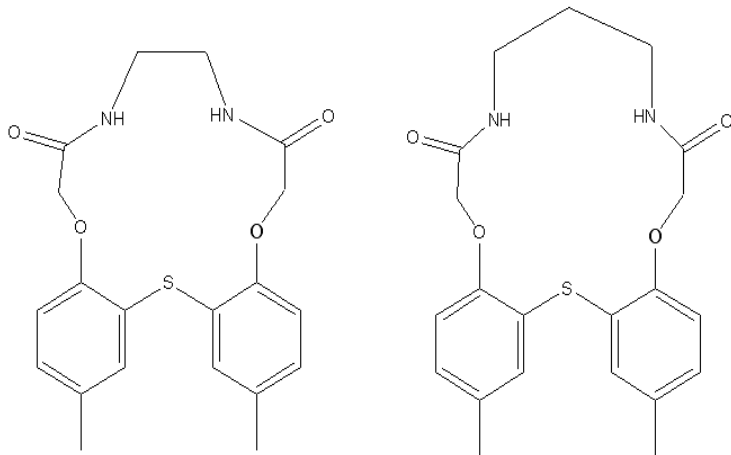
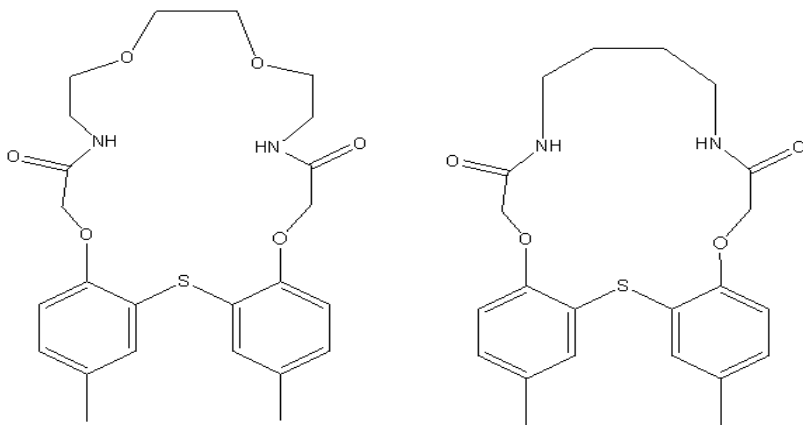
زاده) [۳۱e]:

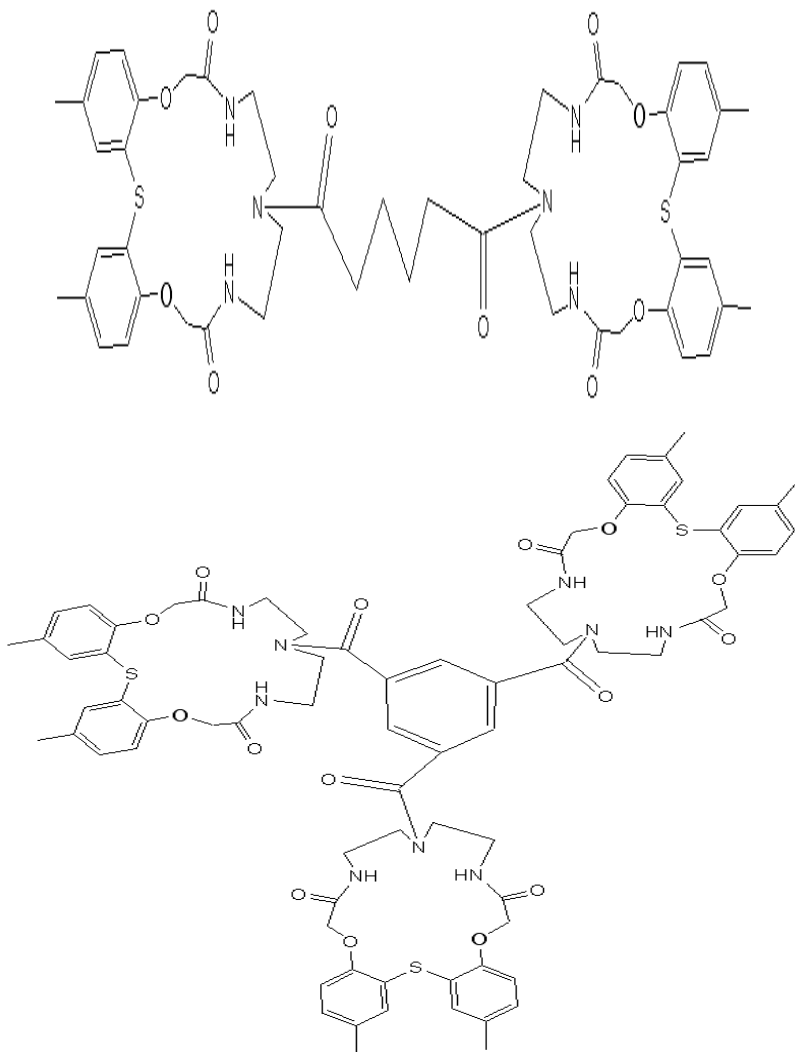


۶) تهیه ماکروسیکل‌های دی‌آمیدی مشتق دی‌بنزو سولفید به عنوان

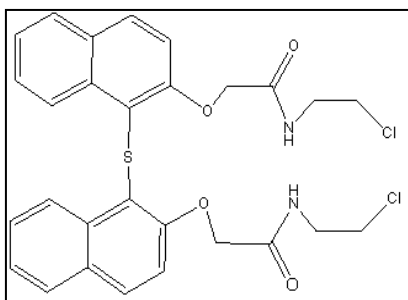
گیرنده‌های کاتیونی و مولکولی (صمد باویلی تبریزی) [۳۱f]:



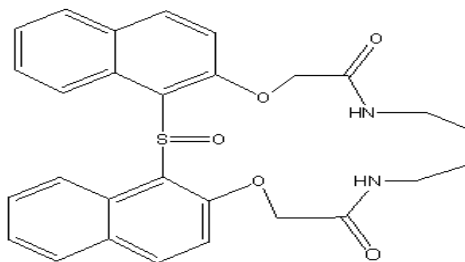


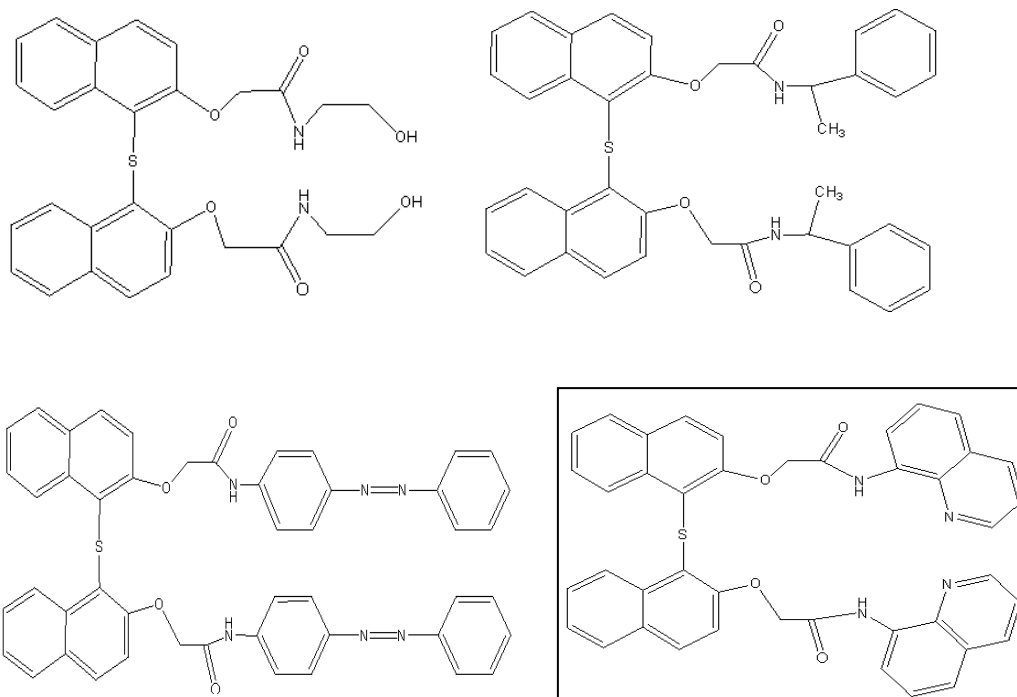


۷) سنتز ترکیب‌های ماکروسیکلی پداند بر پایه دی‌نفتوسولفوکسید (داوود حیدریان) [۳۱g]. ترکیب مشخص شده در کادر ترکیب شماره (۱) به عنوان الکتروُد یون نقره [۲۵] و شماره (۲) به عنوان لیگاند مناسب یون  $Pb^{2+}$  شناخته شده است [۳۰].

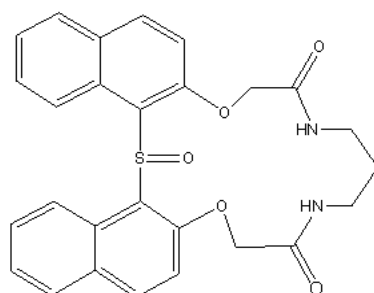


(۱)

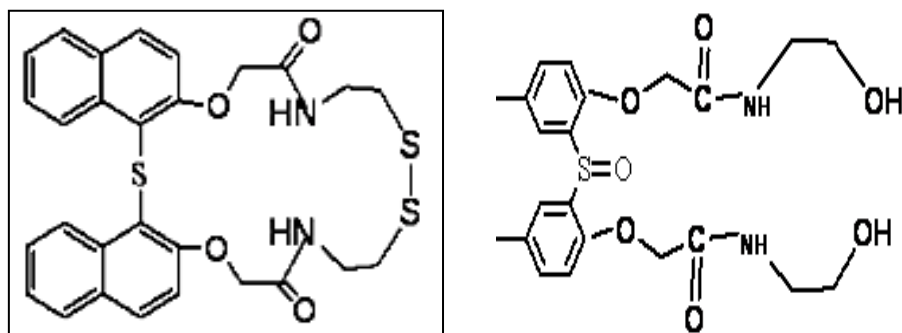


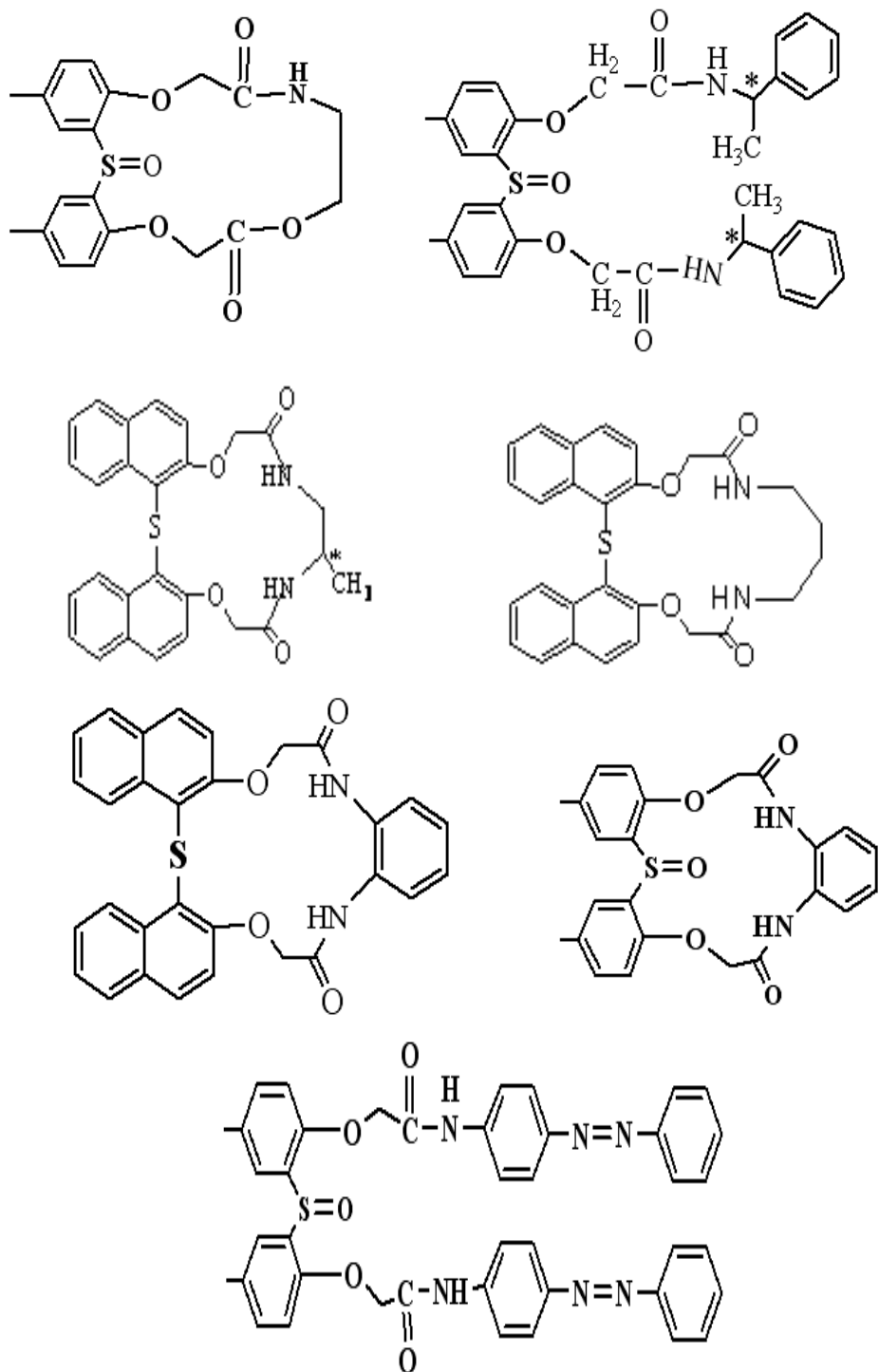


(۲)

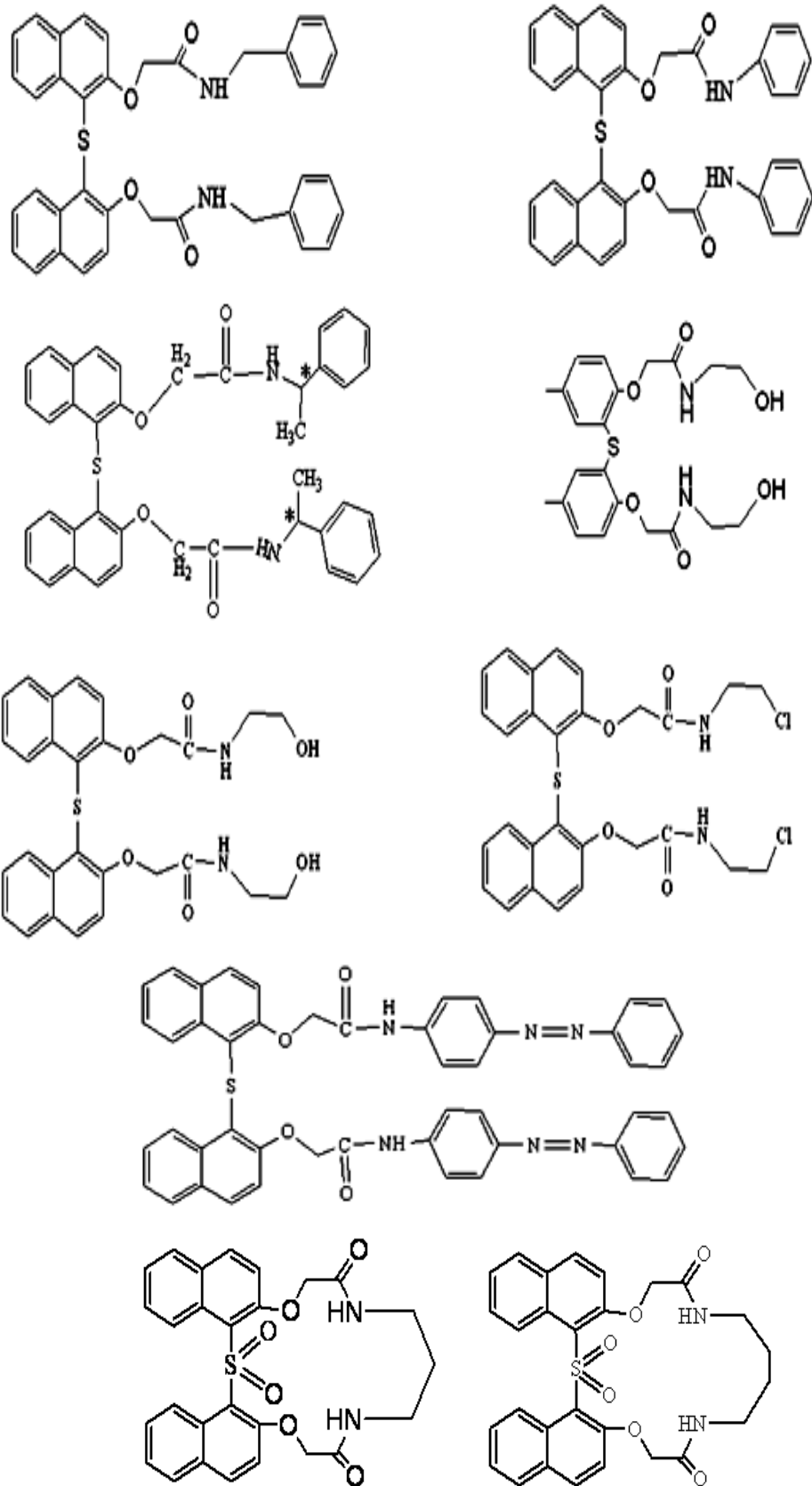


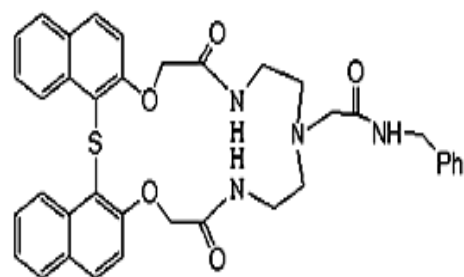
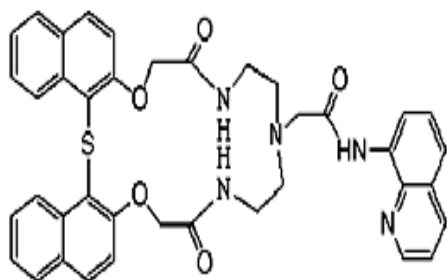
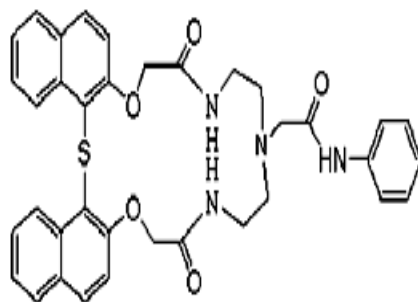
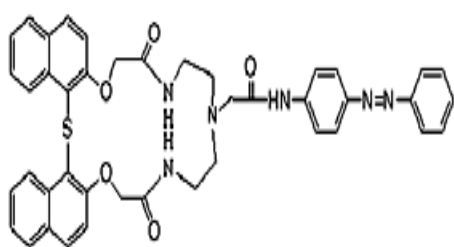
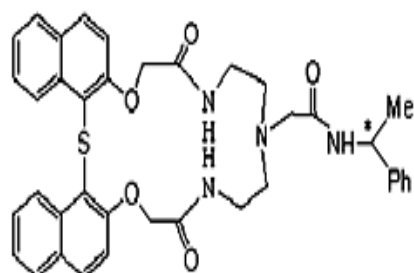
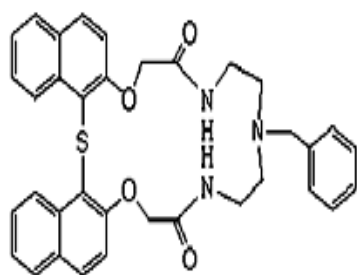
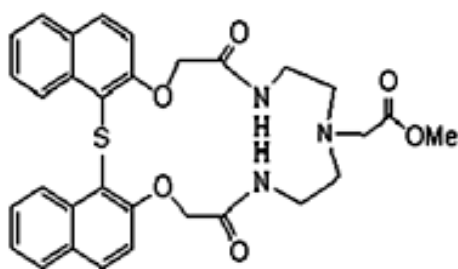
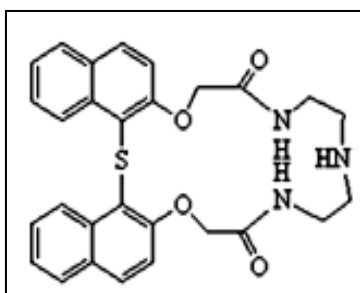
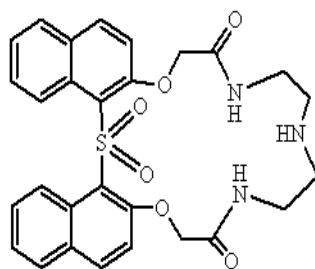
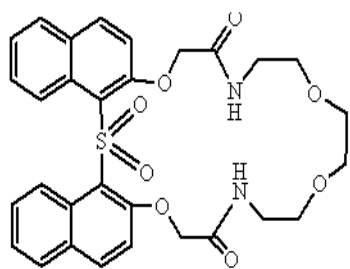
۸) تهیه ترکیب‌های ماکروسیکلی و پداند بر پایه دی‌نفتوسولفید و دی-بنزوسولفوکسید (حنیف فتاحی) [۳۱h]. ترکیب مشخص شده در کادر به عنوان سنسور یون مس(II) شناخته شده است [۲۴b]:

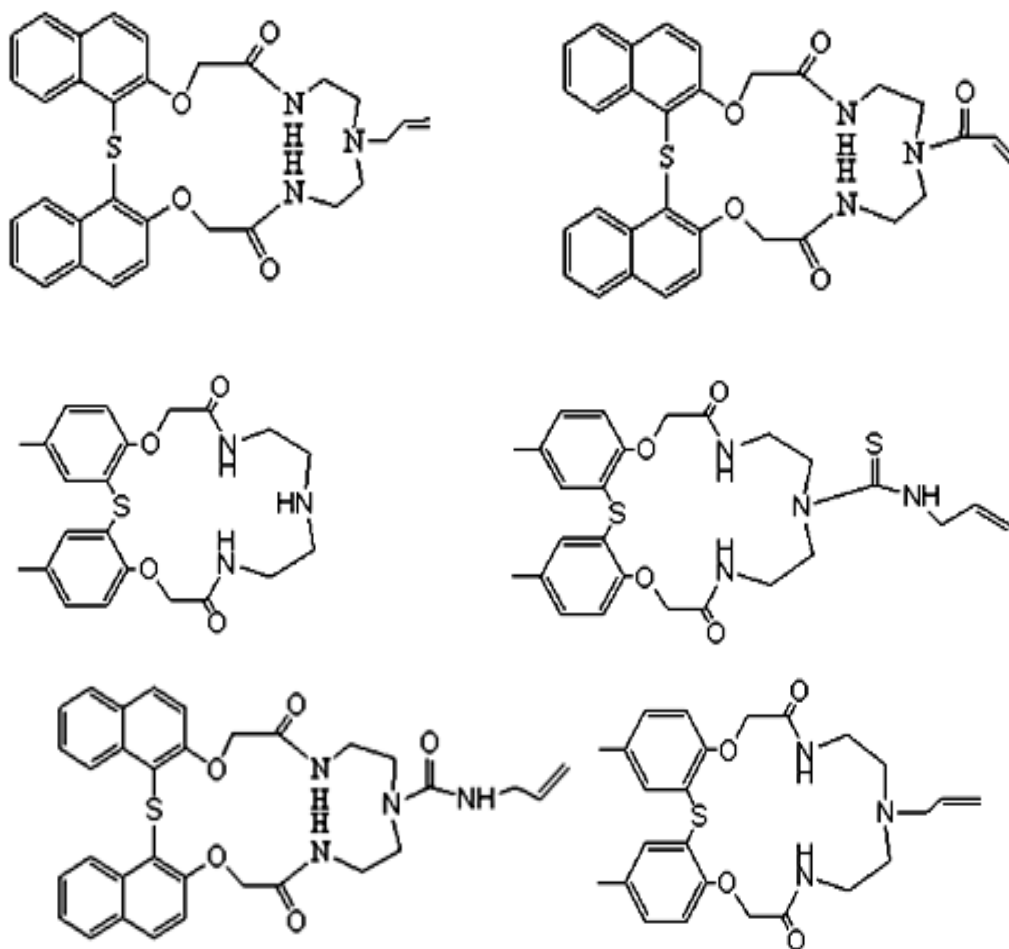




۹) تهیه پداندها، ماکروسیکلها، لاریتها و ماکروسیکل-پلیمرهای دی-بنزوسولفیدی، دی نفتوسولفیدی و دی نفتوسولفونی (اسماعیل رستمی) [۳۱i]. ترکیب مشخص شده در کادر لیگاند مناسبی برای یون جیوه (II) می باشد [۲۴a]:

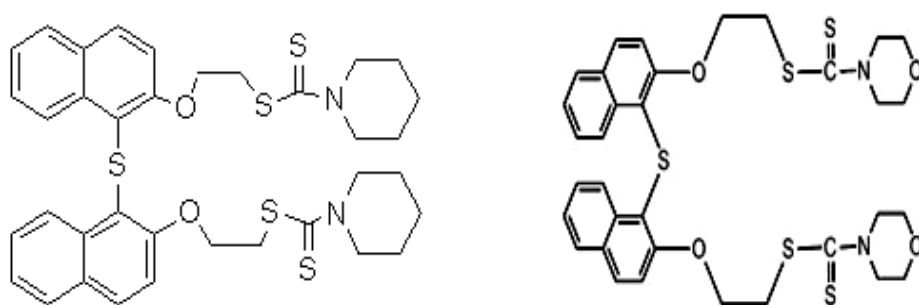




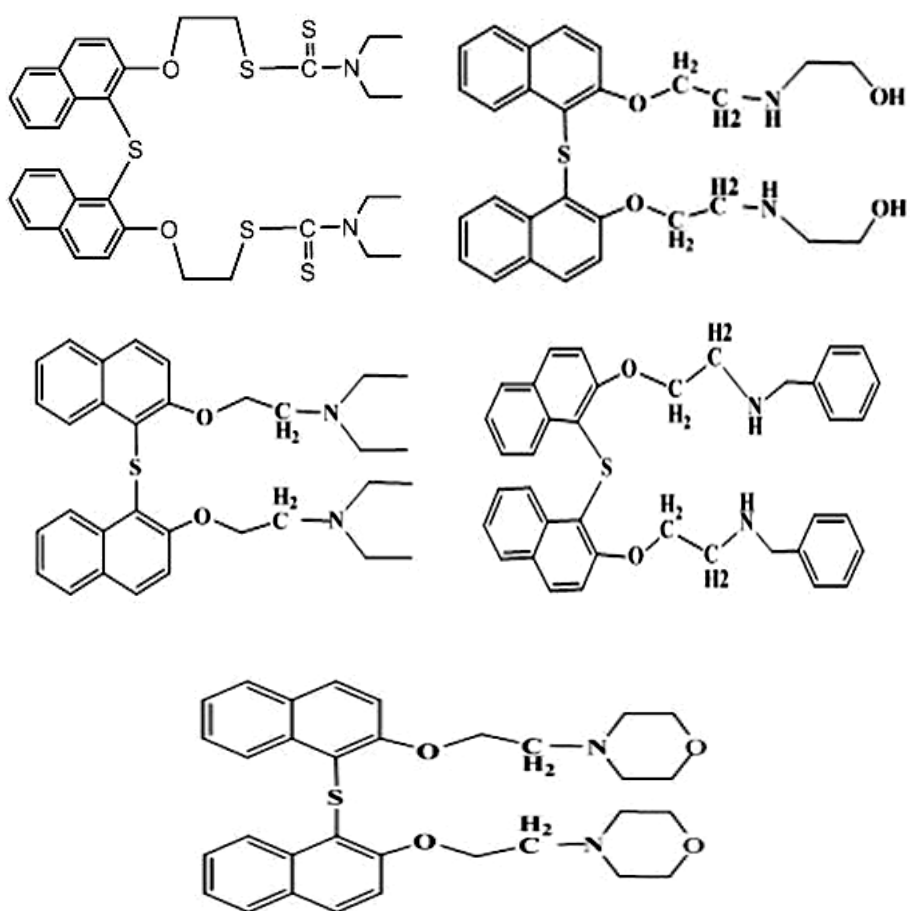


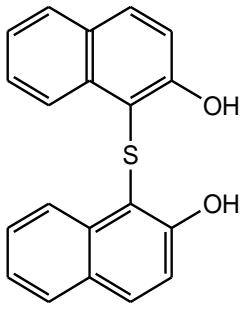
۱۰) تهیه پداند های جدید بر پایه بی نفتوسولفید و بررسی ماکروسیکل های جدید

بر پایه ی مشتقات بنزنی (فرهاد سرخه ای) [۳۱]:

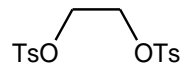




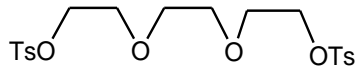




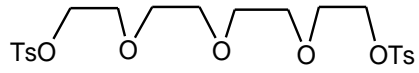
(1)



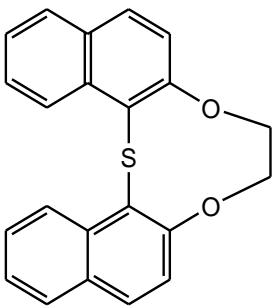
(2a)



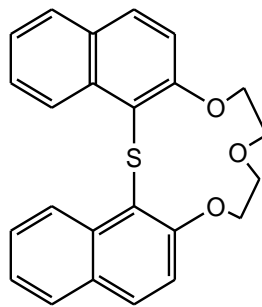
(2c)



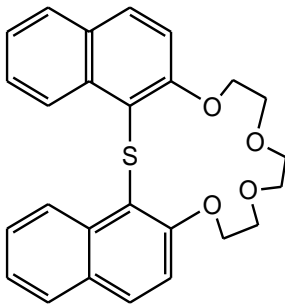
(2d)



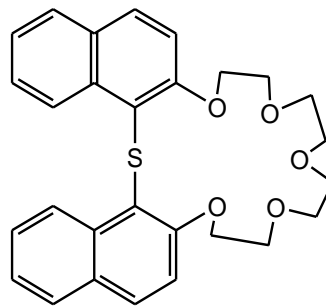
(3a)



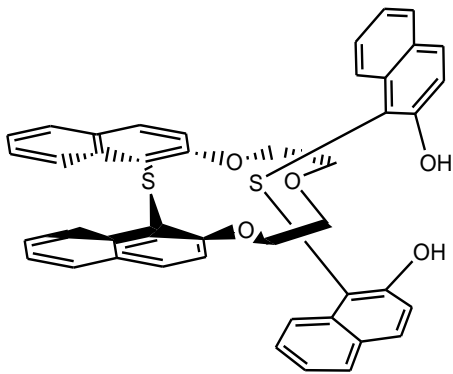
(3b)



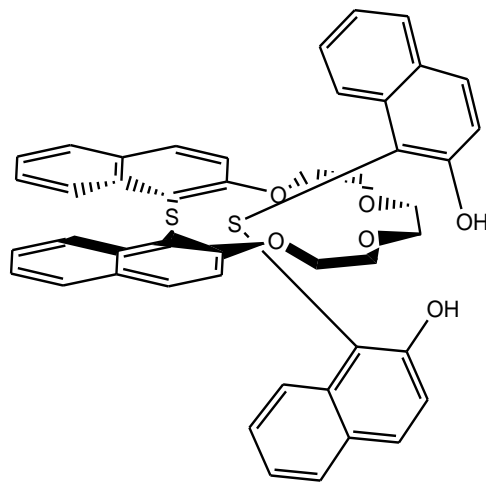
(3c)



(3d)



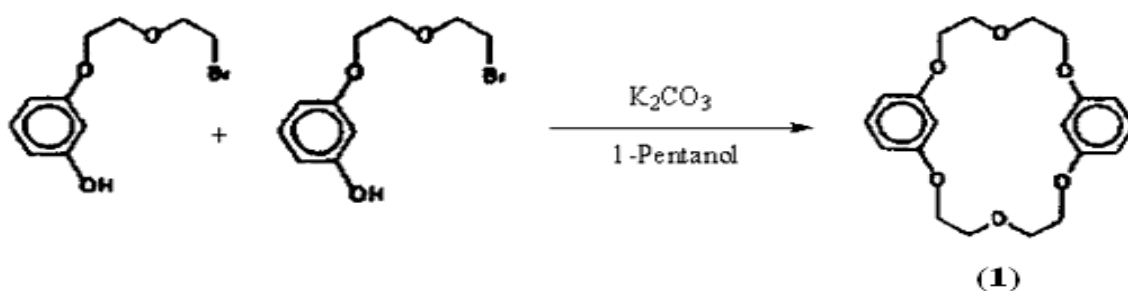
(4b)



(4c)

## ۱-۱ تاریخچه

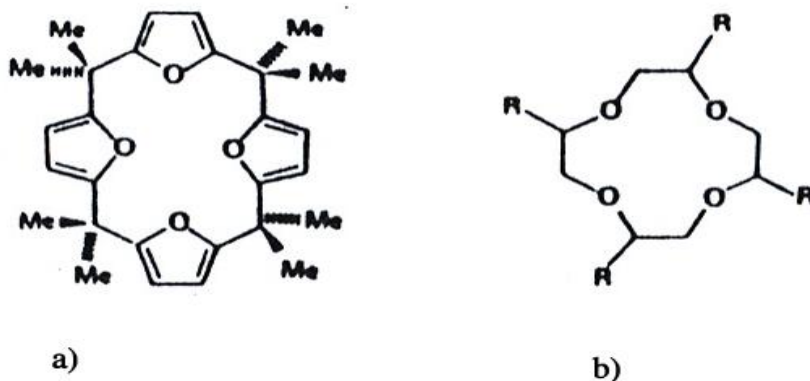
اولین پلی‌اترهای ماکروسیکل توسط لوترینگوس<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۷ به عنوان قسمتی از یک پژوهش که در مورد حلقه‌های با اندازه متوسط و بزرگ بود، گزارش شد [۳۲]. او از واکنش رزورسینول تک استخلافی در حضور پتاسیم کربنات در ۱-پنتانول ترکیب (۱) را با بازده کم بدست آورد، شکل (۱-۱).



شکل ۱-۱

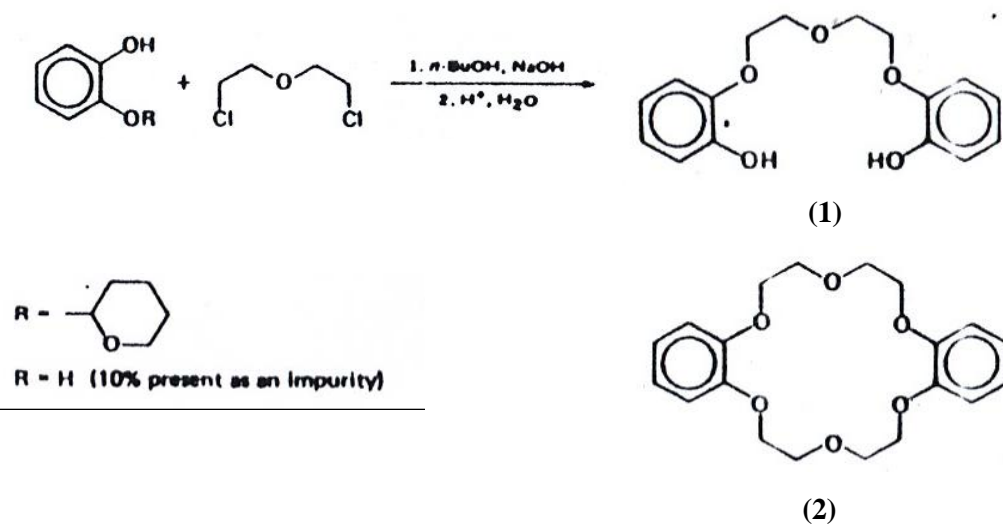
1. Luttringhaus

مشتق تترافورانیل (a) بعدها از واکنش تراکمی اسید کاتالیز شده فوران با استن تهیه شد [۳۳] و تهیه تترامرهای (b) از اتیلن و پروپیلن اکسید گزارش شدند [۳۴]، (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱

پلی‌اترهای ماکروسیکل اولین بار در سال ۱۹۶۷ توسط پدرسن<sup>۱</sup> به طور گسترده بررسی شدند [۲، ۱]. در طی تلاش او برای تهیه دی‌فنل (۱) حضور ۱۰٪ از کاتکول غیر حفاظت شده به عنوان ناخالصی منجر به جداسازی فراورده جانبی غیر منتظره (۲) شد که به عنوان پلی‌اتر ماکروسیکل معرفی شد و پدرسن نام اختصاری دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ را به آن داد، بعدها با استفاده از کاتکول خالص ترکیب (۲) با بازده ۴۵٪ تهیه شد، (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱

1. Pedersen