



ن والقلم و ما يسطرون

٤١٠٩١

۲۳۸۱ / ۴ / ۲۰

بسمه تعالی



دانشگاه تهران

دانشکده علوم - گروه شیمی

وزارتخانه عالی‌ترتیب
تیم مدیریت

عنوان : سنتز و بررسی فتو ایزو مریزا سیون ترکیب t - ϵ - بوتیل - ϵ - متیل -

۲، ۶- دی فنیل - ϵ H- تیوپیران

نگارش : سید مجید سید موسوی

استاد راهنما:

آقای دکتر هوشنگ پیرالهی

استاد مشاور :

آقای دکتر پرویز رشیدی رنجبر

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در

شیمی آلی

خرداد ۱۳۸۱

۴/۵۹۱



جمهوری اسلامی ایران

دانشگاه تهران

دانشکده علوم

وزارت فرهنگ و آموزش عالی ایران

« بسمه تعالی »

اداره تحصیلات تکمیلی دانشگاه

احتراما با اطلاع می رساند که جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد آقای سیدمجید سید موسوی تحت عنوان: سنتز و بررسی فتوایزومریزاسیون ترکیب ۴-۲- بوتیل - ۴- متیل - ۶،۲- دی فنیل - ۴H - تیوپیران در تاریخ ۸۱/۳/۱۳ در محل دانشکده علوم دانشگاه تهران برگزار گردید. هیأت داوران براساس کیفیت پایان نامه، استماع دفاعیه و نحوه پاسخ به سئوالات، پایان نامه ایشان را برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی معادل با ۸ واحد با نمره ۱۹،۵ نوزده و نیم بادرجه عالی مورد تأیید قرار داد.

هیأت داوران

سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی - دانشگاه	امضاء
۱- استاد راهنما :	دکتر هوشنگ پیرالهی	استاد تهران	
۲- استاد مشاور :	دکتر پرویز رشیدی رنجبر	دانشیار تهران	
۳- استاد مدعو :	دکتر سیدمجیدفعال رستگار	استادیار تهران	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی گروه :	دکتر پرویز رشیدی رنجبر	دانشیار تهران	

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

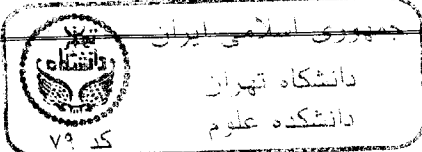
دکتر حسن ابراهیم زاده

مدیر گروه شیمی

دکتر ناصر قائمی

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه

دکتر فرزانه شمیرانی



تقدیم بہ

پدر

و

مادر

عزیزہ

تقديم به

برادران و خواهرانم :

مسعود، محمد، مهدي، و مريم

این پژوهش با استفاده از اعتبارات شورای
مالی دانشگاه تهران صورت گرفته
است. بدین وسیله از بذل توجه و حمایت‌های
مالی ایشان قدردانی میشود.

تقدیر و تشکر :

حمد و سپاس بی‌کران پروردگاریکتا را که بر این بنده حقیر منت نهاد تا دوره ای دیگر از دوران تحصیل علم و کمال را با نتیجه مطلوب و رضایت بخش به سرانجام برساند .

در اینجا بر خود لازم و واجب می‌دانم مراتب قدردانی خود را نسبت به اساتید ارجمندی که افتخار دانشجویی شان و دوستان عزیز ی که افتخار آشنایی شان را داشته‌ام، ابراز دارم .

از جناب آقای دکتر هوشنگ پیرالهی که راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و از محضر ایشان بهره‌های فراوان بردم، کمال تشکر را دارم .

از جناب آقای دکتر پرویز رشیدی رنجبر که مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و افتخار شاگردی ایشان را داشتم، سپاسگزارم .

از جناب آقای دکتر سید مجید فعال رستگار که زحمت مطالعه پایان‌نامه را متقبل شدند و در جلسه دفاع شرکت کردند سپاسگزارم .

از مسئولین بخش آنالیز دستگاهی به خاطر همکاری‌های صمیمانه ایشان در تهیه طیفهای IR ، HNMR ، UV و کمال تشکر را دارم .

همچنین از سایر همکاران محترم، آقایان حسین دریانورد، نادر نادری، جواد امانی، قاسم رضانژاد، امیرحسین چاووشی، خوشنود خنجرسیم و خانمها عطاردی، رضانی و میرعلینقی که در طول این دوره از کمکهایشان بهره بردم، صمیمانه سپاسگزارم .

رئیس هیئت مدیره انجمن علمی ایران
تیمسار آراک

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
(۵)	چکیده فارسی
	بخش اول: کلیات
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ نامگذاری
۳	۳-۱ ساختار بلوری
۶	۴-۱ تهیه تیوپیران‌ها از نمک‌های تیوپیریلیوم
	۵-۱ کنترل سینتیکی و کنترل ترمودینامیکی در افزایش نوکلئوفیلی به نمک‌های تیوپیریلیوم
۱۲	۱-۵-۱ اثرات استخلاف
۱۳	۲-۵-۱ اثرات اتم هترو
۱۵	۶-۱ تیابنزن‌ها
۱۷	۷-۱ فتوایزومریزاسیون در $H-4$ تیوپیران‌ها
۲۰	۸-۱ نوآرایی دای‌پای‌متان (di- π -methane)
۲۵	بخش دوم: تجربه‌ها
۳۱	۱-۲ دی بنزال استون ۱
۳۱	۲-۲ ۶،۲-دی فنیل تیوپیرانون ۲
۳۲	۳-۲ ۴-۲-بوتیل-۴-هیدروکسی-۶،۲-دی فنیل تتراهیدروتیوپیران ۳
۳۲	۴-۲ ۴-۲-بوتیل-۶،۲-دی فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات ۴
۳۳	۵-۲ ۶،۲-دی فنیل پیریلیوم فلئوروبورات ۵
۳۴	۶-۲ ۶،۲-دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۶
۳۵	۷-۲ ۴-متیل-۶،۲-دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۷
۳۵	۸-۲ ۴-متیل-۶،۲-دی فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات ۸

صفحه	عنوان
۳۵	۹-۲-۴-متیل-۶،۲-دی فنیل تیوپیریلیوم یدید ۹
۳۵	۱۰-۲-۴- بوتیل منیزیم کلرید ۱۰
۳۶	۱۱-۲-متیل منیزیم برمید ۱۱
۳۶	۱۲-۲-۴-۴- بوتیل-۶،۲-دی فنیل پیریلیوم کلروفرات ۱۲
۳۷	۱۳-۲-۴-۴- بوتیل-۶،۲-دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۱۳
۳۸	۱۴-۲-۴-۴- بوتیل-۶،۲-دی فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات ۴، روش دوم
۳۸	۱۵-۲-۴-۴- بوتیل-۶،۲-دی فنیل تیوپیریلیوم یدید ۱۴
۳۹	۱۶-۲-۴-۴- متیل-۶،۲-دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۷، روش دوم
۴۰	۱۷-۲-۴،۲-دی-۴-۴- بوتیل-۶،۲-دی فنیل-۲H- تیوپیران ۱۵
۴۰	۱۸-۲-۴-۲- بوتیل-۴-۴- متیل-۶،۲-دی فنیل-۲H- تیوپیران ۱۶
۴۱	۱۹-۲-۴-۴- بوتیل-۴-۴- متیل-۶،۲-دی فنیل-۴H- تیوپیران ۱۷
	۲۰-۲ فتولیز
	۲۰-۲-۱- تابش ترکیب ۱۷ در حلال بنزن در لوله NMR پیرکس با شدت جریان
۴۲	۱۰۰ میلی آمپر
	۲۰-۲-۲- تابش ترکیب ۱۷ در حلال متانول در لوله NMR پیرکس با شدت جریان
۴۳	۱۰۰ میلی آمپر
	۲۰-۲-۳- تابش ترکیب ۱۷ در حلال بنزن در لوله NMR کوارتز با شدت جریان
۴۳	۱۰۰ میلی آمپر
۴۳	۲۰-۲-۴- تابش ترکیب ۱۷ در حلال بنزن در حضور ترکیبات CuCl و هیدروکینون
۴۴	۲۰-۲-۵- جداسازی محصول حاصل از تابش ترکیب ۱۷ در حلال بنزن و متانول
۴۵	۲۱-۲ مطالعه فتوکرومیسم در ترکیب ۱۷
	بخش سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۷	۱-۳ دی بنزال استون ۱

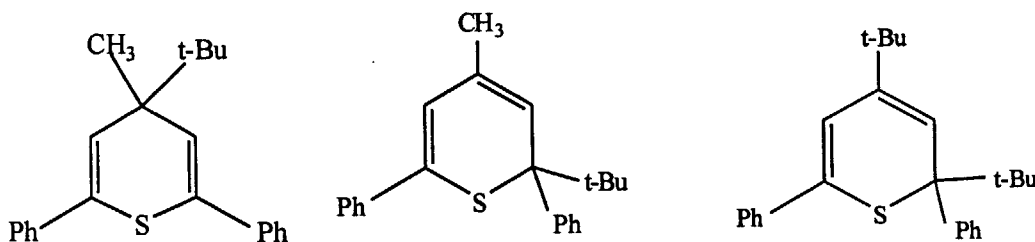
۴۷	۲-۳	۶،۲- دی فنیل تیوپیرانون؛ سیس-۶،۲- دی فنیل تتراهیدروتیوپیران-۴- اون ۲
۴۹	۳-۳	۴-هیدروکسی-۴-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل تتراهیدروتیوپیران ۳
۵۰	۴-۳	۴-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات ۴
۵۱	۵-۳	۶،۲- دی فنیل پیریلیوم فلئوروبورات ۵
۵۲	۶-۳	۶،۲- دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۶
۵۳	۷-۳	۴-متیل-۶،۲- دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۷
۵۳	۸-۳	۴-متیل-۶،۲- دی فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات ۸
۵۴	۹-۳	۴-متیل-۶،۲- دی فنیل تیوپیریلیوم یدید ۹
۵۵	۱۰-۳	۴-بوتیل منیزیم کلرید ۱۰ و متیل منیزیم برمید ۱۱
۵۶	۱۱-۳	۴-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل پیریلیوم کلروفرات ۱۲
۵۶	۱۲-۳	۴-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۱۳
۵۷	۱۳-۳	۴-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات ۴، روش دوم
۵۷	۱۴-۳	۴-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل تیوپیریلیوم یدید ۱۴
۵۸	۱۵-۳	۴-متیل-۶،۲- دی فنیل پیریلیوم پرکلرات ۷، روش دوم
۵۸	۱۶-۳	۴،۲-دی-ت-بوتیل-۶،۲- دی فنیل-۲H-تیوپیران ۱۵
۶۱	۱۷-۳	۲-ت-بوتیل-۴-متیل-۶،۲- دی فنیل-۲H-تیوپیران ۱۶
۶۲	۱۸-۳	۴-ت-بوتیل-۴-متیل-۶،۲- دی فنیل-۴H-تیوپیران ۱۷
	۱۹-۳	واکنش فتوشیمیایی ترکیب ۱۷
۶۵	۱-۱۹-۳	مطالعه واکنش فتوشیمیایی ترکیب ۱۷ در حلال بنزن
۶۷	۲-۱۹-۳	مطالعه واکنش فتوشیمیایی ترکیب ۱۷ در حلال متانول

۳-۱۹-۳	مطالعه واکنش فتوشیمیایی ترکیب ۱۷ در حلال بنزن در حضور ترکیبات
۶۷	CuCl و هیدروکینون
۳-۱۹-۴	مطالعه واکنش فتوشیمیایی ترکیب ۱۷ در حلال بنزن در لوله NMR
۶۹	کوآرتز
۳-۱۹-۵	جمع بندی و نتیجه گیری
۷۲	مجموعه طیفها
۱۰۶	چکیده انگلیسی
۱۰۷	مراجع

چکیده

در این پایان نامه ابتدا از واکنش RMgX با نمک‌های ۴-آلکیل-۶،۲-دی فنیل تیوپیریلیم

مربوط ۴H- و ۲H- تیوپیران‌های جدید زیر سنتز شد:



سپس با توجه به اینکه در گذشته هیچ گونه مطالعه‌ای در رفتار فتوشیمیایی ۴،۴-دی آلکیل-

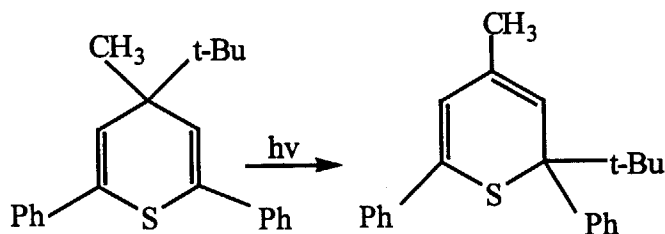
۴H- تیوپیران‌ها صورت نگرفته ترکیب ۴-t-بوتیل-۴-متیل-۶،۲-دی فنیل-۴H- تیوپیران حاصل

تحت تأثیر نور ماوراء بنفش قرار گرفت. از تابش این ترکیب در محلول متانول یا بنزن با نور فیلتر

نشده حاصل از لامپ جیوه‌ای فشار پایین در لوله NMR پیرکس تنها در اثر نوآرایی گروه

t-بوتیل محصول ۲-t-بوتیل-۴-متیل-۶،۲-دی فنیل-۲H- تیوپیران با بازده نسبتاً کمی به دست

آمد. ساختار محصول فتوشیمیایی از راه سنتزی دیگر نیز مورد تأیید قرار گرفت.



نتایج تابش نشان داد که وجود دو گروه آلکیل در موضع ۴ سیستم ۴H- تیوپیران شدت از

کارایی نوآرایی دای-پای-متان که در ۶،۴،۴،۲-تترا آریل و ۴-آلکیل-۶،۴،۲-تری آریل-۴H-

تیوپیران‌ها مشاهده شده است می‌کاهد و بالعکس، در آنالوگ t-بوتیل مورد آزمایش یک نوآرایی

سیگماتروپی [۱،۳] Suprafacial چهار الکترونی صورت می‌گیرد.

بخش اول

کلیات

۱-۱ مقدمه

در ادامه کارهای تحقیقاتی قبل در زمینه ترکیبات ۴،۴-دی آریل- و ۴-آریل-۴-آلکیل-۶،۲-دی آریل- $4H$ -تیوپیران‌ها در این پایان‌نامه در نظر است برای اولین بار مشتقی از ۴،۴-دی آلکیل- $4H$ -تیوپیران سنتز شود و واکنش فتوشیمیایی آن بررسی و با $4H$ -تیوپیران‌های قبلی که حاوی یک یا دو گروه آریل در موضع-۴ حلقه تیوپیران هستند، مقایسه گردد.

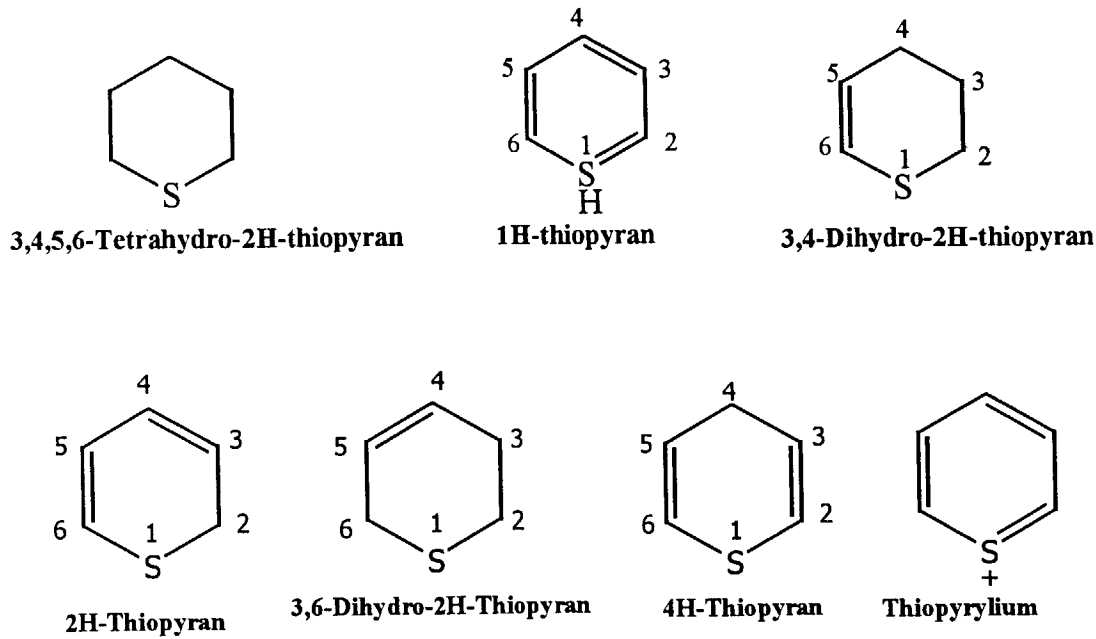
با توجه به اطلاعات و دانسته‌های موجود در فتوایزومریزاسیون تری- یا تتراآریل- $4H$ -تیوپیران‌ها و این واقعیت که با حضور گروه آریل در موضع-۴ حلقه $4H$ -تیوپیران، فتوایزومریزاسیون از مسیر دای‌پای متان فنیل- وینیل صورت می‌گیرد، با استخلاف دو گروه آلکیل در موضع-۴ حلقه $4H$ -تیوپیران مسیر فنیل- وینیل از بین می‌رود و در صورت انجام، واکنش فتوشیمیایی باید از مسیر دیگری انجام شود. در این کار سنتز ۴-t-بوتیل-۴-متیل-۶،۲-دی فنیل- $4H$ -تیوپیران و مطالعه واکنش فتوشیمیایی آن مورد توجه قرار گرفته است.

مطالب این پایان‌نامه به سه بخش کلی تقسیم شده است. در بخش اول کلیاتی در زمینه شیمی تیوپیران‌ها و ترکیبات وابسته به آنها، در بخش دوم تجربه‌ها و در بخش سوم بحث و نتیجه‌گیری آمده است.

۲-۱ نامگذاری

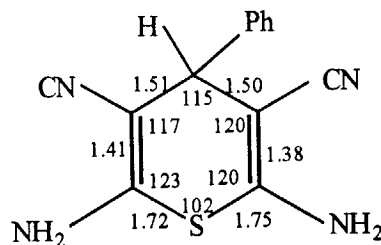
اصطلاح ساختار تیوپیران برای حلقه‌های شش عضوی شامل یک اتم گوگرد، دو پیوند دوگانه و یک مرکز کربن چهار وجهی به کار می‌رود. تیوپیران‌ها بر حسب موقعیت اتم کربن اشباع شده به ایزومرهای $2H$ - و $4H$ -تیوپیران تقسیم‌بندی می‌شوند. نام سیستماتیک حلقه شش عضوی حاوی یک اتم گوگرد Thiin است، اما هنوز هم در چکیده‌های شیمی نام Thiopyran که در مقالات اولیه به کار رفته بود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. تقریباً تمام تیوپیران‌های شناخته شده، از طریق سنتزی در اختیار قرار دارند. نام و شماره‌گذاری تیوپیران‌های یک حلقه‌ای به

صورت زیر است:



۳-۱ ساختار بلوری

۶،۲-دی آمینو-۵،۳-دی سیانو-۴-فنیل -۴H-تیوپیران ساختار مولکولی با کنفورماسیون قایقی در حلقه هتروسیکل را نشان می دهد. بی تقارنی در ساختار فشرده بلوری (Crystal Packing) این ترکیب به پیوندهای هیدروژنی نسبت داده شده است. سلول واحد شامل دو کنفورمر می باشد که در زاویه های پیچشی (Torsional Angles) حول گروه های فنیل موقعیت -۴ متفاوت می باشند.^۲



اتصال حلقه سیکلو هگزان به ۴H-تیوپیران، باعث مسطح شدن حلقه هترو و کنفورماسیون نیمه