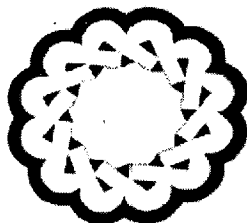


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

عنوان پایان نامه

سنتز، شناسایی و مطالعات ساختاری ترکیبات ماکروسیکل مشتق شده از
پنتافلوئورو پیریدین و بررسی قدرت کمپلکس دهنده‌گی آنها در ابعاد نانومتری و
معمولی

استاد راهنما:

دکتر رضا رنجبر کریمی

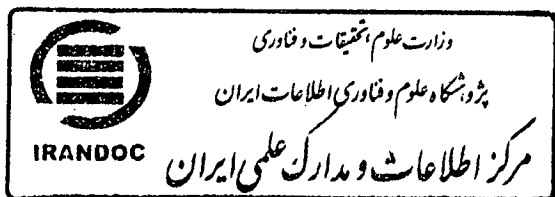
استاد مشاور:

دکتر علی دره کردی

دانشجو:

سمیه هاشمی اودرجی

مهر ۸۹



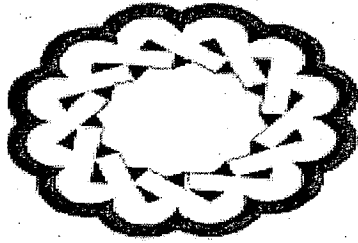
۱۵۹۷۶۲



کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و

نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق

به دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان است



دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی
خانم سمیه هاشمی اودرجی

تحت عنوان:

سنتز، شناسایی و مطالعات ساختاری ترکیبات ماکروسیکل
مشتق شده از پنتا فلوئوروپیریدین و بررسی قدرت کمپلکس
دهندگی آنها در ابعاد نانو و معمولی

در تاریخ ۱۳۸۹/۷/۲۸ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه **عالی** به تصویب نهایی رسید.

امضاء

۱- استاد راهنمای پایان نامه آقای دکتر رضا رنجبر کریمی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

۲- استاد مشاور پایان نامه آقای دکتر علی دره‌کردی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

۳- استاد داور خارج از گروه آقای دکتر محمد اناری عباسی نژاد با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

۴- استاد داور داخلی آقای دکتر حسین مهرابی نژاد با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی آقای دکتر مهدی ضیاءالدینی با مرتبه‌ی علمی استادیار

سپاس خدای را که به ید قدرت بی منتهاش دریای آفرینش را جاری کرد و به اراده ازلی اش همه خلق را صورت بخشید؛ هر کس را در سایه اراده اش به راهی راهرو گردانید و آتش عشق خود را در وجودشان برانگیخت؛ نه از آن سوی که پیش فرستادشان توان برگشت دارند و نه در این سوی که بازشان داشت توان سبقت.

بر هر زنده ای، جامی معلوم از قسمت و بهره ای معین از روزی است. نه آنکه را روزی وافر دارد، توان کاستن است و نه آن که را روزی اندک دارد توان افزودن. بر زندگی هر زنده ای، انجامی معلوم و پایانی معین مقرر فرموده، تا پا به پای ایام به سوی آن قدم بردارد و هر سال که می گذرد به آن نزدیک تر شود؛ و چون پایانی ترین گام بر زمین نقش بندد و جام زندگی با حسابی معلوم پر گردد، جان او را به سوی آنچه بدان فرا خوانده. از نعمت ثواب یا تقمت عذاب. باز می ستاند، تا بدکاران را به دلیل بدکاریشان به وادی قهر و نکوکاران را به علت نکوکاریشان به وادی رحمت در آورده، و بدین سان آینه عدلش را می نمایاند و نشان عدالت بر خلقت می زند.

تمامی موفقیتها و پیشرفت خود را مدیون پدر و مادر مهربانی می باشم که در طول تحصیل، از ابتدا تا کنون مشوق و حامی فرزند خود بوده اند. در ادامه کمال تشکر و قدردانی را از استاد عزیز و ارجمند خود جناب آقای دکتر رضا رنجبر کریمی دارم که بیشتر از هر کس در طی این مسیر دشوار پشتیبان من بوده اند. از آقای دکتر علی دره کردی که مشاوره ای این پایان نامه را به عهده داشتند و همچنین آقای دکتر حسین مهرابی نژاد کمال سپاس را دارم.

تقدیم به:

پدر، مادر و برادران عزیزتر از جانم،

همسر گرامی و

استاد ارجمندم.

چکیده

از واکنش پنتافلوئوروپیریدین با سدیم فنیل سولفینات ترکیب ۴- فنیل سولفونیل تترافلوئوروپیریدین بدست می‌آید. بدلیل خصلت الکترون کشندگی بالای گروه فنیل سولفونیل، واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی بیشتری روی حلقه پیریدین امکانپذیر و قابل انجام است، که از این طریق می‌توان استخلاف‌های بیشتری را روی حلقه‌ی پیریدین قرار داد. دی‌نوکلئوفیل‌های خطی برابر با حلقه‌ی ۴- فنیل سولفونیل تترافلوئوروپیریدین واکنش داده و ترکیب ماکروسیکل را نتیجه می‌دهد. این مولکول ماکروسیکل ابتدا در اثر واکنش جانشینی نوکلئوفیلی در موقعیت‌های α دو حلقه پیریدینی و سپس بسته شدن موقعیت‌های α' همین دو حلقه توسط یک دی‌نوکلئوفیل خطی دیگر تشکیل می‌گردد. مکان‌گزینی این واکنش جانشینی نوکلئوفیلی در اثر فعال‌کنندگی نیتروژن حلقه‌ی پیریدین که موقعیت‌های ارتو و پارا نسبت به خودش را فعال می‌کند، قابل تفسیر است.

استفاده از همین روش برای واکنش سایر ۱،۲- دی‌نوکلئوفیل‌های آروماتیک با ترکیب ۴- فنیل سولفونیل تترافلوئوروپیریدین، سبب تشکیل ترکیبات هتروسیکل جدیدی می‌شود. این حلقه ابتدا در اثر واکنش جانشینی نوکلئوفیلی در موقعیت α حلقه پیریدین و سپس بسته شدن درون مولکولی در موقعیت β حلقه پیریدین که از لحاظ فضائی در دسترس‌تر است، تشکیل می‌گردد. در ادامه واکنش پنتافلوئوروپیریدین با این ۱،۲- دی‌نوکلئوفیل‌های آروماتیک بررسی می‌شود و در آخر به بررسی واکنش دیگر حلقه‌های هتروسیکل هالوژن دار از جمله سیانوریک کلرید برای ایجاد انواع مولکول‌های ماکروسیکل پرداخته خواهد شد.

بررسی قدرت کمپلکس دهنده‌گی ترکیبات سنتز شده در ابعاد نانو و بالک با بعضی از فلزات نشان داد که به دلیل الکترون کشندگی شدید فلورهای باقی مانده روی حلقه‌ی پنتافلوئوروپیریدین امکان کمپلکس دهنده‌گی آنها بسیار پایین می‌آید تا جایی که مواد اولیه مجدداً بازیافت می‌شوند.

خالص‌سازی کلیه ترکیبات از طریق تبلور مجدد مخلوط، و یا با استفاده از ستون کروماتوگرافی در حلال n-هگزان / اتیل استات و یا کلروفرم / اتیل استات صورت گرفته است و با استفاده از طیف‌های ^{19}F NMR، ^{13}C NMR، آنالیز جرمی و عنصری شناسایی شده‌اند.

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری	۱
۱-۱- آشنایی با اتم فلئور و ترکیبات هتروسیکل هالوژن دار	۱
۲-۱- طریقه‌ی سنتز پنتافلوروپیریدین	۲
۳-۱- واکنش‌های پنتافلوروپیریدین و مشتقات آن	۲
۱-۳-۱- واکنش‌های رادیکالی پنتافلوروپیریدین	۲
۲-۳-۱- تشکیل مشتقات شامل استخلاف CF_3 از پنتافلوروپیریدین	۳
۳-۳-۱- واکنش‌های جانشینی تبدیل $ArF-x$ به $ArF-H$	۳
۴-۳-۱- تشکیل پیوند $N-Xe$ در ترکیبات پرفلئورو	۴
۵-۳-۱- واکنش دایمر شدن رادیکال آنیون ترکیب پنتافلوروپیریدین	۵
۶-۳-۱- واکنش‌های حلقه زایی نوری پنتافلوروپیریدین با آلکان‌ها	۶
۷-۳-۱- واکنش‌های حلقه زایی نوری پنتافلوروپیریدین با آلکین‌ها	۶
۸-۳-۱- واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی پنتافلوروپیریدین	۷
۹-۳-۱- واکنش‌های ۴- [پرفلئورو ایزوپروپیل] تترافلوروپیریدین با نوکلئوفیل‌های اکسیژنی،	
نیترोजنی و کربنی	۱۱
۱-۹-۳-۱- واکنش با نوکلئوفیل‌های اکسیژنی	۱۳
۲-۹-۳-۱- واکنش ۴- [پرفلئورو ایزوپروپیل] تترافلوروپیریدین با نوکلئوفیل‌های نیترोजنی	۱۴
۳-۹-۳-۱- واکنش ۴- [پرفلئورو ایزوپروپیل] تترافلوروپیریدین با نوکلئوفیل‌های کربنی	۱۵
۱۰-۳-۱- ترکیبات هتروسیکلی پلی‌هالوژنه (هتروسیکل‌های پلی‌استخلاف شده از مشتقات برمو فلئورو پیریدین)	۱۵
۴-۱- آشنایی با ماکروسیکل‌ها (سوپرمولکول‌ها)	۱۷
۱-۴-۱- پنتافلوروپیریدین به عنوان واحد سازنده	۲۱
۱-۱-۴-۱- سنتز دسته‌ی جدیدی از انواع ماکروسیکل‌ها	۲۱
۲-۱-۴-۱- ماکروسیکل‌هایی از مشتقات پلی‌فلوروپیریدین	۲۴
۳-۱-۴-۱- ماکروسیکل‌هایی از مشتقات ۴- آلکوکسی تترافلوروپیریدین	۲۵
۴-۱-۴-۱- ماکروسیکل‌هایی از پرفلئورو ۴- ایزوپروپیل پیریدین	۲۸
۲-۴-۱- سیانوریک کلرید به عنوان واحد سازنده	۳۲
۱-۲-۴-۱- سنتز ماکروسیکل با پل‌های غیرآروماتیک	۳۳
۲-۲-۴-۱- سنتز کالیکس‌آرن‌ها با ساختاری حفره مانند با پل‌های هتروآتمی	۳۵

عنوان	صفحه
۱-۴-۲-۳- سنتز مستقیم آزاکالیکس آرن‌های سولفونه شده در آب	۳۷
۱-۴-۳- دی فلئورودی نیتروبنزن به عنوان واحد سازنده	۴۴
۱-۴-۳- کنترل سینتیکی و ترمودینامیکی سنتز تترااکسا[۱،۴]متاسیکلوفن‌ها و هگزااکسا[۱،۴]متاسیکلوفن‌ها	۴۴
۱-۴-۲- تاثیر هترواتم‌ها در خواص ساختاری هتراکالیکس [۴]آرن‌ها	۴۷
۱-۴-۳-۳- سنتز آزاکالیکس [۴]آرن‌ها بدون حضور گونه‌های فلزی	۴۸
۱-۴-۴- متا دی هالوپیریدین‌ها به عنوان واحد سازنده	۴۹
۱-۴-۴-۱- سنتز و فرم‌های ساختاری اکساکالیکس [n]آرن [n]هترآرن‌ها	۵۰
۱-۴-۴-۲- سنتز و ساختمان آزاکالیکس [n]آرن [m]پیریدین‌ها	۵۲
۱-۴-۴-۳- سنتز ماکروسیکل‌های شامل دو حلقه پیریدینی و دو قسمت پلی آمینی از طریق واکنش آمیناسیون کاتالیز شده با پالادیوم	۵۳
۱-۵- مواد نانو	۵۶
۱-۵-۱- نیروهای موثر در ابعاد نانومتری	۵۷
۱-۵-۲- مواد نانو و برخی از خواص ویژه آنها	۵۷
۱-۵-۳- روشهای ساخت نانو مواد	۵۸
۱-۵-۳-۱- روش سولووترمال یا هیدروترمال در تهیه ترکیبات با ابعاد نانو	۵۸
۱-۵-۳-۲- سونوشیمی در تولید نانو ذرات	۵۸
دوم: تجربی	۵۹
۱-۲- اهداف و موضوعات مورد بحث	۵۹
۲-۲- مواد، وسایل و دستگاه‌های مورد نیاز	۵۹
۱-۲-۲- مواد و حلال‌های مورد استفاده	۵۹
۲-۲-۲- وسایل و دستگاه‌های بکار برده شده	۶۰
۲-۳- جداسازی و شناسایی ترکیبات	۶۱
۲-۴- سنتز ماده اولیه	۶۱
۲-۴-۱- تهیه ۲،۳،۵،۶- تترافلئورو-۴- (فنیل سولفونیل) پیریدین	۶۱
۲-۵- آزمایش‌ها	۶۲
۲-۵-۱- سنتز ترکیب ۱۸،۱۶،۹،۷- تترافلئورو-۱۷،۸- دی (فنیل سولفونیل)	
۱۴، ۱۹، ۲۰، ۲۴، ۵- هگزاآزتریسیکلو [۱،۳،۱،۳،۱،۳] ایکوزا- (۱۸)، ۶، ۸،	
۱۰، (۲۰)، ۱۵، (۱۹)، ۱۶- هگزالن	۶۲

عنوان.....	صفحه
۲-۵-۲- سنتز مشتقات ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو- بنزو [۶و۵] [۴و۱] دی اکسینو [b-۳,۲] پیریدین	۶۳
۲-۵-۲-۱- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو بنزو [۶و۵] [۴و۱]	۶۳
دی اکسینو [b-۳,۲] پیریدین	۶۳
۲-۵-۲-۲- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو-۷- متیل- بنزو [۶و۵] [۴و۱] دی اکسینو [b-۳,۲] پیریدین	۶۴
۲-۵-۲-۳- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو-۸- نیترو- بنزو [۶و۵] [۴و۱] دی اکسینو [b-۳,۲] پیریدین	۶۵
۲-۵-۲-۴- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو بنزو [۶,۵] [۴,۱]	۶۷
دی اکسینو [b-۳,۲] پیریدین-۹- ال	۶۷
۲-۵-۳- سنتز مشتقات ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو-۵,۱۰- دی هیدرو- پیریدو [b-۳,۲] کوینوکسالین	۶۷
۲-۵-۳-۱- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو-۵,۱۰- دی هیدرو- پیریدو [b-۳,۲] کوینوکسالین	۶۸
۲-۵-۳-۲- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۳,۲- دی فلئورو-۷- متیل-۵,۱۰- دی هیدرو- پیریدو [b-۳,۲] کوینوکسالین	۶۸
۲-۵-۴- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲,۳- دی فلئورو-۵,۶,۷,۸,۹a,۵- کتاهیدرو- پیریدو [b-۲,۳] کوینوکسالین	۶۹
۲-۵-۵-۲- سنتز ترکیبات ۳- بنزن سولفونیل-۴,۱- دی فلئورو- دی پیریدو [a-۱,۲; ۳',۴'-d] ایمیدازول-۶- ایلامین و ۴- بنزن سولفونیل-۳,۲- دی فلئورو- دی پیریدو [a-۱,۲; ۳',۴'-d] ایمیدازول-۶- ایلامین	۷۰
۲-۵-۶- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲,۳- دی فلئورو- دی پیریدو [a,۱-۲; ۳',۴'-d] ایمیدازول-۹- ایلامین	۷۱
۲-۵-۷- سنتز مشتقات ترکیب N^3, N^1 - بیس (۶,۵,۳)- تری فلورو-۴- (فیل سولفونیل) پیریدین-۲- (ایل) بنزن-۳,۱- دی آمین	۷۱

عنوان صفحه

- ۲-۵-۷-۱- سنتز ترکیبات N^3, N^1 - بیس (۳،۵،۶-تری فلورو-۴-فنیل سولفونیل) پیریدین
 ۲-۱-۳-بنزن-دی آمین و N^1 - (۳،۵،۶-تری فلورو-۴-فنیل سولفونیل) پیریدین
 ۲-۱-۳-بنزن-دی ۷۲
- ۲-۵-۷-۲- سنتز ترکیبات ۴-متیل- N^3, N^1 - بیس (۳،۵،۶-تری فلورو-۴-فنیل سولفونیل)
 پیریدین-۲-۱-۳-بنزن-دی آمین و ۴-متیل- N^1 - (۳،۵،۶-تری فلورو-۴-فنیل
 سولفونیل) پیریدین-۲-۱-۳-بنزن-دی آمین و ۶-متیل- N^1 - (۳،۵،۶-تری فلورو-۴-
 (فنیل سولفونیل) پیریدین-۲-۱-۳-بنزن-دی آمین ۷۲
- ۲-۵-۸- سنتز مشتقات ترکیب ۴،۳،۱-تری فلورو-بنزو [۴،۱] [۶،۵]
 دی اکسینو [C-۳،۲] پیریدین ۷۴
- ۲-۵-۸-۱- سنتز ترکیبات ۲،۳،۵،۶-تترافلورو-۴- [۲-۲،۳،۵،۶]-تترافلورو-۴-
 پیریدیلوکسی (فنوکسی) پیریدین و ۱،۳،۴-تری فلورو-بنزو [۱،۴] [۵،۶]
 دی اکسینو [C-۳،۲] پیریدین ۷۴
- ۲-۵-۸-۲- سنتز ترکیبات ۲،۳،۵،۶-تترافلورو-۴- [۵-۵-متیل-۲-۲،۳،۵،۶]-تترافلورو-۴-
 پیریدیلوکسی (فنوکسی) پیریدین و ۱،۳،۴-تری فلورو-۷-متیل-بنزو [۱،۴] [۵،۶]
 دی اکسینو [C-۲،۳] پیریدین ۷۵
- ۲-۵-۹- سنتز ترکیب ۱،۳،۴-تری فلورو-۹- (۲،۳،۵،۶)-تترافلورو-پیریدین-۵-یلوکسی-
 بنزو [۱،۴] [۵،۶] دی اکسینو [C-۲،۳] پیریدین ۷۶
- ۲-۵-۱۰- سنتز مشتقات ترکیب N^1, N - بیس (۲،۳،۵،۶-تترافلورو-پیریدین-۴-ایل)
 بنزن-۱،۲-دی آمین ۷۷
- ۲-۵-۱۰-۱- سنتز ترکیب N^1, N - بیس (۲،۳،۵،۶-تترافلورو-پیریدین-۴-ایل) بنزن
 ۱،۲-دی آمین ۷۷
- ۲-۵-۱۰-۲- سنتز ترکیب ۴-متیل- N^1, N - بیس (۲،۳،۵،۶-تترافلورو-پیریدین-۴-ایل)
 بنزن-۱،۲-دی آمین ۷۸
- ۲-۵-۱۱- سنتز ترکیب ۱۹،۵-دی متیل-۲۲،۱۵،۹،۲-تتراکسا-۲۸،۲۷-دی
 آزایناسیکلو [۰.۱۶.۲۱.۰.۳۸.۱.۱۰.۱۴.۱.۳.۲۱] اکتاکوزا-۱ (۲۶)، ۷، ۵، ۳، (۲۸) ۱۰، ۱۳، ۱۱، (۲۱) ۱۶
 ۱۹، ۱۷، ۲۳، (۲۷) ۲۴-دودکائین ۷۹
- ۲-۵-۱۲- سنتز مشتقات ترکیب ۲،۳،۵،۶،۹،۲-هگزآزایناسیکلو
 [۰.۱۶.۲۱.۰.۳۸.۱.۱۰.۱۴.۱.۳.۲۱] اکتاکوزا-۱ (۲۶)، ۷، ۵، ۳، (۲۸) ۱۰، ۱۸، ۱۶، (۲۱) ۲۰
 ۱۳، ۱۱، ۲۳، (۲۷) ۲۴-دودکائین ۸۰

عنوان صفحه

- ۲-۵-۱۲-۱- سنتز ترکیب ۲،۹،۱۵،۲۲،۲۷،۲۸-هگزآزاپنتاسیکلو [۱.۳.۲۱]. ۱^{۱۰۱۴}.
- ۲۰، ۱۸، ۱۶، (۲۸)۱۰، ۷، ۵، ۳، (۲۶)۱ [۱۶.۲۱. ۳۸. ۱۰^{۱۰۱۴}]. اکتاکوزا-۱
- ۸۰ ۱۳، ۱۱، ۲۳ (۲۷)، ۲۴-دو دکائن
- ۲-۵-۱۲-۲- سنتز ترکیب ۹، ۵-دی متیل - ۲۸، ۲۷، ۲۲، ۱۵، ۹، ۲
- هگزآزاپنتاسیکلو [۱.۳.۲۱]. ۱^{۱۰۱۴}. ۱۶.۲۱. ۳۸. ۱۰^{۱۰۱۴}]. اکتاکوزا-۱ (۲۶)۱۰، ۷، ۵، ۳، (۲۸)۲۰،
- ۸۱ ۲۳، ۱۱، ۱۳، ۱۶، ۱۸، ۲۴ (۲۷)-دو دکائن
- ۲-۵-۱۳- سنتز ترکیب ۲۵، ۱۲-دی کلرو- ۲۲، ۱۵، ۹، ۲-تترا اکسا- ۲۸، ۲۷، ۲۶، ۱۱-تترا آزا
پنتاسیکلو [۱.۳.۲۱. ۱^{۱۰۱۴}. ۲۱.۳.۱. ۱۰^{۱۰۱۴}]. اکتاکوزا - (۲۶)۱، (۳)۸، ۴، ۶، (۲۸)۱۴،
- ۸۱ (۹)۱۶، ۱۷، ۱۹، ۲۳ (۲۷)، ۲۴-دو دکائن
- ۲-۵-۱۴-۱- سنتز ترکیب ۴، ۲-دی کلرو- ۵-۶-۶-دی کلرو- ۵، ۳، ۱-کلرو
- ۸۲ -تری آزین - ۲- (ایل) - ۲-متیل فیل - ۵، ۳، ۱- تری آزین
- ۲-۵-۱۴-۲- سنتز ترکیب ۲۳، ۱۱-دی کلرو- ۸، ۲-دی اکسا- ۲۷، ۲۵، ۲۴-
۱۰، ۱۲، ۱۴، ۲۰، ۲۲-اکتا آزا پنتاسیکلو [۱.۳.۱۹. ۱^{۱۰۱۳}. ۱۵.۱۹. ۱^{۱۰۱۳}. ۱۰^{۱۰۱۳}]. اکتاکوزا -
- ۸۳ ۱ (۲۴)۷، ۵، ۳، (۲۸)۹، ۱۳ (۲۷)، ۱۵، (۲۶)۱۶، ۱۸، ۲۱، ۲۲، (۲۵)۲۲-دو دکائن
- ۲-۵-۱۵- سنتز ترکیب ۸- بنزن سولفونیل - ۷، ۶- دی فلورو- ۴، ۱- دی متیل - ۴، ۳، ۲، ۱-
- ۸۴ تتراهیدروپیریدو [۲، ۳- b] پیرازین
- ۲-۵-۱۶- سنتز ترکیب (۴- بنزن سولفونیل - ۶، ۵، ۳- تری فلورو- پیریدین- ۲- ایل)
-پیریدین- ۲- ایل متیل - آمین
- ۸۴ ۲-۵-۱۷- سنتز ترکیبات ۱، ۳، ۴- تری فلورو- دی پیریدو [a- ۱، ۲; a'- ۳، ۴] ایمیدازول
-۶- ایلامین و ۲- ایمینو- ۱- (۶، ۵، ۳، ۲)- تترافلورو- ۴- پیریدیل) - ۲، ۱- دی هیدرو- ۶-
- ۸۵ پیریدین آمین
- ۲-۵-۱۸- سنتز ترکیب پیریدین- ۲- ایل متیل - (۶، ۵، ۳، ۲)- تترافلورو- پیریدین- ۴- ایل)
- ۸۶ -آمین
- ۲-۵-۱۹- سنتز ترکیب ۶، ۵، ۳، ۲- تترافلورو- ۴- [۱- (۶، ۵، ۳، ۲)- تترافلورو- ۴- پیریدیل)
- ۸۷ ۱-۴- دی هیدرو- ۴- پیریدینیلیدن آمینو] پیریدین
- ۲-۵-۶- سنتز مشتقات ترکیب ۴- بنزن سولفونیل- ۲، ۳- دی فلورو- ۵، ۱۰- دی هیدرو- پیریدو
[b- ۳، ۲] کوینوکسالیلین با استفاده از امواج ریزموج
- ۸۷ ۲، ۳- b]

عنوان	صفحه
۲-۶-۱- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو-۵،۱۰- دی هیدرو- پیریدو	
۲-۳،۲ [b-۳،۲] کوینوکسالیین	۸۸
۲-۶-۲- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو-۷- متیل-۵،۱۰- دی هیدرو- پیریدو	
۲-۳،۲ [b-۳،۲] کوینوکسالیین	۸۸
۲-۶-۳- سنتز ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو- ۵،۹a،۵،۶،۷،۸،۹a،۱۰- دی هیدرو- اکتاهیدرو- پیریدو [b-۲،۳] کوینوکسالیین	۸۸
۲-۷- بررسی قدرت کمپلکس دهنده‌گی ترکیبات سنتز شده در این پروژه در ابعاد نانومتری و بالک	۸۹
۲-۷-۱- استفاده از شرایط رفلاکس	۸۹
۲-۷-۱-۱- بررسی قدرت کمپلکس دهنده‌گی ماکروسیکل سنتز شده با انواع فلزات	۸۹
۲-۷-۱-۱-۱- واکنش ماکروسیکل 5 با فلز مس	۸۹
۲-۷-۱-۲- بررسی قدرت کمپلکس دهنده‌گی ترکیب سنتز شده (10a) با انواع فلزات	۹۰
۲-۷-۱-۲-۱- واکنش ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو بنزو [۴،۱] [۶،۵]	
دی اکسینو [b-۳،۲] پیریدین (10a) با فلز کبالت	۹۰
۲-۷-۱-۲-۲- واکنش ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو بنزو [۴،۱] [۶،۵]	
دی اکسینو [b-۳،۲] پیریدین (10a) با فلز سرب	۹۰
۲-۷-۲- استفاده از شاخه‌ی جانبی	۹۱
۲-۷-۲-۱- واکنش ترکیب ماکروسیکل 5 با فلز مس	۹۱
۲-۷-۲-۲- واکنش ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو بنزو [۴،۱] [۶،۵]	
دی اکسینو [b-۳،۲] پیریدین (10a) با فلز مس	۹۱
۲-۷-۳- با استفاده از امواج فراصوت	۹۱
۲-۷-۳-۱- واکنش ماکروسیکل 5 با فلز کبالت	۹۱
۲-۷-۳-۲- واکنش ترکیب ۴- بنزن سولفونیل ۲،۳- دای فلوئورو بنزو [۴،۱] [۶،۵]	
دی اکسینو [b-۳،۲] پیریدین (10a) با فلز کبالت	۹۲
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	۹۳
۱-۳- مقدمه	۹۳
۲-۳- واکنش پنتافلوئورو پیریدین با سدیم فنیل سولفینات	۹۴

عنوان	صفحه
۳-۳-واکنش ۴- فنیل سولفونیل تترافلورورو پیریدین با اتیلن دی آمین برای سنتز مولکول ماکروسیکل	۹۴
۳-۴- واکنش ۴- فنیل سولفونیل تترافلورورو پیریدین با دیول های آروماتیک مختلف در شرایط رفلاکس	۹۸
۳-۵- واکنش ۴- فنیل سولفونیل تترافلورورو پیریدین با انواع دی آمین های آروماتیک و غیر آروماتیک مختلف در شرایط رفلاکس	۱۰۵
۳-۶- واکنش ۴- فنیل سولفونیل تترافلورورو پیریدین با انواع ۳،۱- دی آمین های آروماتیک به منظور تهیه ی ترکیبات بیس پیریدیل	۱۱۴
۳-۷- واکنش پنتافلورورو پیریدین با انواع دیول های های آروماتیک	۱۱۹
۳-۸- واکنش پنتافلورورو پیریدین با انواع دی آمین های های آروماتیک	۱۲۵
۳-۹- واکنش انواع ۲،۱- دی نوکلئوفیل ها با ۶،۲- دی هالوپیریدین ها	۱۲۹
۳-۱۰- واکنش مشتقات تری آزینی با دی نوکلئوفیل های اکسیژنی به منظور تهیه ی مولکول های ماکروسیکل	۱۳۲
۳-۱۱- واکنش سیانوریک کلرید با ۳،۱- دی نوکلئوفیل ها در دو مرحله در جهت ایجاد مولکول ماکروسیکل	۱۳۲
۳-۱۲- واکنش های متفرقه	۱۳۴
۳-۱۳- بررسی قدرت کمپلکس دهندگی ترکیبات سنتز شده از پنتافلوروروپیریدین با انواع فلزات	۱۴۰
۳-۱۳-۱- بررسی قدرت کمپلکس دهندگی ترکیبات سنتز شده در شرایط رفلاکس	۱۴۰
۳-۱۳-۲- بررسی قدرت کمپلکس دهندگی ترکیبات سنتز شده با استفاده از روش شاخه ی جانبی	۱۴۱
۳-۱۳-۳- بررسی قدرت کمپلکس دهندگی ترکیبات سنتز شده با استفاده از امواج فراصوت	۱۴۱
ضمائم (طیف ها)	۱۴۲
منابع انگلیسی	۱۴۳
منابع فارسی	۱۴۶
فهرست جداول	صفحه
جدول ۱-۱، واکنش های جاننشینی نوکلئوفیلی پنتافلوروروپیریدین	۹
جدول ۱-۲، سنتز انواع ماکروسیکل ها با پل دی آمینی	۳۹

عنوان	صفحه
جدول ۳-۱، عامل دار کردن حلقه‌ی سیانوریک	۴۱
جدول ۴-۱، سنتز ماکروسیکل از حلقه‌ی سیانوریکی عامل‌دار شده	۴۲
جدول ۵-۱، بهینه سازی شرایط برای واکنش شکل ۱-۶۳	۴۷
جدول ۶-۱، استفاده از انواع دی‌آمین‌ها در جهت سنتز سوپرمولکول	۵۵
جدول ۱-۳، واکنش ۲،۳،۵،۶-تترافلورو-۴-فنیل سولفونیل پیریدین با انواع دیول‌ها	۱۰۰
جدول ۲-۳، واکنش انواع دی‌آمین‌ها با ۴-فنیل سولفونیل تترافلوروپیریدین	۱۰۶
جدول ۳-۳، واکنش‌های تشکیل حلقه‌ی بیس پیریدیلی	۱۱۵
جدول ۴-۳، واکنش پنتافلوروپیریدین با انواع دی‌آمین‌ها	۱۲۱
جدول ۵-۳، واکنش پنتافلوروپیریدین با انواع دی‌آمین‌های آروماتیک	۱۲۵
جدول ۶-۳، واکنش انواع دی‌هالوپیریدین‌ها با ۱،۲-دی‌نوکلئوفیل‌های مختلف	۱۲۹
جدول ۷-۳، واکنش پنتافلوروپیریدین با انواع نوکلئوفیل‌های نابرابر	۱۳۵

فصل اول

مقدمه و تئوری

در این فصل مروری خواهیم داشت بر طریقه‌ی سنتز، خواص و کاربرد ترکیبات آلی هتروسیکل هالوژن‌دار و ماکروسیکل‌های ایجاد شده از این ترکیبات.

۱-۱- آشنایی با اتم فلورئور و ترکیبات هتروسیکل هالوژن‌دار

فلورئور بیشترین توجهات را در تمامی زمینه‌های علمی به خود اختصاص داده است. اتمی کوچک با خصوصیتی منحصر به فرد است. این اتم کوچک بشر را با کاربردهای منحصر به فرد خود، از جمله نقشی که در سنتز محصولات ویژه‌ای مثل پلی‌تترافلورواتیلن^۱، فرئون^۲، کریستال‌های مایع فلورئوری^۳ فیبرهای نوری^۴ و ترکیبات داروئی دارد، متحیر کرده است. در حال حاضر بیشتر از ۳۰ درصد مواد کشاورزی و ۱۰ درصد مواد داروئی که به طور رایج استفاده می‌شوند، شامل اتم فلورئور می‌باشند. بنابراین ترکیبات آلی فلورئور دار توجه بیشتر دانشمندان را در زمینه‌های علمی و تکنولوژی گوناگون به خود اختصاص داده است [۲،۱].

در ادامه انواع واکنش‌های ترکیب پنتافلوروپیریدین، به عنوان یک ماده‌ی فلورئوردار بررسی می‌شود.

^۱- Poly(tetrafluoroethylene)

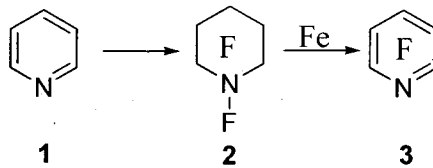
^۲- Fereon

^۳- Fluoro-liquid crystals

^۴- Optical fiber

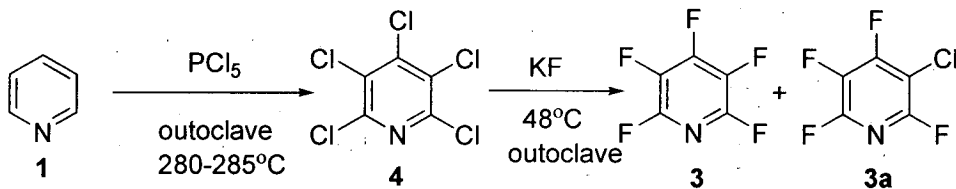
۲-۱- طریقه‌ی سنتز پنتافلوئوروپیریدین

پنتافلوئوروپیریدین برای اولین بار از طریق فلوئورزدی از پرفلوئوروپای پیریدینی که خود از طریق فلوئوردار کردن الکتروشیمیایی پیریدین نتیجه شده بود، با بازدهی خیلی کم بدست آمد [۳-۵] (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱

امروزه روش‌های متعددی برای این منظور یافت شده است، ترکیب پرکلروبنزنونوئید می‌تواند از کلردار کردن پیریدین توسط فسفروس پنتاکلرید بدست بیاید. سپس از واکنش پنتاکلروپیریدین با فلوئورید پتاسیم محصول موردنظر نتیجه شده است [۶، ۷] (شکل ۲-۱).



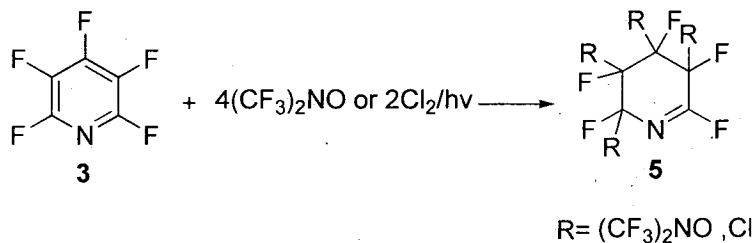
شکل ۲-۱

۳-۱- واکنش‌های پنتافلوئوروپیریدین و مشتقات آن

ترکیب پنتافلوئوروپیریدین به عنوان یک ترکیب هتروسیکل آروماتیک واکنش‌های متعددی انجام می‌دهد. در ادامه برخی از واکنش‌های این ترکیب آورده شده است.

۱-۳-۱- واکنش‌های رادیکالی پنتافلوئوروپیریدین

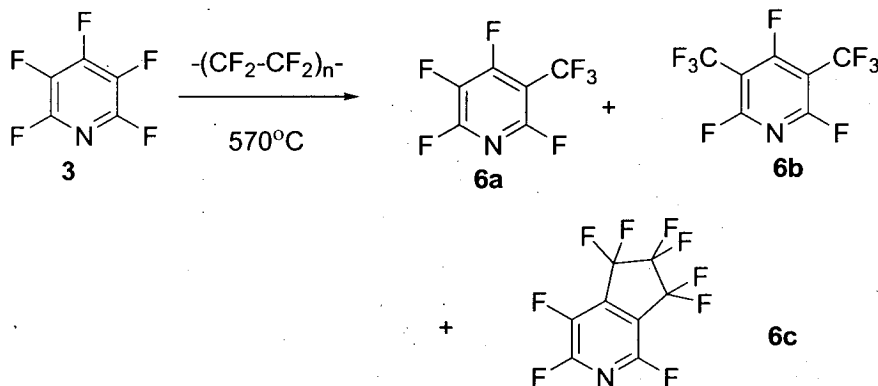
در واکنش پنتافلوئوروپیریدین با بیس‌تری‌فلوئورومتیل‌نیتروکسید یا تحت تابش UV با فلوئورین یک ترکیب نیمه اشباع بدست آمده است [۸] (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱

۲-۳-۱-۱-۲- تشکیل مشتقات شامل استخلاف CF₃ از پتافلوروپیریدین

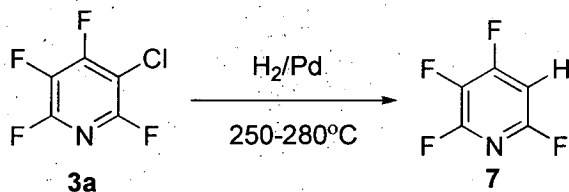
مکانیسم واکنش شامل جایگزینی گروه CF₂ در پیوند CF می باشد که در دمای بالا صورت می پذیرد [۹] (شکل ۴-۱).



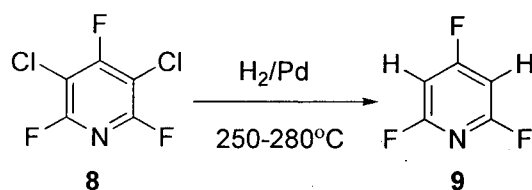
شکل ۴-۱

۳-۳-۱-۱-۳- واکنش های جانشینی تبدیل AT_F-X به AT_F-H

در اینجا واکنش جانشینی هالوژن توسط هیدروژن بررسی می شود که با قرار دادن پلی فلوروکلوپیریدین در شرایط H₂/Pd محصول مورد نظر بدست می آید [۱۰، ۱۱] (شکل ۵-۱).

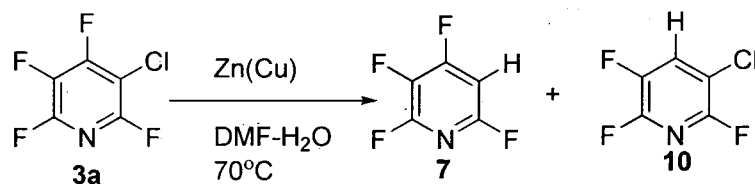


شکل ۵-۱



ادامه‌ی شکل ۱-۵

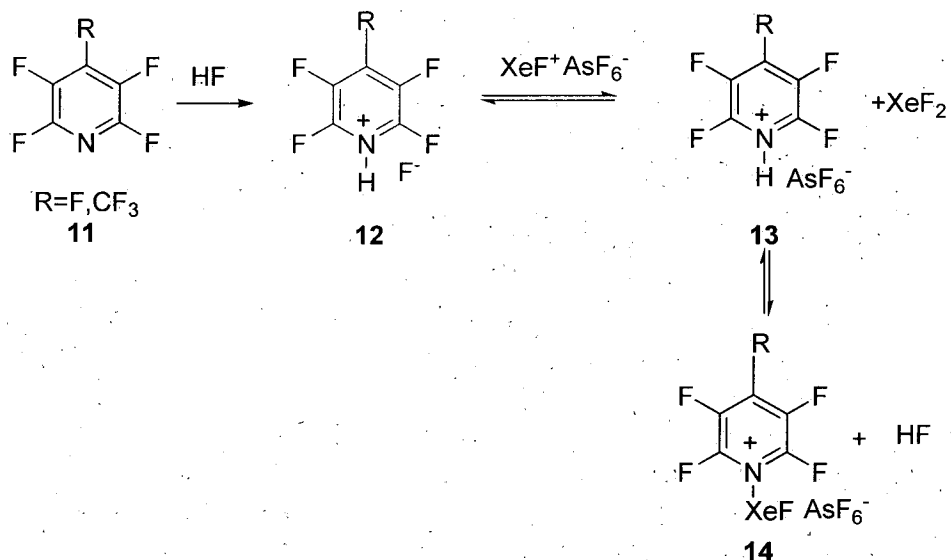
مخلوط محصولات بدست آمده از جانشین شدن هم کلر و هم فلوئور ترکیب ۳- کلروتترافلئوروپیریدین در واکنش با ملغمه‌ی (مس / روی) در حلال (H₂O/DMF) تحت شرایط ملایم در شکل ۱-۶ مشاهده می‌شود [۱۲].



شکل ۱-۶

۱-۳-۴- تشکیل پیوند N-Xe در ترکیبات پرفلوئورو

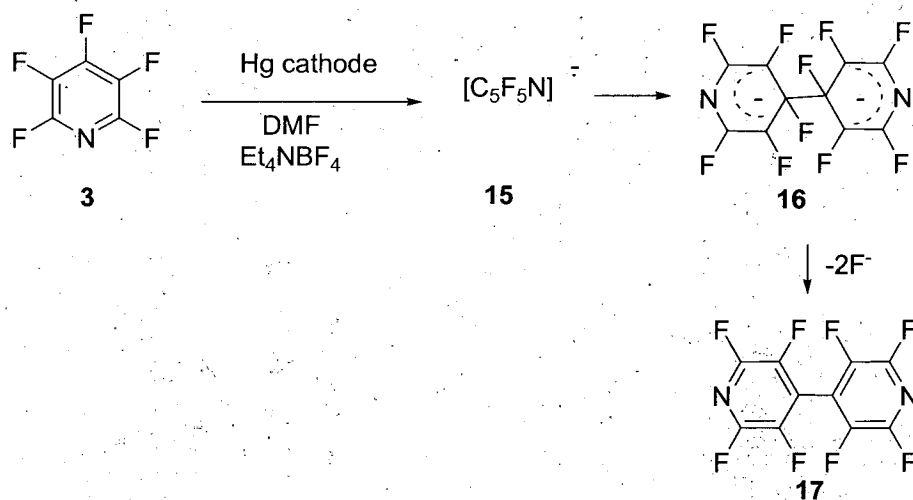
نمک فلوئورو(پرفلوئوروپیریدین) زنون حاوی پیوند Xe-N در حضور محلول BrF₅ در حلال HF بدست می‌آید [۱۳] (شکل ۱-۷).



شکل ۷-۱

۱-۳-۵- واکنش دایمر شدن رادیکال آنیون ترکیب پنتاfluoropyridin

آنیون رادیکال 15 در واکنش کوپل شدن کاهش الکتروشیمیایی پنتاfluoropyridin به 4 و 4-اکتاfluorوبای پیریدیل به کار گرفته می شود [۱۴] (شکل ۸-۱).



شکل ۸-۱