

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (آلی)

عنوان

سنتز N -سولفونیل استامیدین‌ها و پیریدین‌های استخلاف‌دار از حدواسط N -سولفونو

کیتین ایمین

نگارش

اعظم شیخی

استاد راهنما

دکتر عیسی یاوری

تیر ۱۳۹۳



بسم تعالی

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم اعظم شیخی رشته شیمی آلی تحت عنوان " سنتز N-سولفونیل استامیدین ها و پیریدین های استخلاف دار از سولفونو کیتین ایمین ها" را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آن را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد و برگزاری جلسه دفاعیه در تاریخ ۱۳۹۳/۴/۴ مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱ - استاد راهنما	دکتر عیسی باوری	استاد	
۲ - استاد ناظر داخلی	دکتر اکبر حیدری	استاد	
۳ - استاد ناظر داخلی	دکتر محمدزمان کسائی	دانشیار	
۴ - استاد ناظر خارجی	دکتر حسین رضا دارابی	استاد	
۵ - نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر اکبر حیدری	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجو، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوان پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (آثاری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آیین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

حاجت‌آباد اعظم شیخی دانشجوی رشته شیمی الی ورودی سال تحصیلی ۱۳۹۱ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده علوم پایه متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آیین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه و کالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم*

امضاء اعظم شیخی

تاریخ: ۹۳/۰۴/۰۴



آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

مقاله‌ها پس از اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت‌های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل توجه می‌نمایند:

ماده ۳: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهید.

ماده ۴: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی آلی است که در سال ۱۳۹۳ در دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر عیسی باوری، مشاوره سرکار خاتم/جناب آقای دکتر... و مشاوره سرکار خاتم/جناب آقای دکتر... از آن دفاع شده است.»

ماده ۵: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۶: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۷: دانشجوی تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه متکبر در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۸: اینجانب اعظم شیخی دانشجوی رشته شیمی آلی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: اعظم شیخی

تاریخ و امضا: ۹۳/۰۴/۰۴

تقدیم به پدرم،

اول استادم، که همواره چتر محبتش بر سرم است؛

بزرگواری که الفبای زندگی را از او آموختم.

مادرم،

بلندتکیه گاهم، که دامن پر مهرش یگانه پناهم است؛

مهربانی که عشق ورزیدن را از او آموختم.

و تقدیم به:

دو برادر عزیزم بهزاد و سجاد که همیشه در کنارم بودند.

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش یکتای بی‌همتایی را که نامش آرامش بخش دل و یادش صفا بخش روح است.

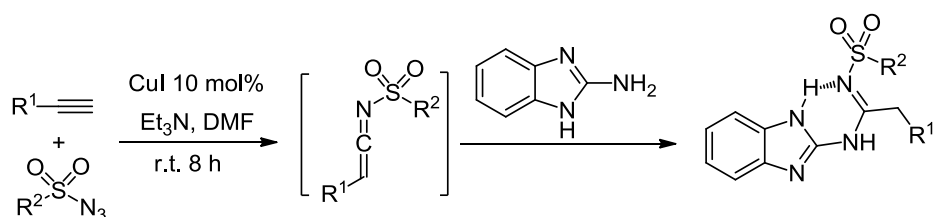
برخورد لازم می‌دانم تا به رسم ادب و حق شناسی کمال ائمه‌ان و نهایت ارادت قلبی ام را نسبت به استاد بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر عیسی یاوری ابراز نمایم که راهنمایی‌های ارزنده و حکیمانانه ایشان همواره راه‌گشای و نقطه امیدری بود در سخطات دشوار تلاشم.

از اساتید محترم آقایان دکتر اکبر حیدری، دکتر محمد زمان کسایی و دکتر حسین رضا دارابی که زحمت مطالعه و داورسی رساله حاضر را متقبل شدند، نهایت سپاس و تشکر را دارم.

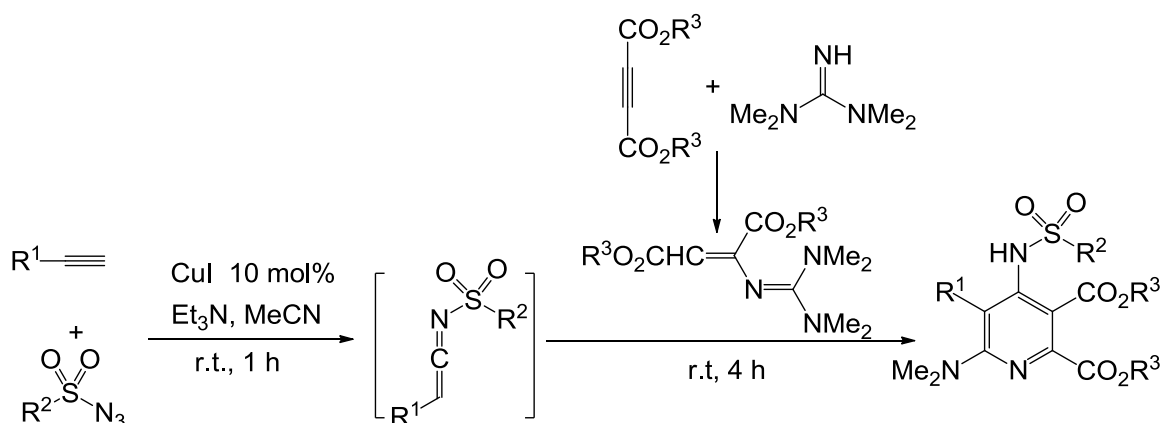
چکیده

در این پایان نامه، سنتز چند جزئی برخی سیستم‌های هتروسیکلی جدید با استفاده از حدواسط کیتین ایمین، تهیه شده از حلقه‌زایی آزید و آلکین کاتالیست شده با مس، تحت شرایط ملایم، گزارش شده است.

واکنش سه جزئی آلکین‌های انتهایی، سولفونیل آزیدها و ۲-آمینوبنزامیدازول در مجاورت مس (I) دیده برای تشکیل مشتقات *N*-سولفونیل استامیدین با بازده بالا انجام شده است.



همچنین، با استفاده از واکنش چهار جزئی سولفونیل آزیدها، ۳،۳،۱،۱-تترا متیل گوانیدین، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات‌ها و آلکین‌های انتهایی در مجاورت مس (I) دیده، مشتق‌های پیریدین پراستخلاف با بازده بالا تهیه شده است.



کلید واژه‌ها: آلکین انتهایی، سولفونیل آزید، ۲-آمینوبنزامیدازول، *N*-سولفونیل استامیدین، ترا

متیل گوانیدین، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات، کاتالیست مس، پیریدین‌های پراستخلاف

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه‌ای بر شیمی سولفونو کیتین ایمین‌ها

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ برخی از روش‌های سنتز کیتین ایمین‌ها ۳
- ۱-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش جفت شدن ۳
- ۲-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش‌های چند جزئی بر اساس ایزوسیانید ۳
- ۳-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش‌های حذفی ۵
- ۴-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش‌های نوآرایی ۶
- ۵-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با حلقه‌زایی آزید-آلکین کاتالیست شده با مس (I) ۶
- ۳-۱ واکنش‌های N -سولفونیل کیتین ایمین‌ها ۸
- ۱-۳-۱ واکنش‌های سولفونو کیتین ایمین‌ها با هسته دوست‌ها ۸
- ۲-۳-۱ واکنش‌های الکتروسیکلی سولفونو کیتین ایمین‌ها ۱۰
- ۳-۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی سولفونو کیتین ایمین‌ها ۱۱
- ۱-۳-۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی [۲+۲] سولفونو کیتین ایمین-ایمین ۱۱
- ۲-۳-۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی [۴+۲] سولفونو کیتین ایمین ۱۳
- ۳-۳-۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی [۲+۲] سولفونو کیتین ایمین-کتون ۱۳

۱-۳-۳-۴ واکنش‌های حلقه‌زایی [۲+۳] سولفونو کیتین ایمین-۱،۳-دی پلار ۱۵

۱-۳-۴ نوآرایی سیگماتروپی *N*-سولفونو کیتین ایمین‌ها ۱۵

فصل دوم : سنتز مشتق‌های جدید *N*-سولفونیل استامیدین‌ها

۲-۱ مقدمه ۱۸

۲-۲ مهمترین روش‌های سنتز آمیدین‌ها ۲۱

۲-۳ روش سنتزی جدید *N*-سولفونیل استامیدین‌ها ۲۸

۲-۳-۱ بحث و نتیجه‌گیری ۳۱

۲-۳-۲ مکانیسم پیشنهادی ۳۱

۲-۳-۳ بخش تجربی ۳۲

۲-۳-۳-۱ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی ۳۲

۲-۳-۳-۲ روش آزمایش ۳۲

۲-۳-۴ داده‌های طیفی مشتق‌های ۲۳a-h ۳۳

فصل سوم : سنتز پیریدین‌های پر استخلاف

۳-۱ مقدمه ۴۶

۳-۲ برخی از روش‌های کلاسیک سنتز پیریدین ۴۷

۳-۲-۱ سنتز پیریدین با روش هانش ۴۷

۳-۲-۲ سنتز پیریدین با روش چی‌چی‌بابین ۴۸

- ۳-۲-۳ سنتز پیریدین با واکنش ایزومری شدن حلقوی ۴۸
- ۴-۲-۳ سنتز پیریدین با واکنش‌های حلقه‌زایی ۴۹
- ۱-۴-۲-۳ سنتز پیریدین با حلقه‌زایی [۴+۲] ۴۹
- ۲-۴-۲-۳ سنتز پیریدین با حلقه‌زایی [۳+۳] ۵۱
- ۳-۴-۲-۳ سنتز پیریدین با حلقه‌زایی [۲+۲+۲] ۵۲
- ۵-۲-۳ روش‌های دیگر سنتز پیریدین ۵۲
- ۳-۳ روش جدید سنتز پیریدین‌های پر استخلاف ۵۵
- ۱-۳-۳ بحث و نتیجه‌گیری ۵۸
- ۲-۳-۳ مکانیسم پیشنهادی ۵۹
- ۴-۳-۳ بخش تجربی ۶۰
- ۱-۳-۳-۳ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی ۶۰
- ۲-۳-۳-۳ روش آزمایش ۶۰
- ۴-۳-۳ داده‌های طیفی مشتق‌های z-۳۶a ۶۱
- منابع ۷۳

فهرست

صفحه	عنوان
۳۹.....	شکل (۱-۲) طیف IR ترکیب ۲۳a
۴۰.....	شکل (۲-۲) طیف ^1H NMR ترکیب ۲۳a
۴۱.....	شکل (۳-۲) طیف باز شده ^1H NMR ترکیب ۲۳a
۴۲.....	شکل (۴-۲) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۲۳a
۴۳.....	شکل (۵-۲) طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب ۲۳a
۴۴.....	شکل (۶-۲) طیف جرمی ترکیب ۲۳a
۶۸.....	شکل (۱-۳) طیف IR ترکیب ۳۶a
۶۹.....	شکل (۲-۳) طیف ^1H NMR ترکیب ۳۶a
۷۰.....	شکل (۳-۳) طیف باز شده ^1H NMR ترکیب ۳۶a
۷۱.....	شکل (۴-۳) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۳۶a
۷۲.....	شکل (۵-۳) طیف جرمی ترکیب ۳۶a

فصل اول

مقدمه‌ای بر شیمی سولفونوکیتین ایمین‌ها

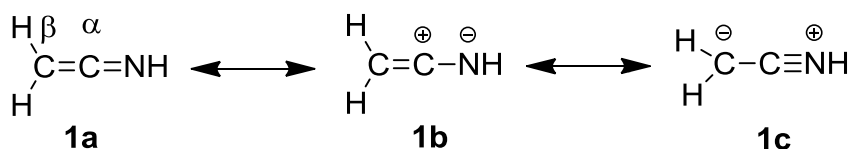
۱-۱ مقدمه

کیتین ایمین نخستین بار در سال ۱۹۲۱ توسط اشتادینگر^۱ و هاووزر^۲ سنتز شد [۱] و در سال ۱۹۷۱ توسط کرو^۳ به صورت گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفت [۲]. کیتین ایمین‌ها به عنوان گونه‌های فعال و حدواسط‌های مفید در شیمی آلی و شیمی هتروسیکل کاربرد دارند. اوایل، قابلیت استفاده از کیتین ایمین‌ها نسبتاً محدود بود. اما، در دو دهه‌ی گذشته، این دسته از ترکیبات به دلیل سهولت سنتز، واکنش پذیری بالا و... در سنتز ترکیبات جدید به ویژه هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار، مورد توجه قرار گرفتند. کیتین ایمین دارای ساختار هتروآلنی با دو پیوند دوگانه عمود بر هم است، این ترکیب با آلن‌ها و کیتین‌ها ایزوالکترون بوده و از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از کیتین‌ها است. این ترکیب سه ساختار رزونانسی دارد (شمای ۱-۱). فرم‌های **1a** و **1c** ساختارهای مهم‌تری هستند [۳،۴].

¹ Staudinger

^۲ Hauser

^۳ Krow



شمای (۱-۱): ساختارهای رزونانسی کیتین ایمین

با توجه به ساختارهای رزونانسی، کربن α با هیبرید sp ، با بار جزئی مثبت می‌تواند با هسته دو ست‌ها وارد واکنش شود. کربن β و نیتروژن به دلیل چگالی الکترونی با بار جزئی منفی می‌توانند مورد حمله الکترون دو ست‌ها قرار گیرند. این حدواسط به طور عمده در واکنش‌های افزایش هسته دو ستی به اتم کربن مرکزی شرکت می‌کند اما علاوه بر این در واکنش‌های پری‌سیکلی مانند واکنش‌های الکتروسیکلی، حلقه‌زایی و نوآرایی‌های سیگماتروپی نیز شرکت می‌کند [۵-۹].

۲-۱ برخی از روش‌های سنتز کیتین ایمین‌ها

روش‌های متنوعی برای سنتز کیتین ایمین‌ها در منابع علمی گزارش شده است. در ادامه روش‌های کلاسیک سنتز کیتین ایمین‌ها به اختصار آورده شده است.

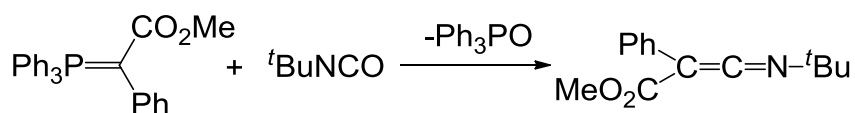
۱-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش جفت شدن

واکنش ویتیگ^۱ یکی از پر کاربردترین واکنش‌ها برای تهیه پیوندهای $C=C$ و $C=N$ در کیتین ایمین‌ها می‌باشد. اولین روش برای سنتز کیتین ایمین توسط اشتادینگر^۲ و هاوزر^۳ از واکنش ایلیدهای فسفر با ایزوسیانات در سال ۱۹۲۱ گزارش شد (شمای ۲-۱) [۱].

^۱ Wittig

^۲ Staudinger, H.

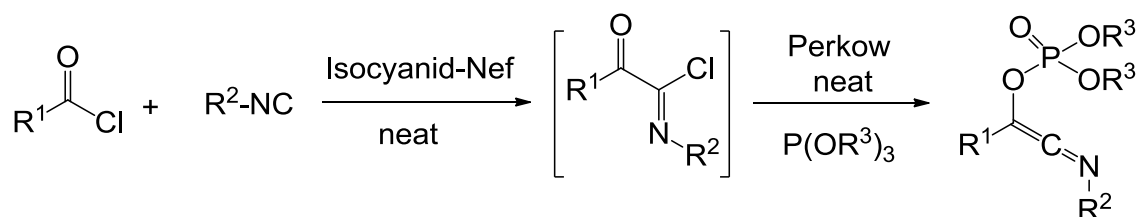
^۳ Hauser, E.



شمای (۲-۱): سنتز کیتین ایمین توسط اشتادینگر و هاووزر

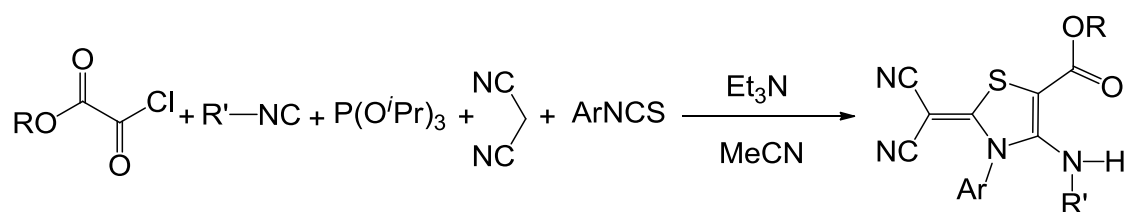
۲-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش‌های چند جزئی بر اساس ایزوسیانیید

افزایش ایزوسیانیید به آسیل کلرید (نف- ایزوسیانیید) منجر به تولید ایمیدوئیل کلرید می‌شود که در واکنش با تری آلکیل فسفیت‌ها، کیتین ایمین از طریق واکنش پرکو سنتز می‌شود. تمام مراحل واکنش بدون حلال و در دمای محیط انجام شده است (شمای ۳-۱) [۱۰].



شمای (۳-۱): سنتز کیتین ایمین با حدواسط نف-ایزوسیانیید

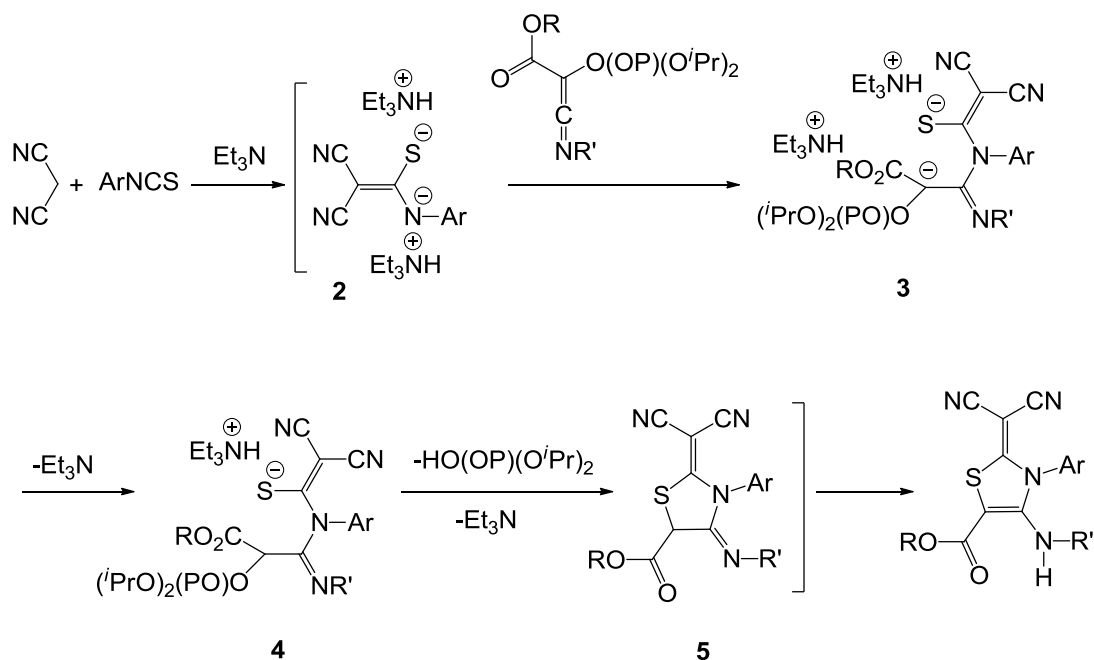
از واکنش آلکیل کلروگلی اکسالات، ایزونیتریل، تری ایزوپروپیل فسفیت، مالونیتریل و آریل ایزو تیو سیانات در مجاورت باز مشتقات دی هیدروتیازول‌های پراستخلاف سنتز می‌شود (شمای ۴-۱) [۱۱].



شمای (۴-۱): سنتز مشتقات دی هیدروتیازول

مکانیسم این واکنش طبق (شمای ۵-۱) پیش می‌رود. واکنش ایزوسیانیید و آسیل کلرید (واکنش نف- ایزوسیانیید)، منجر به تولید ایمیدوئیل کلرید شده سپس با تری ایزوپروپیل فسفیت حدواسط کیتین ایمین را تحت شرایط پرکو تولید می‌کند. و از واکنش مالونیتریل با آریل ایزو تیو سیانات در مجاورت باز حدواسط ۲ تولید می‌شود، که از واکنش با کیتین ایمین حدواسط ۳ تولید می‌شود، با انتقال

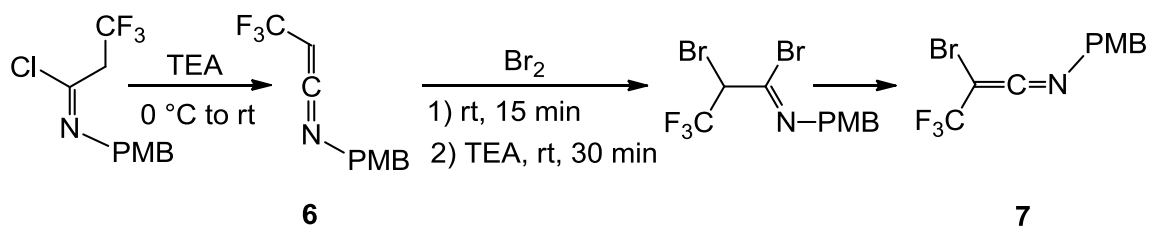
پروتون حدواسط ۴ را تولید کرده و در نهایت با از دست دادن فسفیت، حلقه‌زایی درون مولکولی و توتومری، دی‌هیدروتیازول‌های پراستخلاف سنتز می‌شود.



شماي (۵-۱): مکانیسم سنتز مشتقات دی‌هیدروتیازول

۳-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش‌های حذفی

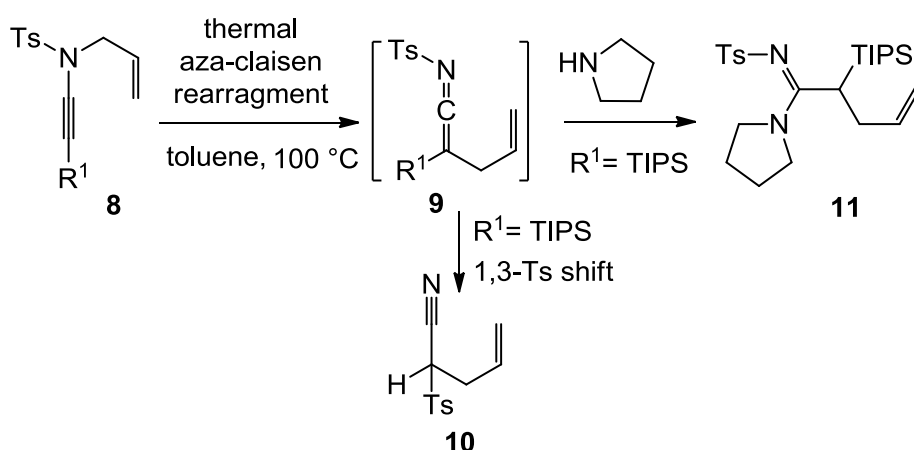
در مجاورت یک باز مناسب، حذف از تری‌فلوئورو پروپیو ایمیدوئیل کلرید، تری‌فلوئورو کیتین ایمین ۶ را با بازده ۹۱٪ حاصل می‌کند. از واکنش کیتین ۶ با برم به عنوان الکترون دوست و در ادامه با حذف هیدروژن برمید، کیتین ایمین پایدار ۷ تهیه می‌شود (شماي ۶-۱) [۱۲].



شماي (۶-۱): سنتز کیتین ایمین دارای هترو اتم بر روی کربن انتهایی

۴-۲-۱ سنتز کیتین ایمین با واکنش‌های نوآرایی

N-سولفونیل-*N*-آلیل-ینامید **۸** با نوآرایی گرمایی آزا-کلایزن^۱ کیتین ایمین **۹** را به دست می‌دهد، سپس گروه پارا-تولوئن سولفونیل از اتم نیتروژن به اتم کربن مهاجرت می‌کند و نیتریل **۱۰** را تولید می‌دهد، و یا با آمین واکنش داده و آمیدین **۱۱** را حاصل می‌کند (شمای ۷-۱) [۱۳].



شمای (۷-۱): سنتز کیتین ایمین با نوآرایی آزا-کلایزن *N*-سولفونیل-*N*-آلیل-ینامید

۵-۲-۱ سنتز کیتین ایمین‌ها با حلقه‌زایی آزید-آلکین کاتالست شده با مس (I)

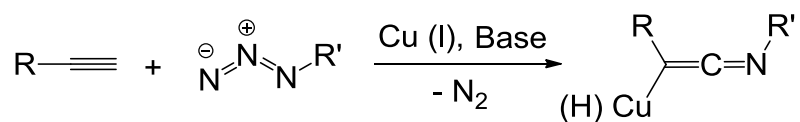
در سال ۲۰۰۵، چنگ^۲ و همکاران تولید کیتین ایمین با کارایی بالا را از حلقه‌زایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس^۳ (CuAAC) را گزارش کردند (شمای ۸-۱). هیچ واکنشی بدون استفاده از باز مشاهده نشده است. در این واکنش معمولاً از یک نوع آمین نوع سوم که خاصیت نوکلئوفیلی کمتری داشته باشد به عنوان باز استفاده می‌شود و تری اتیل آمین در مقایسه با دیگر بازهای آلی واکنش را با بازده

^۱ Aza-Claisen

^۲ Chang

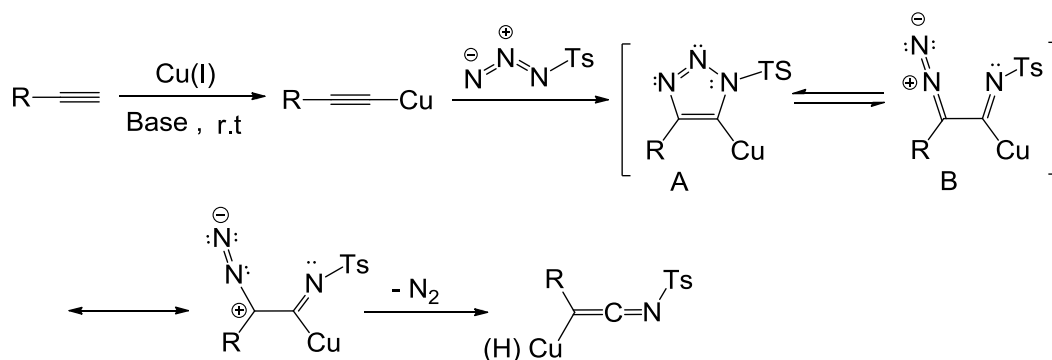
^۳ Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition

بالا تری پیش می برد (شمای ۸-۱) [۱۴].



شمای (۸-۱): سنتز حدواسط کیتین ایمین با روش CuAAC

همان طور که در (شمای ۹-۱) نشان داده شده، ابتدا از واکنش حلقه زایی [۳+۲] بین آلکین انتهایی و سولفونیل آزید، کمپلکس تری آزونیل مس A ایجاد شده و سپس با باز شدن حلقه، α -دiazوایمینوکوپرات B تشکیل می شود. گونه ی B با از دست دادن یک مولکول نیتروژن تحت نوآرایی هترو-ولف^۱ به N -سولفونیل کیتین ایمین^۲ تبدیل می شود که این حدواسط می تواند مورد حمله هسته دو ست های مختلف قرار گیرد [۶]. به طور کلی این روش نه تنها با سولفونیل آزیدها بلکه با فسفریل آزیدها نیز سازگار است [۱۵].



شمای (۹-۱): مکانیسم تشکیل حدواسط سولفونو کیتین ایمین

حدواسط تهیه شده با این روش، به دلیل سهولت تشکیل، شیمی متنوع و واکنش پذیری مناسب، توجه بسیاری از شیمیدانان را به خود جلب کرده است. به همین دلیل مناسب ترین روش برای تهیه این حدواسط، واکنش های کاتالیز شده با مس (I)، بویژه واکنش های حلقه زایی آزید و آلکین کاتالیز

^۱ Hetero-Wolff

^۲ N-Sulfonyl-Ketanimine

شده با مس می باشد. این روش مناسب برای انجام واکنش های چند جزئی است [۱۶].

در این فصل، به بررسی برخی از مهمترین واکنش های انجام شده با حدواسط سولفونو کیتین ایمید تهیه شده از واکنش های حلقه زایی آزید و آلکین کاتالیز شده با مس (I) می پردازیم.

۳-۱ واکنش های N -سولفونیل کیتین ایمین ها

کیتین ایمین تولید شده، به صورت در جا، از استیلید مس و آلکیل یا آریل سولفونیل آزیدها و به دام انداختن آن با هسته دوست های مختلف، واکنش های چند جزئی متنوعی را در این حوزه به خود اختصاص داده است [۱۷]. در ادامه به طور مختصر به شرح این واکنش ها می پردازیم.

۱-۳-۱ واکنش های N -سولفونیل کیتین ایمین با هسته دوست ها

یکی از مهم ترین واکنش های سولفونو کیتین ایمین ها شامل حمله هسته دوست به مرکز الکترون دوست کیتین ایمین ها می باشد. از واکنش این حدواسط با هسته دوست ها و الکترون دوست های مختلف ساختارهای گوناگونی ساخته می شود، به عنوان مثال کیتین ایمین ها در اثر افزایش آمین، الکل و آب به ترتیب به آمیدین، ایمیدات و آمید تبدیل می شوند.

از واکنش ۲- (۲-تینیل فنیل) آزیریدین ۱۲ و آزید کاتالیست شده با مس، مشتقات بنزآزپین ۱۵ سنتز می شود (شماي ۱-۱۰). ابتدا حدواسط کیتین ایمین ۱۳ تشکیل شده سپس حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی انجام شده و ترکیب ۱۴ را تولید کرده که در نهایت با یک نوآرایی بنزآزپین ۱۵ سنتز می شود [۱۸].