

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی گرایش آلی

سنتز لیگاند باز شیف بیس اتیلن تیاتراتیافولوان

استاد راهنما:

دکتر فاطمه درویش

استاد مشاور:

دکتر برهمن موثق


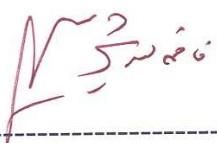




نگارش:

مهدیه درودی

شهریور ۱۳۹۱

صلى الله عليه وسلم

بسمه تعالی

شماره: تاریخ:	تأییدیه هیأت داوران	 تاسیس ۱۳۰۷ دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
هیأت داوران پس از مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاع از پایان نامه تهیه شده تحت عنوان :		
<p style="text-align: center;">سنتز لیگند باز شیفت- بیس اتیلن دی تیو تتراتیافولوالن</p>		
توسط مهدیه درودی ، صحت و کفایت تحقیق انجام شده را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی در تاریخ ۱۳۹۱/۰۶/۲۰ مورد تأیید قرار می‌هند.		
	امضاء	دکتر فاطمه درویش
	امضاء	دکتر برهمن موثق
	امضاء	دکتر سعید بلالایی
	امضاء	دکتر علی شریفی
	امضاء	دکتر سعید بلالایی
۱- استاد راهنما ۲- استاد مشاور ۳- ممتحن داخلی ۴- ممتحن خارجی ۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده		



تاسیس ۱۳۰۷
دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

اظهار نامه دانشجوی

تاریخ :
شماره :
پیوست :

اینجانب مهدیه درودی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی - آلی دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی گواهی می نمایم که تحقیقات ارائه شده در پایان نامه با عنوان :


سنتز لیگند باز شیفت- بیس اتیلن دی تیو تتراتیافولوالن

با راهنمایی استاد محترم سرکارخانم دکتر فاطمه درویش و مشاورت جناب آقای دکتر برهمن موثق توسط شخص اینجانب انجام شده و صحت و اصالت مطالب نگارش شده در این پایان نامه مورد تأیید می باشد و در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است . بعلاوه گواهی می نمایم که مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون برای دریافت هیچ نوع مدرک و یا امتیاز توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده ام .

امضاء دانشجو:

تاریخ : ۹۱/۶/۲۰

بسمه تعالی

شماره: تاریخ:	حق طبع و نشر و مالکیت نتایج	 <p>تاسیس ۱۳۰۷ دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی</p>
<p>۱- حق چاپ و تکثیر این پایان نامه متعلق به نویسنده آن می باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل پایان نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می باشد.</p> <p>ضمناً متن این صفحه نیز باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد.</p> <p>۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.</p> <p>همچنین استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مراجع مجاز نمی باشد.</p> <p style="text-align: right;">* توجه:</p> <p>این فرم می بایست پس از تکمیل، در نسخ تکثیر شده قرار داده شود.</p>		

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	بخش اول
۲	۱-۱. مقدمه
۴	۲-۱. خواص TTF ها
۶	۱-۲-۱. اتصال‌های بین TTF ها
۸	۳-۱. مشتقات TTF و کاربردهای آن
۱۲	۴-۱. روش‌های سنتز TTF
۱۶	۱-۴-۱. سیستم‌های TTF بر پایه‌ی تتراتیولات TTF
۱۷	۵-۱. روش‌های سنتز مشتقات ۱,۳-دی‌تایول ۲-تایون
۱۷	۱-۵-۱. تغییر هترواتم موجود بر روی کربن شماره دو
۱۷	۲-۵-۱. واکنش تبادلی بین مشتقات استیلنی و اتیلن‌تری‌تایو کربنات
۱۸	۳-۵-۱. واکنش نمک‌تری‌تایو کربنات با مشتقات اتیلنی دی‌هالوژنه مجاور
۱۸	۴-۵-۱. واکنش نمک استیلنیدها با گوگرد و کربن دی‌سولفید
۱۸	۵-۵-۱. احیا الکترو شیمیایی
۱۹	۶-۵-۱. سنتز از طریق β -کتو الکیل‌تری‌تایو کربناتها
۲۰	۶-۱. نمک ۱,۳-دی‌تایول ۲-تایون ۴,۵-دی‌تایولات (DMIT)

۲۵.....	بخش دوم
۲۶.....	۱-۲. بحث و نتیجه گیری.....
۲۶.....	۱-۱-۲. مقدمه.....
۲۸.....	۱A-۲-۲. سنتز آزیریدین.....
۲۹.....	۱B-۲-۲. واکنش سنتز ۵،۴-بیس(۲-توسیل آمینو)سیکلوهگزیل تایو-۳،۱-دی تیول-۲-تیون.....
۳۳.....	۲A-۲-۲. سنتز ترکیب تترا سیانو اتیل تایو تتراتیافولوالن.....
۳۴.....	۲B-۲-۲. سنتز تترا (۳-کلرو پروپیل تایو)تترا تیافولوالن.....
۳۵.....	۲C-۲-۲. سنتز تترا (۳-آزیدو پروپیل تایو)تترا تیافولوالن.....
۳۵.....	۲D-۲-۲. سنتز تتراکس پروپیل دی تیو تتراتیافولوالن.....
۳۶.....	۳A-۲-۲. سنتز ۴و۵-بیس(۴-کلرو بوتیل تایو)-۱و۳-دی تایول-۲-تیون.....
۳۷.....	۳B-۲-۲. سنتز بیس(۴-آزیدو بوتیل تایو)-۱،۳-دی تایول-۲-تیون.....
۳۷.....	۳C-۲-۲. سنتز بیس(۴-۴-برموبنزیلیدن آمینو)بوتیل تایو-۳،۱-دی تیول-۲-تیون.....
۳۹.....	۴-۲-۲. سنتز ۵،۴-بیس(پیریدین-۲-یل تایو)-۱،۳-دی تیول-۲-تیون.....
۴۰.....	۵-۲-۲. سنتز بیس اتیلن ۱،۳-دی تیو-۲-تیون تترازول.....
۴۳.....	بخش سوم: بخش تجربی.....
۴۴.....	۱-۳. اطلاعات عمومی.....

- ۲-۳. روش تهیه صفحه های مورد نیاز برای کروماتوگرافی صفحه ای ۴۵
- ۱-۳-۳. سنتز مشتقات جدید از TTF با استفاده از خصلت نوکلئوفیلی گوگرد ۴۵
- ۲-۳-۳. سنتز مشتقات جدید از $(TEA)_2[Zn(DMIT)_2]$ با استفاده از خصلت نوکلئوفیلی گوگرد ۴۶
- ۱-۴-۳. سنتز ۷-توسیل-۷-آز-بی سیکلو [۴.۱.۰] هپتان (۲a) ۴۷
- ۲-۴-۳. سنتز ۲-فنیل-۱-توسیل آزیریدین (۲b) ۴۸
- ۳-۴-۳. سنتز ۴،۵-بیس (۲-توسیل آمینو)سیکلو هگزیل تایو-۱،۳-دی تیول-۲-تیون (۵a) ۴۹
- ۴-۴-۳. سنتز ۴،۵-بیس (۲-آمینو-۱-فنیل اتیل) تیو-۱،۳-دی تیول-۲-تیون (۵b) ۵۰
- ۵-۴-۳. سنتز بیس سیانو اتیل ۱ و ۳-دی تایول-۲-تیون (۱۱) ۵۰
- ۶-۴-۳. سنتز بیس سیانو اتیل ۱ و ۳-دی تایول-۲-اکسون (۱۲) ۵۱
- ۷-۴-۳. سنتز ترکیب تترا سیانو اتیل تایو تترا تیافولوالن (۱) ۵۲
- ۸-۴-۳. سنتز تترا (۳-کلرو پروپیل تایو) تترا تیافولوالن (۸) ۵۳
- ۹-۴-۳. سنتز تترا (۳-آزیدو پروپیل تایو) تترا تیافولوالن (۹) ۵۴
- ۱۰-۴-۳. سنتز تترا کیس پروپیلن دی تیو تترا تیافولوالن (۱۰) ۵۴
- ۱۱-۴-۳. سنتز ۵و۴-بیس (۴-کلرو بوتیل تایو)-۱،۳-دی تایول-۲-تیون (۱۴) ۵۴
- ۱۲-۴-۳. سنتز بیس (۴-آزیدو بوتیل تایو)-۱،۳-دی تایول-۲-تیون (۱۵) ۵۴
- ۱۳-۴-۳. سنتز بیس (۴-برموبنزیلیدن آمینو) بوتیل تایو-۱،۳-دی تیول-۲-تیون (۱۶) ۵۵
- ۱۴-۴-۳. سنتز ۴،۵-بیس (پیریدین-۲-یل تایو)-۱،۳-دی تیول-۲-تیون (۱۷) ۵۶
- ۱۵-۴-۳. سنتز بیس اتیلن ۱،۳-دی تیو-۲-تیون تترازول (۱۸) ۵۷
- ۱۶-۴-۳. تلاش برای سنتز تترا تیافولوالن لیگاند باز شیف ایمین دار ۵۹

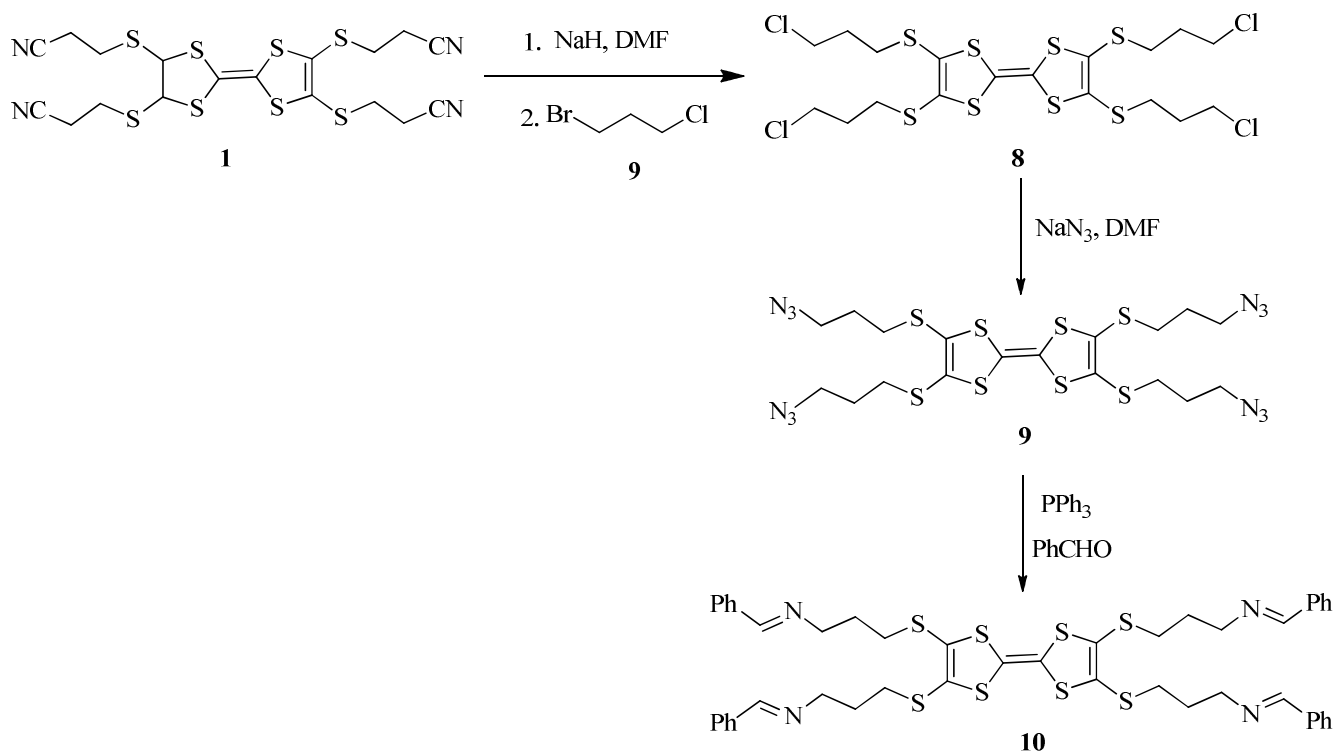
نتیجه گیری و کارهای پیشنهادی ۶۰

بخش چهارم: ضمائم ۶۲

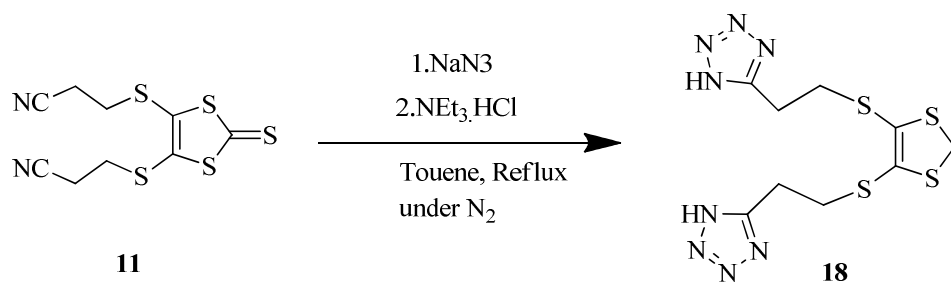
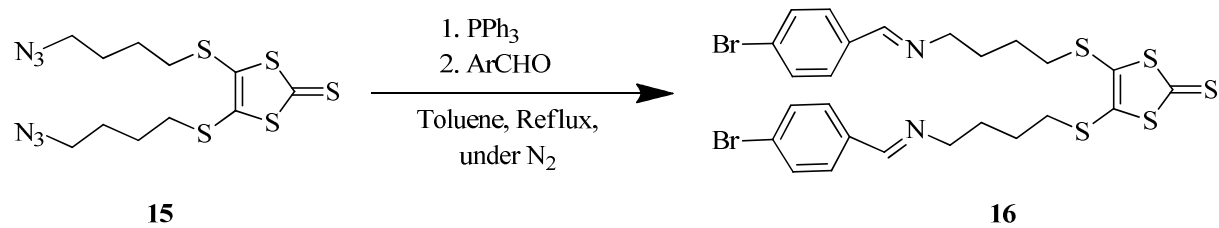
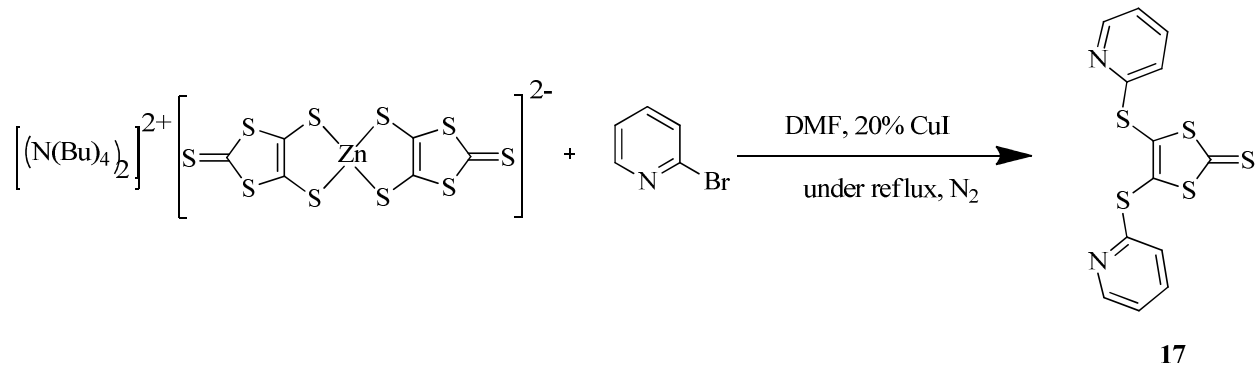
مراجع ۸۲

چکیده:

ترکیبات TTF دارای هترواتم‌هایی مثل گوگرد و نیتروژن به دلیل قدرت الکترون‌دهندگی و کئوردیناسیونی نیتروژن و گوگرد، مورد توجه قرار گرفته‌اند. کمپلکس‌های سالن تتراتیافولوالن‌ها می‌توانند مدل‌های ساده‌ای از متالوپروتئین‌های بیولوژیکی باشند. هدف اصلی این پروژه تحقیقاتی سنتز ترکیبات جدید TTF است که می‌توانند عنوان لیگاند سالن عمل کنند و با فلزات واسطه تشکیل کمپلکس می‌دهند. سنتز ترکیب لیگاند باز شیف روی ترکیب تتراتیافولوالن و ترکیب تیولات انجام شد. مراحل واکنش سنتز ترکیب لیگاند باز شیف در این پروژه تحقیقاتی طی ۳ مرحله واکنش طراحی شد. متاسفانه مرحله آخر واکنش ناموفق بود.



در این پروژه تحقیقاتی سنتز ۱، ۳-دی‌تایول-۲-تایون‌های جدیدی بود که قابلیت کمپلکس شدن با فلزات را نیز دارند، سنتز شدند.



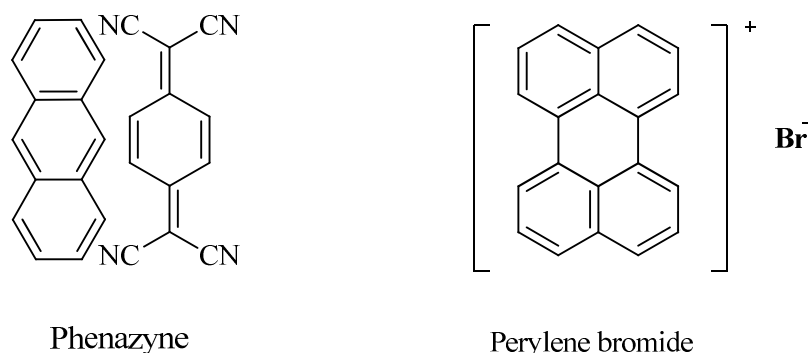
بخش اول

مقدمه

۱-۱. مقدمه

تترا تیا فولوالن^۱ها و مشتقاتشان به دلیل خاصیت الکترون دهنده‌گی فوق العاده‌ای که دارند، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

فلز جیوه را می‌توان به‌عنوان ماده‌ای که دارای خاصیت رسانایی بالایی است و در دمای پایین خاصیت ابررسانایی از خود نشان می‌دهد نام برد [۱]. در سال‌های گذشته تصور می‌شد که ترکیبات آلی نمی‌توانند رسانای جریان الکتریسیته باشند اما در سال ۱۹۶۰ آکاموتو^۲ و همکاران به این نتیجه رسیدند که پرین برومید^۳ می‌تواند رسانای جریان الکتریسیته باشد. چند سال بعد، نمک آلی فنازین^۴ نیز کشف شد که خصلت هدایت الکتریکی از خود نشان دادند (شمای ۱-۱) [۲].



شمای ۱-۱

ترکیبات فوق هادی ساخته شده از مواد آلی، به دلیل انعطاف پذیری بیشتر و جرم مولکولی کمتر نسبت به انواع ترکیبات فوق هادی سرامیکی و فلزی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. از ترکیبات آلی دیگری که در دمای

¹ Tetrathiafulvalene

² Akamoto

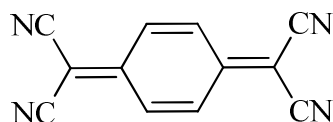
³ Perylene bromide

⁴ Phenazylene

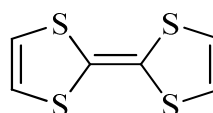
بالتر می‌توانند خاصیت رسانایی الکتریکی (ابر رسانایی) از خود نشان دهند می‌توان به فولرن‌ها^۱، آسن‌ها^۲، نانوتیوب‌ها^۳، پلی‌تایوفن‌ها^۴ و تتراتیوفولوالن‌ها اشاره کرد [۱].

در سال ۱۹۷۳ شیمی تتراتیوفولوالن‌ها با تهیه‌ی اولین کمپلکس انتقال بار تتراتیوفولوالن-تتراسیانو-*p*-کوئینو دی متان^۵ (TTF-TCNQ) گسترش یافت که از آن به‌عنوان اولین فلز آلی سنتز شده یاد می‌شود. تحقیقات انجام شده بر روی خانواده‌ی TTFها، نشان دهنده‌ی ویژگی‌های فیزیکی منحصر بفرد این ترکیب-ها می‌باشد که در تشکیل ساختارهای ابرمولکولی، مانند اولیگومرها و دندریمرها و ماکروسیکل‌ها و سیکلوفان‌ها و سایر مشتقات تتراتیوفولوالن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ترکیب TTF-TCNQ علاوه بر اینکه در دمای محیط خاصیت هدایت الکتریکی از خود نشان می‌دهد، در دماهای پایین نیز خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد [۳]. در این کمپلکس انتقال بار، TTF به‌عنوان دهنده‌ی الکترون و TCNQ به‌عنوان پذیرنده‌ی الکترون، خاصیت رسانایی الکتریکی از خود نشان می‌دهند (شما ۱-۲).



TCNQ



TTF

شما ۱-۲

¹ Fullerene

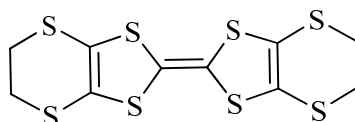
² Acenes

³ Nanotube

⁴ Polythiophene

⁵ Tetracyanoquinodimethane

به‌عنوان مثال BET-TTF در دماهای پایین‌تر از ۱۲ K خاصیت ابررسانایی از خود نشان می‌دهد [۴].

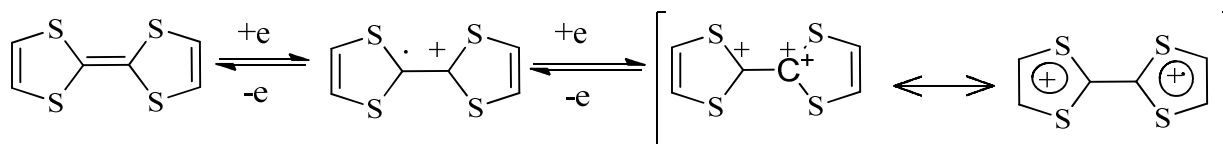


BET-TTF

۲-۱. خواص TTFها

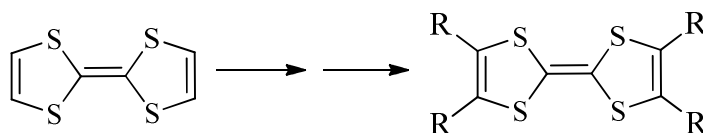
تتراتیافولوالن یک سیستم ۱۴ الکترونی مسطح است که طبق قاعده‌ی هوکل غیرآروماتیک است. این سیستم قادر به مزدوج شدن حلقوی نیست [۵]. اکسید شدن TTF به رادیکال کاتیون و دی کاتیون به صورت متوالی و پشت سرهم رخ می‌دهد و در پتانسیل‌های پایین برگشت پذیر است. هر دو ترکیب رادیکال کاتیون و دی کاتیون به دلیل هتروآروماتیسیته‌ی ۶ الکترونی، کاتیون ۱،۳-دی تاییول، طبق قاعده‌ی هوکل آروماتیک هستند.

شمای ۱-۳ چگونگی عملکرد این کمپلکس انتقال بار را به صورت کاتیون و یا به صورت رادیکال به خوبی نشان می‌دهد. اکسیداسیون سیستم حلقوی TTF به رادیکال کاتیون $TTF^{\bullet+}$ و دی کاتیون TTF^{2+} به صورت متوالی و برگشت پذیر رخ می‌دهد که از نظر ترمودینامیکی گونه‌های پایدار هستند. طیف جذبی UV-Vis ترکیبات $TTF^{\bullet+}$ ، TTF^{2+} و TTF با یکدیگر متفاوت می‌باشند [۶].



شمای ۱-۳.

بخش هترو آروماتیسیته‌ی 6π الکترونی در کاتیون $3,1$ -دی تیولیوم پتانسیل اکسیداسیونی نسبتاً پایین TTF ($E^1_{1/2}=0.34$, $E^2_{1/2}=0.73$ v vs. Ag/AgCl in MeCN) را توضیح می‌دهد [۷]. پتانسیل اکسیداسیونی TTF توسط ولتامتری چرخه ای تعیین می‌شود. از نظر ترمودینامیکی TTF یک دهنده‌ی الکترون π قوی است. پتانسیل اکسیداسیونی TTF با تغییر اتصال استخلاف‌های الکترون دهنده یا الکترون کشنده تغییر می‌کند. خواص اکسایشی-کاهش‌ی این ترکیب را می‌توان با جایگزینی گروه‌های R تنظیم کرد (شما ۱-۴).



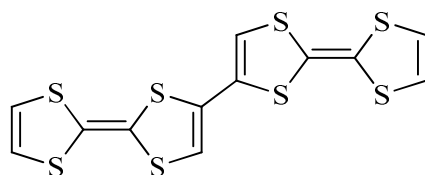
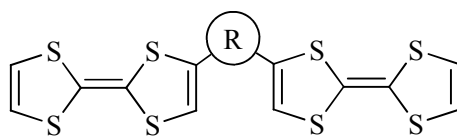
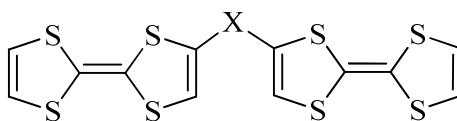
شما ۱-۴

TTF در مقابل بسیاری از تبدیل‌های سنتزی پایدار است، هرچند باید از محیط بسیار اسیدی و عوامل اکسنده‌ی قوی اجتناب شود. از بین هتروسیکل‌های دارای اتم گوگرد، تتراتیافولوالن‌ها و مشتقات آنها به دلیل خاصیت الکترون دهنده‌ی π مورد مطالعه واقع شده‌اند. آن‌ها در واقع برای گسترش رسانایی الکتریکی مواد و به بیان دیگر برای گسترش فلزات آلی تهیه شدند. در طی سال‌های اخیر تمایل به بررسی این ترکیبات به دلیل نمک‌های رادیکال یونی^۱ ابررسانا بر پایه‌ی تتراتیافولوالن‌ها، کاربرد مشتقات TTF به‌عنوان واحدهای ساختاری در شیمی ماکروسیکلی و ابرمولکولی گسترش یافت که از میان آنها TTF کاربردی فراتر از زمینه‌ی شیمی مواد یافته است. [۸، ۹]

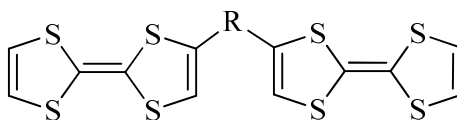
^۱ Radical Ion

۱-۲-۱. اتصال‌های بین TTFها

۱. واحدهای TTF می‌توانند از طریق پیوند σ ، یا سیستم π مزدوج، یک اتم چالکوژن^۱ و یا یک زنجیره‌ی آلکیلی با یکدیگر ارتباط داشته باشند و دیمرها را ایجاد نمایند که نمونه‌ی این اتصال‌ها در زیر آورده شده است (شماي ۱-۵) [۱۱، ۱۰].

 σ : Saturated linker π : Conjugated system

X: Heteroatom



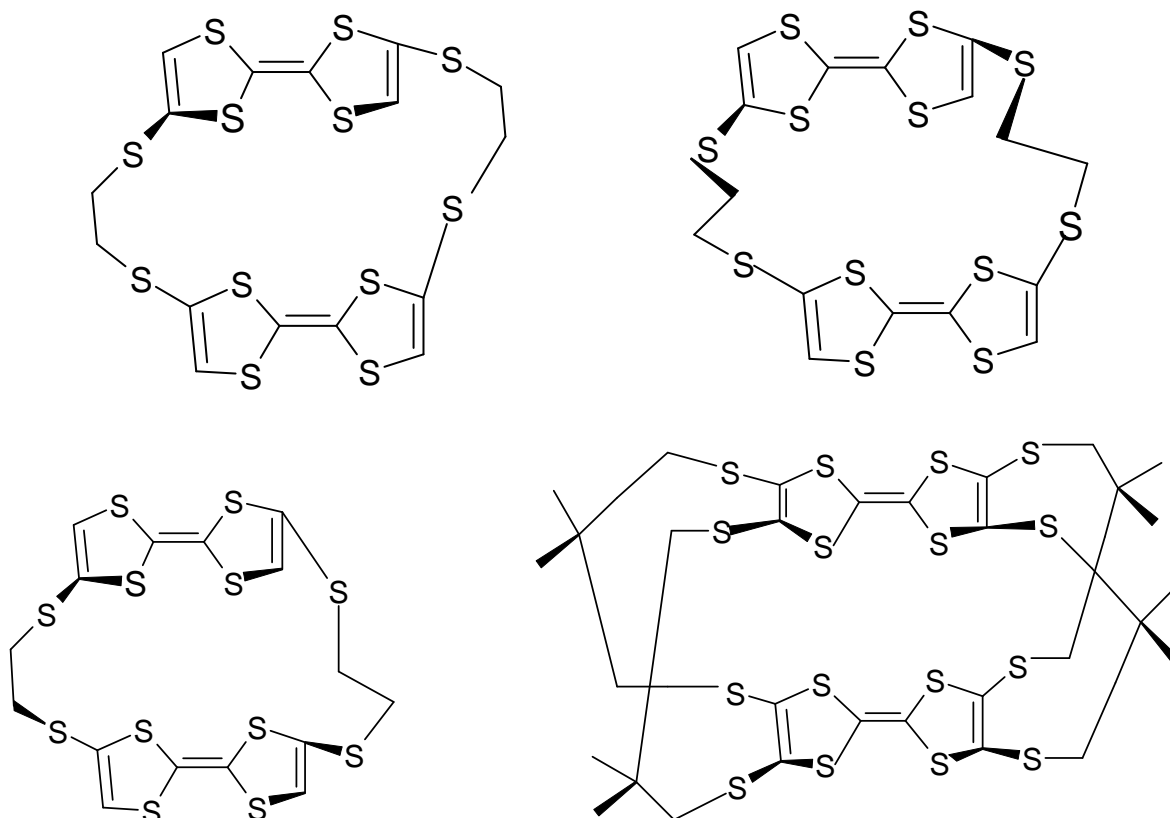
R: saturated bridge

شماي ۱-۵

^۱ Chalcogen: S, Se, O.

شمای ۱-۵ ساختار TTF های دیمری را نشان می دهد، که رفتارهای کاهش یافته چند مرحله ای از خود نشان می دهند. بنابراین می توان انتظار ساختارهای ابرمولکولی را برای کمپلکس های انتقال بار و نمک های رادیکال-یون آنها داشت.

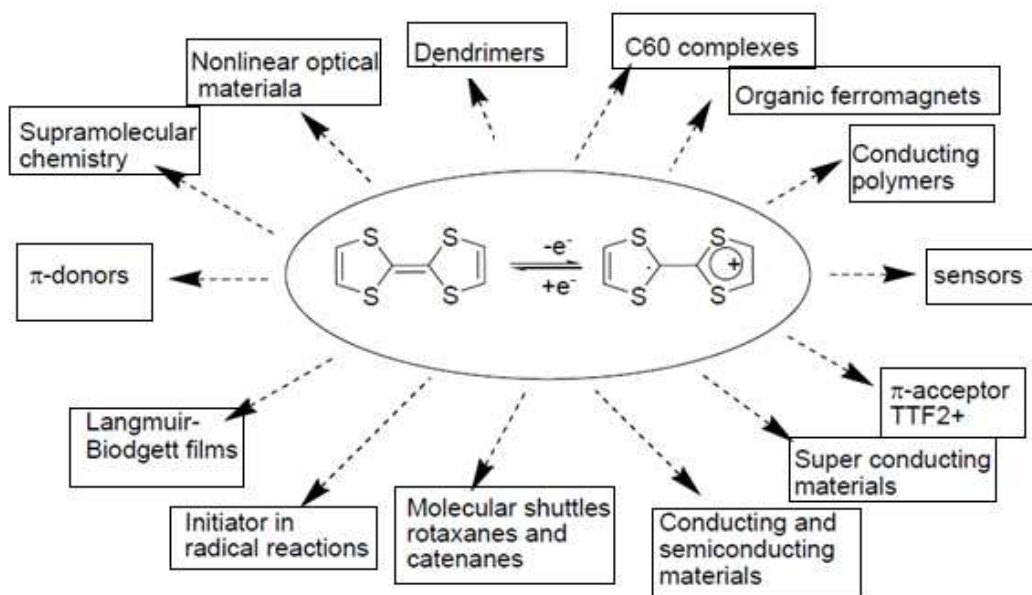
۲. TTF به دلیل دو یا چند لایه ای بودن و حالت مزدوج پیوندهای غیر اشباع، خصوصیات منحصر بفردی از خود نشان می دهد [۱۲]. برخی از ساختارهای TTF دار ترکیبات تتراتیافولوانفن^۱ در شمای ۱-۶ آورده شده است.



شمای ۱-۶

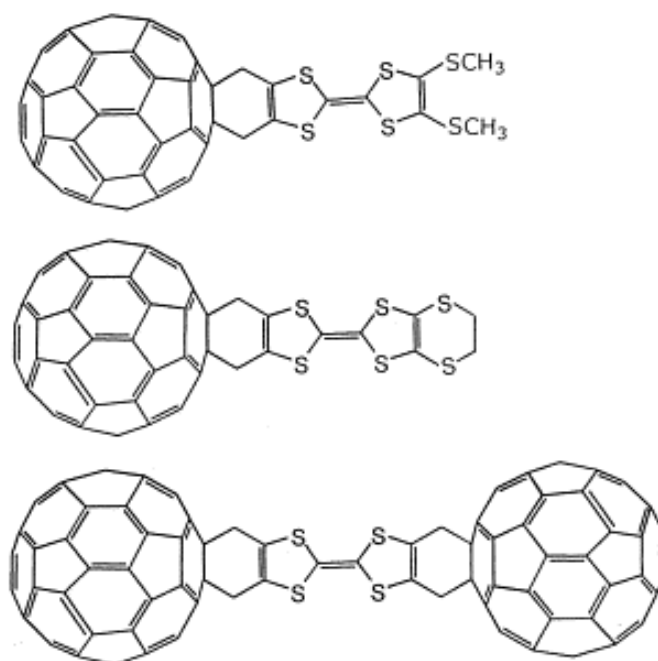
¹ Tetrathiafulvalenephane

۳-۱. مشتقات TTF و کاربردهای آن

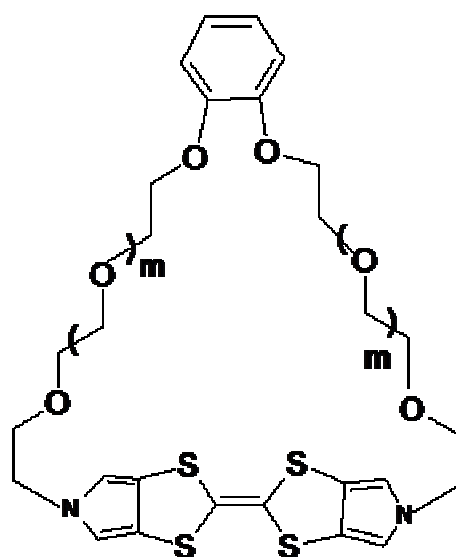


شمای ۷-۱

همان طور که در شمای ۷-۱ مشاهده می‌شود، TTFها کاربرد بسیار گسترده‌ای است، که از جمله ی آن ها می‌توان به ایجاد فیلم‌های لانگمیر و مشتقات پلیمری TTF اشاره کرد [۱۳]، در سنتز پلیمرهای ابر رسانا، کمپلکس‌های C60 که در آنها نمک رادیکال کاتیون TTF توسط مولکول‌های قطبی فولرن احاطه می‌شود. [۱۴] نمونه‌ای از TTF متصل به C60 در شمای ۸-۱ آورده شده است. کاربرد وسیع و گسترده مشتقات تتراتیافولوالن‌ها در شیمی ماکروسیکل [۱۵] و شیمی ابر مولکولی است [۱۶، ۱۷] که می‌توانند مانند شبه روتاکسان‌ها عمل کرده و اثرهای تاجی شکل را ایجاد نمایند [۱۸]. همچنین در سنتز دندریمرها [۱۹] کتان‌ها [۲۰، ۲۱]، پپتیدها و اسیدهای آمینه حامل واحدهای TTF و تهیه مشتقات فولرن‌ها [۲۲] به کار روند که نمونه‌ای از مشتق ماکروسیکل و مکانیسم تشکیل کاتنان را در شمای ۸-۱ می‌توان ملاحظه کرد [۲۳].



C60 complexes



macrocycle