

## با یاد و نام خداوند متعال

نظامی را ره تحقیق بنمای	خداوندا در توفیق بگشای
زبانی کافرینت را سراید	دلی ده کو یقینت را بشاید
زبانم را ثناگوی خود آموز	دروزم را به نور خود برافروز
زبورم را بلند آوازه گردان	به داودی دلم را تازه گردان



**پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران**  
پژوهشکده توسعه فرآیندهای شیمیایی

**پایان نامه کارشناسی ارشد**

عنوان

**سنتز و شناسایی مشتقات فروسنیل بوران**

استاد راهنما

**دکتر عبدالوحید مصباح**

استاد مشاور

**دکتر علی اکبر طرلانی**

نگارش

**طاہر خیری**

**آبان ماه ۱۳۹۰**

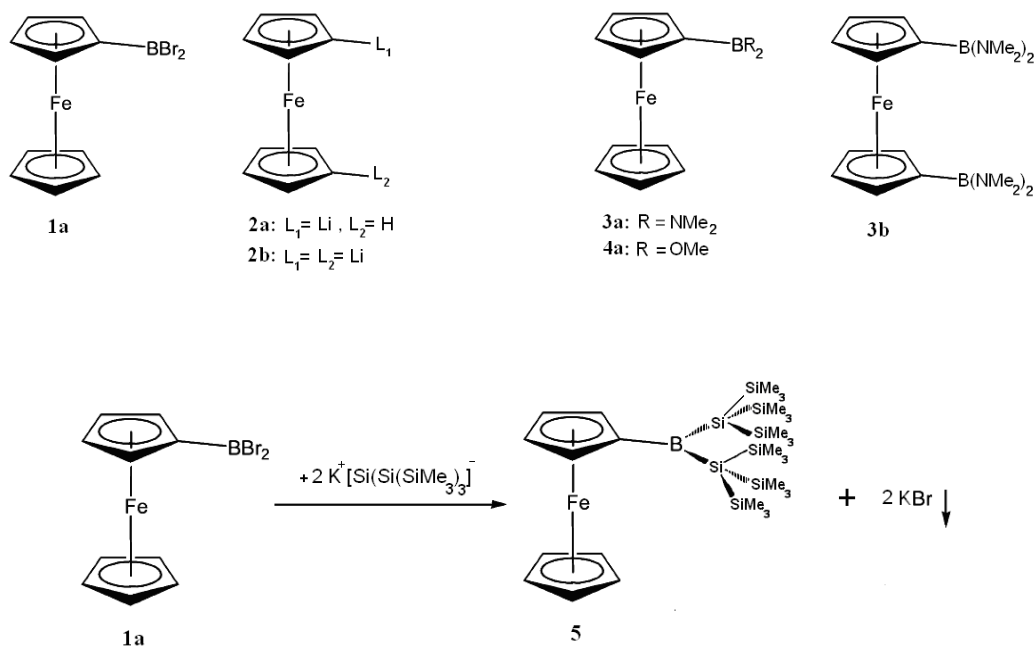
تقديم به آنان كه مي كوشند تا نيمي شودي باقي نماند و همه چيز بشود.

## تشکر و قدردانی:

پس از حمد و ثنای خداوند متعال بر خود لازم می‌دانم که از زحمات استاد گرامی‌ام جناب آقای دکتر مصباح نهایت سپاس و قدردانی را داشته باشم که بسیار از ایشان آموختم و زحمات زیادی را برای انجام این پروژه کشیدند. همچنین از جناب آقای دکتر طرلانی و خانم دکتر قاسم زاده به خاطر آموخته‌هایی که طی این دوره از ایشان داشتم، تشکر می‌نمایم. از سرکار خانم دکتر جمشیدی و جناب آقای دکتر فیروزی که در این پروژه ما را در بخش شیمی نظری و محاسباتی یاری نمودند، سپاسگزارم. همچنین از سرکار خانم دکتر حشمت پور به جهت قبول دعوت و شرکت ایشان در جلسه دفاعیه، به عنوان مدعو خارجی، تشکر می‌نمایم. در پایان از همکارانم در آزمایشگاه، خانم‌ها فرجی و احمدیان، سایر دوستان و اساتید محترمی که طی این دوره یاری‌ام نمودند و از ایشان آموخته‌های فراوانی داشتم، تشکر می‌نمایم و از درگاه خداوند متعال برای ایشان، سعادت و شادکامی آرزومندم.

## چکیده:

در این پروژه، ابتدا ترکیبات (دی برومو) فروسنیل بوران (**1a**) و مونو- و دی لیتیو فروسن (**2a** و **2b**) به عنوان مواد اولیه برای سنتز مشتقات فروسنیل بوران سنتز شدند. از این ترکیبات، مشتقات بیس (دی متیل آمینو) بوریل فروسن (**3a**)، **1**، **۱'** - بیس [بیس (دی متیل آمینو) بوریل] فروسن (**3b**) و دی متوکسی بوریل فروسن (**4a**) با روشی نوین و بازدهی بهتر نسبت به گزارشات قبلی، سنتز شدند. از واکنش ترکیب  $K^+[Si(SiMe_3)_3]^-$  با ترکیب **1a**، ترکیب جدید بیس [تریس (تری متیل سیلیل) سیلیل] بوریل فروسن (**5**) به عنوان اولین دی سیلیل مونو آرگانیل بوران سنتز شد و بوسیله داده‌های طیف سنجی NMR شناسایی گردید. صحت ساختار و الگوی پیشنهادی برای انجام این واکنش از طریق مقایسه داده‌های طیفی به دست آمده با داده‌های طیفی مربوط به ترکیبات مشابه و نتایج حاصل از محاسبات نظری مورد بحث و بررسی قرار گرفت.



**کلمات کلیدی:** فروسن، فروسنیل بوران، سیلیل، پلی سیلیل، لیتیو فروسن.

**فصل اول - شیمی فروسن**

۱	..... ۱-۱-۱ مقدمه
۲	..... ۱-۲-۱ شناسایی ساختار و خواص فروسن
۵	..... ۱-۳-۱ نمودار اوربیتال مولکولی فروسن
۶	..... ۱-۳-۱-۱ اوربیتال‌های مولکولی $\pi$ لیگاند سیکلوپنتادی‌نیل
۸	..... ۱-۳-۱-۲ ترکیب خطی منطبق بر تقارن اوربیتال‌های مولکولی داربست بیس - سیکلوپنتادی‌نیل
۹	..... ۱-۳-۱-۳ تطبیق تقارنی SALC's حلقه‌های Cp و اوربیتال‌های اتمی آهن در فروسن
۱۲	..... ۱-۴-۱ فروسن، واکنش پذیری و کاربردها

**فصل دوم - فروسنیل بوران‌ها**

۲۳	..... ۱-۲-۱ مقدمه
۲۴	..... ۱-۲-۱-۱ شیمی بور
۲۹	..... ۱-۲-۲ شیمی فروسنیل بوران‌ها
۲۹	..... ۱-۲-۱-۲ مقدمه
۳۱	..... ۱-۲-۲-۱ واکنش مستقیم فروسن با هالوبوران‌ها و تولید فروسنیل بوران‌ها
۳۵	..... ۱-۲-۳ مقایسه داده‌های طیف سنجی NMR در فروسنیل بوران‌ها
۳۷	..... ۱-۲-۲ بررسی نحوه تهیه ترکیبات دی برومو بوریل فروسن
۳۹	..... ۱-۲-۳ سنتز، ساختار بلوری و خواص الکترونی فروسنیل (دی برومو) بوران
۵۱	..... ۱-۲-۴ بررسی نحوه تهیه و ویژگی‌های نمک‌های مونو- و دی لیتیو فروسن
۶۰	..... ۱-۲-۵ سنتز و شناسایی فروسنیل آمینو بوران‌ها
۶۶	..... ۱-۲-۶ سنتز و شناسایی ترکیبات دی آلکوکسی بوریل فروسن (فروسن بورونیک استر)

**فصل سوم - فروسنیل (پلی سیلیل) بوران**

۷۲	..... ۱-۳-۱ مقدمه
۷۵	..... ۱-۳-۲ سنتز و شناسایی بیس [تریس (تری متیل سیلیل) سیلیل] بوریل فروسن 5
۸۱	..... ۱-۳-۳ بحث و نتیجه‌گیری

**فصل چهارم - دستورکار آزمایش‌ها**

۸۶	..... ۱-۴-۱ مقدمه
----	-------------------

۸۷	..... ۲-۴ سنتز ترکیب دی برومو بوریل فروسن <b>1a</b> .....
۸۸	..... ۳-۴ سنتز محصول افزایشی ۱، ۱'-دی لیتیو فروسن با N،N'،N'-تترامتیل اتیلن دی آمین <b>2a</b> .....
۸۹	..... ۴-۴ سنتز ترکیب مونو لیتیو فروسن <b>2b</b> .....
۸۹	..... ۵-۴ سنتز ترکیب بیس (دی متیل آمینو) بوریل فروسن <b>3a</b> .....
۹۰	..... ۶-۴ سنتز ترکیب ۱، ۱'-بیس [بیس (دی متیل آمینو) بوریل] فروسن <b>3b</b> .....
۹۱	..... ۷-۴ سنتز ترکیب دی متوکسی بوریل فروسن <b>4a</b> .....
۹۲	..... ۸-۴ سنتز ترکیب تتراکیس (تری متیل سیلیل) سیلان $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ .....
۹۳	..... ۹-۴ سنتز ترکیب تریس (تری متیل سیلیل) سیلیل پتاسیم $\text{K}^+[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ .....
۹۴	..... ۱۰-۴ سنتز ترکیب بیس [تریس (تری متیل سیلیل) سیلیل] بوریل فروسن <b>5</b> .....
۹۶	..... منابع و مراجع.....

## فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

شکل ۱-۱- تعداد مقالات تحقیقاتی منتشر شده در مورد «فروسن» در هر سال بر اساس اطلاعات CAS.....	۲
شکل ۱-۲- واکنش ناموفق طراحی شده برای ساخت فولوالن .....	۲
شکل ۱-۳- واکنش ساخت فروسن از نمک سدیم سیکلوپنتادی‌انید .....	۳
شکل ۱-۴- ساختار مولکولی فروسن طبق پیشنهاد کیلی و پاوسن .....	۳
شکل ۱-۵- ساختار مولکولی فروسن بر اساس اطلاعات به دست آمده از پراش پرتو ایکس .....	۴
شکل ۱-۶- بردارهای عمود بر حلقه پنج کربنه لیگاند سیکلوپنتادی‌انیل ( $D_{5h}$ ) و تجزیه تحلیل‌های تقارنی مربوطه .....	۶
شکل ۱-۷- اوربیتال‌های مولکولی $\pi$ حلقه سیکلوپنتادی‌انیل ( $D_{5h}$ ) .....	۷
شکل ۱-۸- بردارهای عمود بر حلقه‌های داربست بیس سیکلوپنتادی‌انیل ( $D_{5d}$ ) و تجزیه تحلیل‌های تقارنی مربوطه ...	۸
شکل ۱-۹- ترکیب خطی منطبق بر تقارن مربوط به داربست $(C_p)_2$ یک کمپلس بیس-سیکلوپنتادی‌انیل-فلز .....	۹
شکل ۱-۱۰- تطبیق تقارنی SALC's حلقه‌های Cp و اوربیتال‌های اتمی آهن .....	۱۰
شکل ۱-۱۱- نمودار اوربیتال مولکولی پیشنهادی برای فروسن .....	۱۱
شکل ۱-۱۲- واکنش جانشینی الکترون دوستی فروسن .....	۱۳
شکل ۱-۱۳- فلزدار کردن فروسن و تهیه حدواسط‌های هالوژن دار جهت اتصال ناجور اتم‌ها .....	۱۴
شکل ۱-۱۴- مثال‌هایی برای واکنش جانشینی هسته دوستی FcBr .....	۱۵
شکل ۱-۱۵- برخی از واکنش‌های آروماتیکی فروسن .....	۱۵
شکل ۱-۱۶- تشکیل زوج اکسایش-کاهش فروسن / فروسنیوم ( $Fc/Fc^+$ ) .....	۱۶
شکل ۱-۱۷- استفاده از مولکول N-فروسنیل متیل آزا-۱۸- تاج ۶ به عنوان گیرنده کاتیون سدیم .....	۱۶
شکل ۱-۱۸- نمونه‌هایی از نانوذرات طلای احاطه شده با مشتقات فروسنیل، با کارایی بالا در تشخیص آنیون‌ها .....	۱۷
شکل ۱-۱۹- طرحی برای نمایش فرآیند وساطت فروسن در انتقال الکترون .....	۱۸
شکل ۱-۲۰- طرحی از نحوه قرارگیری ترکیبات سیلیسیم دار فروسنی در کانال‌های MCM-۴۱ .....	۱۹
شکل ۱-۲۱- نمونه‌ای از داروهای آلی-فلزی؛ فلزی؛ فروکوبین به عنوان داروی ضد مالاریا .....	۲۰
شکل ۱-۲۲- داروهای ضد سرطان سینه؛ تاموکسیفن و مشتقات فروسن دار آن به نام فروسیفن‌ها .....	۲۱
شکل ۱-۲۳- ساز و کار فعالیت اکسایش-کاهش در فروسیفن‌ها .....	۲۱
شکل ۱-۲۴- انتقال الکترون القاء شده نوری و حفظ بار الکتریکی ایجاد شده .....	۲۲
شکل ۱-۲- بالاترین اوربیتال‌های اشغال شده (HOMO) در بور تری هالیدها و قدرت لوئیس اسیدی آن‌ها .....	۲۵



- شکل ۲-۲- واکنش یک تری هالید سه ضلعی بور با یک باز لوئیس (D): ..... ۲۵
- شکل ۲-۳- آمین بوران‌ها نمونه‌ای از محصولات افزایشی اسید-باز لوئیس بور ..... ۲۶
- شکل ۲-۴- شکل‌های رزونانسی و نحوه برقراری پیوند B-N در آمینوبوران ..... ۲۷
- شکل ۲-۵- سنتزو واکنش‌های مربوط به برخی از ترکیبات اکسیژن‌دار بور با محوریت اسید بوریک ..... ۲۷
- شکل ۲-۶- سنتزو برخی از واکنش‌های بور تری فلوراید ..... ۲۸
- شکل ۲-۷- سنتزو برخی از واکنش‌های بور تری کلراید ..... ۲۸
- شکل ۲-۸- ساختار کلی فروسنیل بوران و واکنشگرهای اصلی در تهیه آن ..... ۲۹
- شکل ۲-۹- شیوه‌های متنوع برای تهیه بیس (دی آلکیل آمینو) بوریل فروسن ..... ۳۰
- شکل ۲-۱۰- شیوه‌های متنوع برای تهیه ۱، ۱'-بیس [بیس (دی آلکیل آمینو) بوریل] فروسن ..... ۳۰
- شکل ۲-۱۱- شیوه‌های متنوع برای تهیه بیس (دی آلکوکسی) بوریل فروسن ..... ۳۱
- شکل ۲-۱۲- شیوه‌های متنوع برای تهیه ۱، ۱'-بیس [بیس (دی آلکوکسی) بوریل] فروسن ..... ۳۱
- شکل ۲-۱۳- واکنش مستقیم فروسن با هالو بوران‌ها ..... ۳۲
- شکل ۲-۱۴- واکنش تعویض هالوژن برای تهیه ترکیب زردرنگ فروسنیل دی فلورو بوران ..... ۳۳
- شکل ۲-۱۵- واکنش تهیه مشتقات بوریل دار شده فروسن ..... ۳۸
- شکل ۲-۱۶- واکنش تهیه دی برومو بوریل فروسن (ترکیب **1a**) ..... ۳۹
- شکل ۲-۱۷- طیف  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz) ترکیب **1a** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۰
- شکل ۲-۱۸- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) ترکیب **1a** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۰
- شکل ۲-۱۹- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) فروسن در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۰
- شکل ۲-۲۰- ساختارهای (الف) رزونانسی و (ب) الکترونی کاتیون  $\alpha$ -فروسنیل متیلوم ( $\text{FcCR}_2^+$ ) ..... ۴۲
- شکل ۲-۲۱- نمودار همبستگی میان اوربیتال‌های جبهه‌ای کاتیون  $\alpha$ -فروسنیل متیلوم ..... ۴۳
- شکل ۲-۲۲- مقایسه اندازه زاویه  $\alpha$  در دو گونه فروسنیل بوران و کاتیون  $\alpha$ -فروسنیل متیلوم ..... ۴۴
- شکل ۲-۲۳- ساختارهای بلوری (الف) دی برومو بوریل فروسن و (ب) ۱، ۱'-بیس (دی برومو بوریل) فروسن ..... ۴۴
- شکل ۲-۲۴- بررسی نظری برهم کنش مستقیم آهن و بور ..... ۴۷
- شکل ۲-۲۵- نمودار همبستگی میان اوربیتال‌های مولکولی گزینش شده از فروسن و اوربیتال‌های  $\text{FcBH}_2$  ..... ۴۷
- شکل ۲-۲۶- طرح‌های مُلدنِ مربوط به اوربیتال‌های ظرفیت مولکول  $\text{FcBH}_2$  ..... ۴۸
- شکل ۲-۲۷- نمودار والش تغییرات انرژی اوربیتال مولکولی بر اساس اندازه زاویه  $\alpha$  ..... ۴۹
- شکل ۲-۲۸- نمونه‌هایی از واکنش‌های تهیه فروسنیل بوران‌ها از فروسنیل (دی برومو) بوران ..... ۵۰
- شکل ۲-۲۹- لیگاندهای دو دندانه دی آمین ..... ۵۲

- شکل ۲-۳۰- واکنش تهیه ۱، ۱'-دی لیتیو فروسن و متعاقباً تهیه ۱، ۱' - فروسن دی کربوکسیلیک اسید از آن ..... ۵۵
- شکل ۲-۳۱- ساختار بلورین ترکیب **2a** و محصول افزایشی ۱، ۱' - دی لیتیو فروسن با پنتا متیل دی اتیلن تری آمین .. ۵۸
- شکل ۲-۳۲- تبلور مجدد  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li}]_2\text{Fe}(\text{TMEDA})_3$  در حلال THF ..... ۵۸
- شکل ۲-۳۳- تشکیل فروسن لیتیم دار با استفاده از  $n$  و  $t$ - بوتیل لیتیم ..... ۵۹
- شکل ۲-۳۴- تشکیل فروسنیل آمینو بوران از فروسنیل دی هالو بوران ..... ۶۰
- شکل ۲-۳۵- تهیه بیس (دی متیل آمینو) بوریل فروسن (ترکیب **3a**) از فروسنیل (دی برومو) بوران ..... ۶۱
- شکل ۲-۳۶- طیف  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz) ترکیب **3a** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۱
- شکل ۲-۳۷- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) ترکیب **3a** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۲
- شکل ۲-۳۸- تهیه ترکیب **3b** از دی لیتیو فروسن ..... ۶۳
- شکل ۲-۳۹- طیف  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz) ترکیب **3b** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۳
- شکل ۲-۴۰- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) ترکیب **3b** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۴
- شکل ۲-۴۱- (الف) ساختار بلوری ترکیب **3b** (ب) بررسی های اختلافی NOE برای **3a** و **3b** ..... ۶۵
- شکل ۲-۴۲- روش تهیه ترکیب فروسنیل بوران موثر در BNCT تومورهای مغزی ..... ۶۶
- شکل ۲-۴۳- شیوه های تهیه بورونیک اتیل استرهای فروسن ..... ۶۷
- شکل ۲-۴۴- شیوه های تهیه بورونیک متیل استرهای فروسن ..... ۶۷
- شکل ۲-۴۵- ساختارهای بلوری ترکیبات **4a** و **4b** ..... ۶۷
- شکل ۲-۴۶- روش سنتز ترکیب **4a** ..... ۶۸
- شکل ۲-۴۷- طیف  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz) ترکیب **4a** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۸
- شکل ۲-۴۸- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) ترکیب **4a** در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۹
- شکل ۲-۴۹- تهیه بیس (دی متوکسی بوریل) فروسن ..... ۷۰
- شکل ۲-۵۰- فروسنیل بوران های به کار گرفته شده به عنوان حسگر انتخابی یون فلوراید ..... ۷۰
- شکل ۲-۵۱- روند شیمیایی و تغییر رنگ در واکنش فروسنیل بوران های محلول دردی کلرومتان با آنیون فلوراید ..... ۷۱
- شکل ۳-۱- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) ترکیب  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  در  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۴
- شکل ۳-۲- طیف  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) ترکیب  $\text{KS}(\text{SiMe}_3)_3$  در  $\text{C}_6\text{D}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۴
- شکل ۳-۳- نمونه هایی از واکنش های هسته دوستی ترکیب پتاسیم تریس (تری متیل سیلیل) سیلانات ..... ۷۵
- شکل ۳-۴- واکنش هسته دوستی ترکیب پتاسیم تریس (تری متیل سیلیل) سیلانات با ترکیب تری بوران (۵) ..... ۷۵
- شکل ۳-۵- طیف  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz) مخلوط واکنش تهیه ترکیب **5** در  $\text{Tol.}-d_8$  ( $25^\circ\text{C}$ ) ..... ۷۶

- شکل ۳-۶- الگوی پیشنهادی برای واکنش تشکیل ترکیب 5 بر اساس داده‌های طیف سنجی  $^{11}\text{B}$ -NMR ..... ۷۷
- شکل ۳-۷- ساختار سه بعدی پیشنهادی برای ترکیب 5 از دو زاویه مختلف ..... ۷۷
- شکل ۳-۸- طیف  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz) ترکیب 5 در  $\text{d}_8$ -Tol. در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۸
- شکل ۳-۹- طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz) ترکیب 5 در  $\text{d}_8$ -Tol. در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۹
- شکل ۳-۱۰- طیف  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz) ترکیب 5 در  $\text{d}_8$ -Tol. در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۰
- شکل ۳-۱۱- جابه‌جایی شیمیایی محاسبه شده طیف  $^{11}\text{B}$ -NMR برای ساختاری مشابه **5Br** ..... ۸۱
- شکل ۳-۱۲- جابه‌جایی شیمیایی محاسبه شده طیف  $^{11}\text{B}$ -NMR برای ساختاری مشابه **5** ..... ۸۲
- شکل ۳-۱۳- ساختار پیشنهادی مشابه و اندازه زاویه  $\alpha$  برای ترکیبات **5** و **5Br** ..... ۸۲
- شکل ۳-۱۴- داده‌های طیف سنجی  $^{11}\text{B}$ -NMR ترکیبات سیلیل دی‌اُرگانیل بوران بر حسب ppm ..... ۸۳

## فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

۳۲	جدول ۲-۱- مقایسه شرایط واکنش تهیه برخی از فروسنیل بوران‌ها.....
۳۴	جدول ۲-۲- مقایسه خواص فیزیکی برخی از فروسنیل بوران‌ها .....
۳۵	جدول ۲-۳- مقایسه داده‌های طیفی $^1\text{H-NMR}$ برخی از فروسنیل بوران‌ها .....
۳۶	جدول ۲-۴- مقایسه داده‌های طیفی $^{13}\text{C-NMR}$ برخی از فروسنیل بوران‌ها .....
۳۷	جدول ۲-۵- مقایسه داده‌های طیفی $^{11}\text{B-NMR}$ برخی از فروسنیل بوران‌ها .....
۴۵	جدول ۲-۶- مقایسه اندازه زاویه $\alpha$ در ساختار بلوری برخی از فروسنیل بوران‌ها .....
۵۳	جدول ۲-۷- اطلاعات مربوط به فلزدار کردن بنزن با n- بوتیل لیتیم و TMEDA در هگزان .....
۵۶	جدول ۲-۸- اطلاعات مربوط به فلزدار کردن فروسن با n- بوتیل لیتیم و TMEDA در هگزان .....
۸۴	جدول ۳-۱- مقایسه داده‌های طیف سنجی $^{11}\text{B-NMR}$ برخی از فروسنیل بوران‌ها .....

---

## علايم اختصاري

---

s	..... پیام يکتايی (singlet)	Cp	..... سيكلوپنتادی انیل
		SALC	..... تركيب خطی منطبق بر تقارن
		Fc	..... فروسنیل
		TMEDA	..... تترامتیل اتیلن دی آمین -N',N',N,N'
		THF	..... تتراهیدرو فوران
		NMR	..... تشدید (رزونانس) مغناطیسی هسته
		$\delta$	..... جابه جایی شیمیایی
		NOE	..... اثر اُورهاوزر هسته ای
		Me	..... متیل
		TMS	..... تترامتیل سیلان
		Et	..... اتیل
		BuLi	..... بوتیل لیتیم
		n-BuLi	..... نرمال بوتیل لیتیم
		t-BuLi	..... ترشیو بوتیل لیتیم
		Tol.- dg	..... تولوئن دوتره

---

## فصل اول

### شیمی فروسن<sup>۱</sup>

#### ۱-۱- مقدمه

فروسن، به عنوان اولین متالوسن شناخته شده در اوایل دهه ۱۹۵۰، در همان ابتدا توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نمود. دو تیم تحقیقاتی به طور مستقل و تقریباً همزمان کشف آن را در دو نشریه علمی به چاپ رساندند. بعد از گذشت شش دهه از این کشف فوق العاده، فروسن در بسیاری از حوزه‌های تحقیقاتی همچنان مورد توجه دانشمندان است [۱ و ۲].

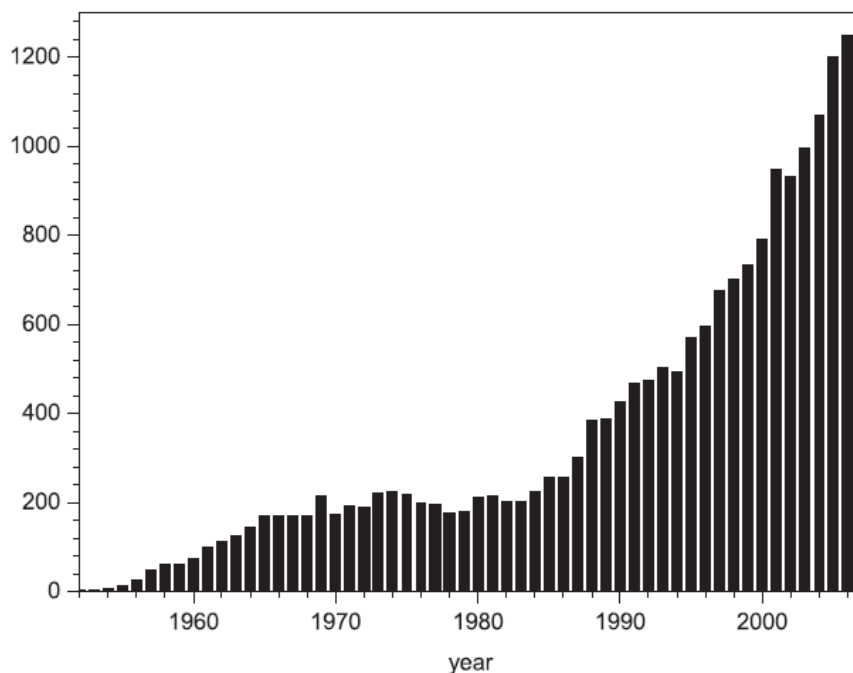
ویژگی‌های منحصر به فرد فروسن بستری را فراهم نمود تا پس از فروکش کردن اشتیاق وافر پیشگامان این عرصه برای درک خواص پایه و واکنش‌پذیری آن، موج عظیمی از فعالیت‌های تحقیقاتی در بسیاری از حوزه‌های

---

<sup>۱</sup> Ferrocene

شیمی و زمینه‌های مرتبط با آن، به راه افتد. در شکل ۱-۱، آمار رشد روز افزون تعداد مقالات تحقیقاتی منتشر

شده در مورد فروسن ارائه شده است [۱ و ۲].

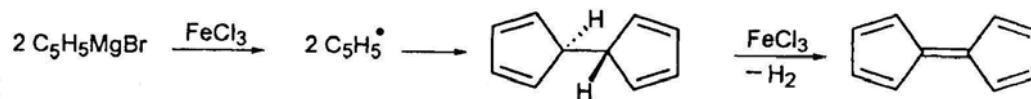


شکل ۱-۱- تعداد مقالات تحقیقاتی منتشر شده در مورد «فروسن» در هر سال، بر اساس اطلاعات CAS<sup>۱</sup> [۱]

## ۱-۲- شناسایی ساختار و خواص فروسن

همان‌طور که اشاره شد، فروسن به طور کاملاً تصادفی و مستقلاً توسط دو گروه کشف شد. در یکی از این

گروه‌ها سعی بر این بود [۳] که از اکسایش واکنشگر گرینیارد سیکلوپنتادی‌انیل<sup>۲</sup> (Cp)<sup>۲</sup>، فولوالن<sup>۳</sup> را سنتز کنند:



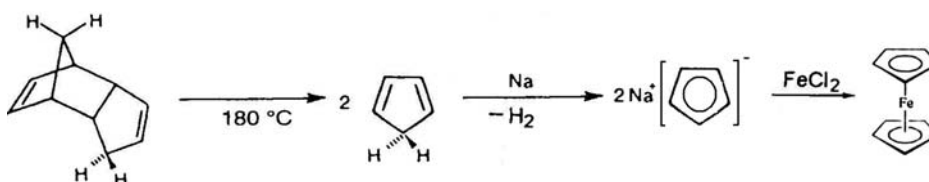
شکل ۱-۲- واکنش ناموفق طراحی شده برای سنتز فولوالن [۲۸ و ۳۰]

<sup>۱</sup> Chemical Abstracts Service

<sup>۲</sup> Cyclopentadienyl

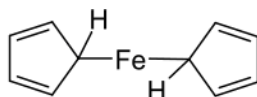
<sup>۳</sup> Fulvalene

این واکنش موفقیت آمیز نبود، ولی ترکیب نارنجی رنگ پایدار جداسازی شد که متعاقباً شناسایی گردید و فروسن نامیده شد. در واقع در واکنش شکل ۱-۲ ابتدا یون آهن (III) توسط واکنشگر گرینارد به یون آهن (II) کاهش می‌یابد که این یون تمایل دارد با لیگاندهای Cp، کمپلکس پایدار فروسن را تشکیل دهد. گروه دیگری [۲۹] نیز در دماهای بالا ( $300^{\circ}\text{C}$ )، آهن را مستقیماً با سیکلوپنتادی‌ان<sup>۱</sup> واکنش داده و بدین ترتیب فروسن را سنتز نمودند. فروسن را می‌توان از طرق دیگری نیز سنتز کرد که استفاده از نمک سدیم یا لیتیم سیکلوپنتادی‌انید از جمله رایج‌ترین آن‌هاست:



شکل ۱-۳- واکنش سنتز فروسن از نمک سدیم سیکلوپنتادی‌انید [۳۰]

کیلی<sup>۲</sup> و پائوسون<sup>۳</sup> در نشریه نیچر<sup>۴</sup> ساختاری برای فروسن پیشنهاد دادند (شکل ۱-۴) که در آن اتم آهن بواسطه پیوندهای سیگما ( $\sigma$ ) به حلقه‌های سیکلوپنتادی‌ان متصل شده است [۳]، اما اندکی بعد وودوارد<sup>۵</sup> و همکارانش [۴] بر اساس داده‌های طیفی (طیف IR) ساختاری ساندویچی (شکل ۱-۵) را برای فروسن پیشنهاد دادند که بعدها صحت این ساختار بوسیله پراش پرتو ایکس<sup>۶</sup> به اثبات رسید [۵ و ۶].



شکل ۱-۴- ساختار مولکولی فروسن طبق پیشنهاد کیلی و پائوسن [۳]

<sup>1</sup> Cyclopentadiene

<sup>2</sup> Kealy

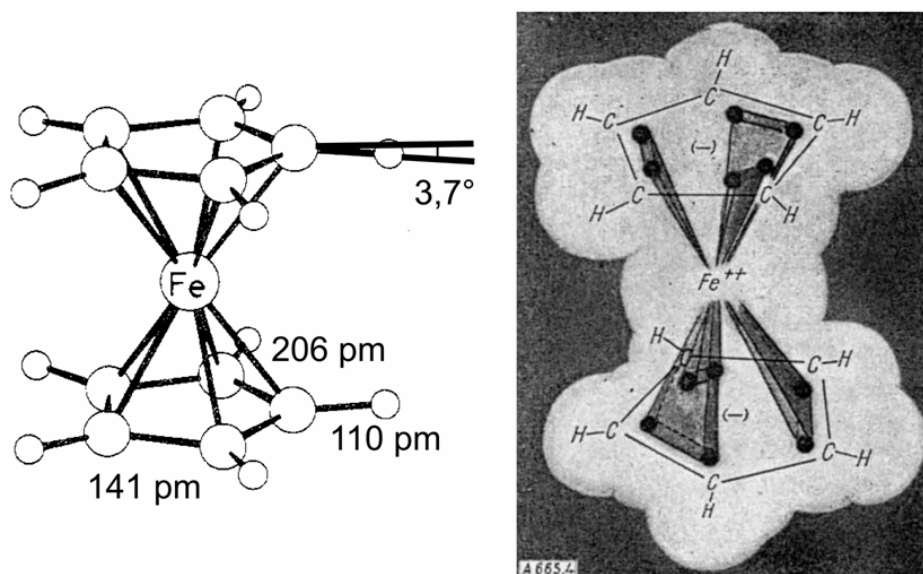
<sup>3</sup> Pauson

<sup>4</sup> Nature

<sup>5</sup> Woodward

<sup>6</sup> X-ray diffraction





شکل ۱-۵- ساختار مولکولی فروسن بر اساس اطلاعات به دست آمده از پراش پرتو ایکس [۴-۶]

نام فروسن توسط وودوارد و همکارانش به دلیل شباهت رفتاری آن با هیدروکربن‌های آروماتیک مانند بنزن، پیشنهاد شد تا ادعای کننده خصلت آروماتیک آن باشد [۴]. فروسن با فرمول  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  به عنوان اولین «کمپلکس (همتافت) ساندویچی»<sup>۱</sup> دارای ساختار جالبی بود که در آن یون آهن دو ظرفیتی بوسیله دو لیگاند سیکلوپنتادی‌انیل که هر کدام دارای یک بار منفی است، پوشش داده می‌شد. سیکلوپنتادی‌انیل‌ها در صفحاتی موازی و با فاصله  $332 \text{ pm}$ ،<sup>۲</sup> مقابل یکدیگر قرار گرفته‌اند. فاصله بین صفحات سیکلوپنتادی‌انیل نزدیکی زیادی با فاصله وان‌دروالسی دو حلقه آروماتیک، یعنی  $340 \text{ pm}$  دارد [۷].

کمپلکس ساندویچی فروسن از قاعده ۱۸ الکترونی تبعیت می‌کند و بر خلاف سایر ترکیبات آلی-فلزی<sup>۲</sup> نسبت به هوا و دماهای بالا (تا دمای  $470^\circ\text{C}$ ) پایدار است [۲۸]. ویژگی آروماتیک بودن آن در سال ۱۹۵۲ توسط وودوارد و همکارانش به اثبات رسید [۸].

<sup>۱</sup> Sandwich complex

<sup>۲</sup> Organometallic compound

سایر کمپلکس‌های متالوسنی متشکل از لیگاندهای Cp و اتم عناصر واسطه سری اول با فروسن هم‌ریخت هستند و نقطه ذوب همگی به طرز عجیبی نزدیک به یکدیگر و در حدود  $174^{\circ}\text{C} - 173^{\circ}\text{C}$  است [۲۸]. لیگاندهای Cp در فروسن، از طریق پیوندهای کووالانسی به اتم آهن قرار گرفته در مرکز کمپلکس، هم‌آرا<sup>۱</sup> شده‌اند. این دو لیگاند با حفظ فاصله و به صورت آزادانه در چرخش هستند و سد انرژی چرخشی<sup>۲</sup> برابر با  $4-8 \text{ kJmol}^{-1}$  دارند. از میان صورت بندی<sup>۳</sup>‌های موجود، صورت بندی ناپوشیده<sup>۴</sup> با گروه نقطه‌ای  $D_{5d}$ <sup>۵</sup> و با زاویه تاب خوردگی حدوداً  $36^{\circ}$  بین حلقه‌های Cp، نسبت به صورت بندی پوشیده<sup>۶</sup> با گروه نقطه‌ای  $D_{5h}$  برتری نسبی دارد و فروسن در حالت جامد صورت بندی ناپوشیده دارد، مگر در مواردی که استخلاف‌هایی نظیر دو گروه کربوکسیل در ترکیب فروسن دی‌کربوکسیلیک اسید وجود دارد، که در این موارد به جهت برقراری پیوندهای بین مولکولی (در این مورد پیوند هیدروژنی)، صورت بندی پوشیده ( $D_{5h}$ ) به شدت ترجیح بیشتری دارد [۷].

### ۱-۳- نمودار اوربیتال مولکولی فروسن [۹-۱۱]

میان صورت بندی‌های پوشیده و ناپوشیده فروسن که به ترتیب گروه‌های نقطه‌ای  $D_{5h}$  و  $D_{5d}$  می‌باشد، از نظر حالات الکترونی، اختلاف ناچیزی وجود دارد. در اینجا نمایش‌های کاهش ناپذیر<sup>۷</sup> گروه نقطه‌ای  $D_{5d}$  (که دارای مرکز تقارن می‌باشد) برای تشریح ساختار الکترونی فروسن در نظر گرفته شده است. این ساختار متشکل از اوربیتال‌های مولکولی گروه لیگاند و اوربیتال‌های اتمی آهن می‌باشد. برهم‌کنش اصلی اوربیتال‌های تشکیل دهنده پیوند فلز و لیگاند در فروسن، میان اوربیتال‌های d اتم آهن و اوربیتال‌های  $\pi$  لیگاند Cp رخ می‌دهد.

<sup>1</sup> Coordinate

<sup>2</sup> Activation barrier to the rotation

<sup>3</sup> Conformation

<sup>4</sup> Staggered

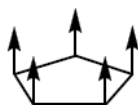
<sup>5</sup> Point group

<sup>6</sup> Eclipsed

<sup>7</sup> Irreducible representations

### ۱-۳-۱- اوربیتال‌های مولکولی $\pi$ لیگاند سیکلوپنتادی‌انیل

لیگاند سیکلوپنتادی‌انیل ( $C_5H_5^-$ ) با گروه نقطه‌ای  $D_{5h}$ ، دارای سه جفت الکترون غیر مستقر است که در سامانه<sup>۱</sup>  $\pi$  حلقه پنج کربنی در گردشند. در واقع، پنج اوربیتال  $2p$  عمود بر حلقه پنج کربنه با یکدیگر ترکیب و سه اوربیتال مولکولی پیوندی ( $\pi_1, \pi_2, \pi_3$ ) و دو اوربیتال مولکولی ضدپیوندی ( $\pi_4^*, \pi_5^*$ ) را تشکیل می‌دهند. تقارن و اشکال این اوربیتال‌های مولکولی را می‌توان با استفاده از تجزیه تحلیل گروه نقطه‌ای  $D_{5h}$  به دست آورد. این محاسبات برای مجموعه‌ای متشکل از پنج بردار عمود بر حلقه پنج کربنی (نمادی تقارنی از پنج اوربیتال  $p$  عمود بر حلقه) جهت تشکیل نمایش کاهش پذیر  $\Gamma_\pi$  در نظر گرفته می‌شود.



$D_{5h}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	$\Sigma$	$\Sigma/h$	$h = 20$
$\Gamma_\pi$	5	0	0	-1	-5	0	0	1			
$A_1'$	5	0	0	-5	-5	0	0	5	0	0	
$A_2'$	5	0	0	5	-5	0	0	-5	0	0	
$E_1'$	10	0	0	0	-10	0	0	0	0	0	
$E_2'$	10	0	0	0	-10	0	0	0	0	0	
$A_1''$	5	0	0	-5	5	0	0	-5	0	0	
$A_2''$	5	0	0	5	5	0	0	5	20	1	
$E_1''$	10	0	0	0	10	0	0	0	20	1	
$E_2''$	10	0	0	0	10	0	0	0	20	1	

$$\Gamma_\pi = A_2'' + E_1'' + E_2'' \quad d_\Gamma = 1 + 2 + 2 = 5$$

شکل ۱-۶- بردارهای عمود بر حلقه پنج کربنه لیگاند سیکلوپنتادی‌انیل ( $D_{5h}$ ) و تجزیه و تحلیل‌های تقارنی آن [۹-۱۱]

<sup>1</sup> System

<sup>2</sup> Reducible representation

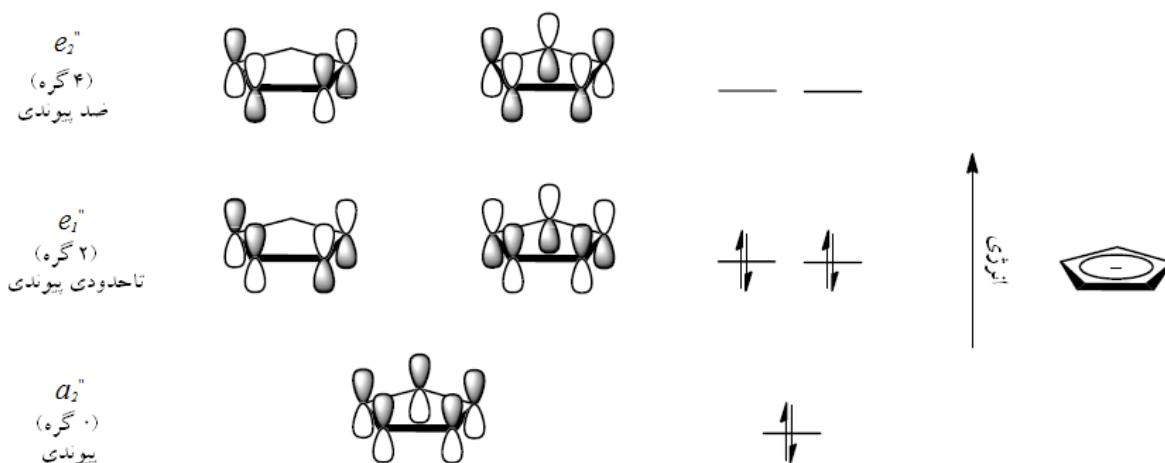
با توجه به تجزیه تحلیل‌های گروه نقطه‌ای  $D_{5h}$  (شکل ۱-۶)، می‌توان عنوان کرد که از ترکیب پنج اوربیتال p

حلقه Cp با تقارن  $D_{5h}$ ، پنج اوربیتال مولکولی مطابق با نمایش‌های کاهش ناپذیر زیر، تشکیل می‌گردد:

$$\Gamma_{\pi} = A_2'' + E_1'' + E_2''$$

- یک ترکیب یکتایی کاملاً متقارن ( $a_2''$ )
- دو ترکیب با همترازی دوتایی<sup>۱</sup>، اولی با یک صفحه گرهی ( $e_1''$ ) و دومی با دو صفحه گرهی ( $e_2''$ ) در

نیمه سمت راست صفحه در بر دارنده حلقه



شکل ۱-۷- اوربیتال‌های مولکولی  $\pi$  حلقه سیکلوپنتادی‌انیل ( $D_{5h}$ ) [۹-۱۱]

همان‌طور که در شکل ۱-۷ مشاهده می‌شود، انرژی نسبی اوربیتال‌های مولکولی  $\pi$  حلقه سیکلوپنتادی‌انیل بر

اساس افزایش تعداد گره‌ها، افزوده می‌گردد. در نواربندی الکترونی آنیون  $Cp^-$ ، اوربیتال‌های  $a_2''$  و  $e_1''$  از

الکترون پر شده‌اند در حالیکه  $e_2''$  خالی از الکترون می‌باشد.

<sup>۱</sup> Doubly degenerate