

بسمه تعالی



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش آلی

عنوان:

بررسی واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در حضور ترکیبات حاوی پروتون اسیدی

اساتید راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصود لو

دکتر نورالله حاضری

استاد مشاور:

دکتر رضا حیدری

تحقیق و نگارش:

میثم رشید

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

دی ماه ۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **بررسی واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در حضور ترکیبات حاوی پروتون اسیدی** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو میثم رشید تحت راهنمایی اساتید پایان نامه دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نورالله حاضری تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

این پایان نامه واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما: دکتر ملک طاهر مقصودلو		
استاد راهنما: دکتر نوراله حاضری		
استاد مشاور: دکتر رضا حیدری		
داور ۱: دکتر حمید رضا شاطریان		
داور ۲: دکتر مصطفی حبیبی		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حمیده سراوانی		



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب میثم رشید تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: میثم رشید

امضاء

تقدیم به:

پدر و مادرم

خواهران و برادرم

و آنان که دوستشان دارم

سپاسگزاری

سپاس خدای را عز و جل

اکنون که به لطف خداوند مهربان این پایان نامه به سرانجام رسیده است جا دارد از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نورالله حاضری که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم. از استاد گرامی جناب آقای دکتر رضا حیدری به عنوان استاد مشاور این پایان نامه سپاسگزارم و همچنین بر خود لازم می دانم که از اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر شاطریان و دکتر حبیبی خراسانی به خاطر داوری و ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده تحصیلات تکمیلی دکتر حمیده سراوانی سپاسگزارم.

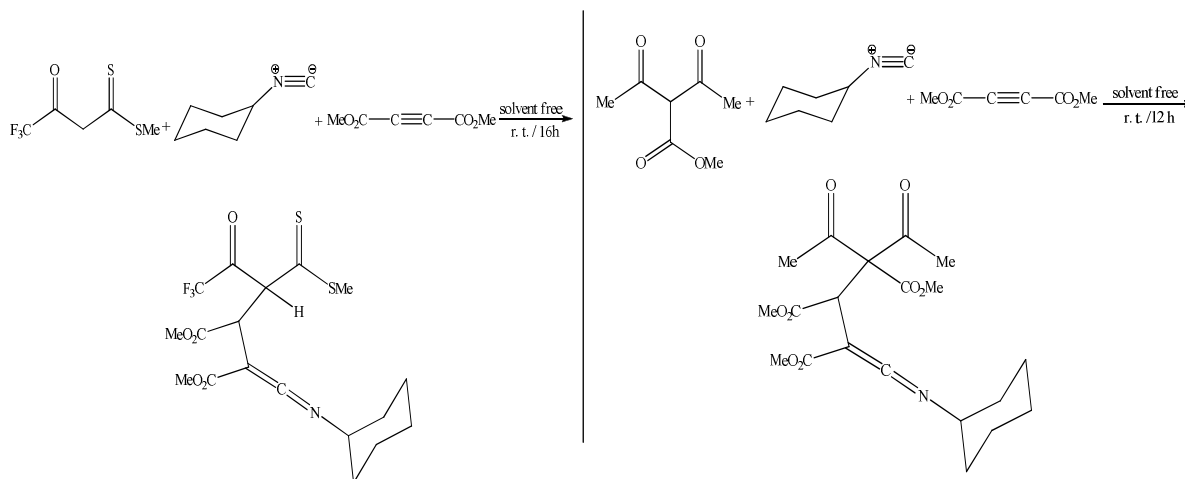
در این قسمت فرصت را مغتنم شمرده از پدر و مادرم و همچنین خواهران و برادرم به خاطر حمایت ها و مهربانی هایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیر و تشکر ویژه دارم از همکار بسیار عزیزم خانم " **زهرة شایان** " که در تمام مراحل آماده سازی این پایان نامه نهایت مساعدت را داشتند •
در آخر از تمامی دوستان و همکاران خوبم کمال تشکر را دارم.

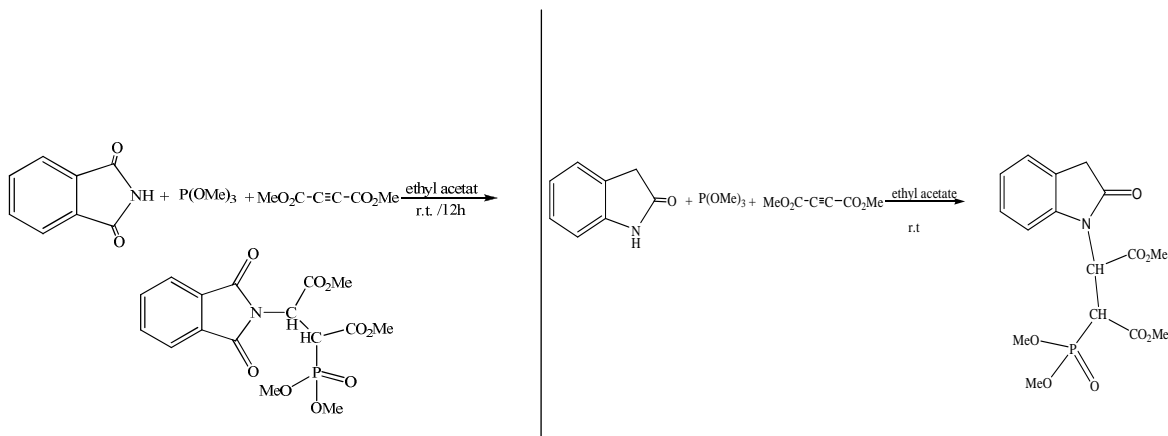
دی ماه ۱۳۸۹

چکیده:

(۱) واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی فعال در مجاورت ترکیبات ۴،۴-تری فلئورو-۳-اکسو بوتان دی تیوات و یا متیل-۲-استیل-۳-اکسو بوتانوات به عنوان CH اسید در شرایط بدون حلال و بدون حضور کاتالیزور منجر به تولید کتین ایمین می شود. محصول از طریق طیف های IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), Mass شناسایی شده اند.



(۲) تهیه استر فسفونات از واکنش تری متیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور فتالیمید و یا ایندولین-۲-اون ارائه شده است. محصول از طریق طیف های IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), Mass شناسایی شده اند.



کلمات کلیدی: استرهای استیلنی، ایزوسیانید، شرایط بدون حلال، تری متیل فسفیت، استر فسفونات

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: شیمی ایزوسیانیدها
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- تاریخچه
۴	۳-۱- ساختار و خواص شیمیایی ایزوسیانیدها
۶	۱-۳-۱- طیف $^1\text{H NMR}$
۶	۲-۳-۱- طیف IR
۶	۳-۳-۱- طیف UV
۷	۴-۱- واکنش‌های ایزوسیانیدها
۷	۱-۴-۱- واکنش ایزوسیانیدها با هسته دوست‌ها
۷	۱-۱-۴-۱- افزایش آمین‌ها به ایزوسیانیدها در محیط اسیدی
۸	۲-۱-۴-۱- هیدرولیز اسیدی ایزوسیانیدها
۸	۳-۱-۴-۱- واکنش ایزوسیانیدها با واکنشگرهای آلی فلزی
۹	۲-۴-۱- واکنش ایزوسیانیدها با الکترون دوست‌ها
۱۰	۳-۴-۱- واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی
۱۳	۴-۴-۱- واکنش‌های تراکمی چند جزئی
۱۳	۱-۴-۴-۱- واکنش پاسرینی ($\text{P-}^3\text{CR}$)
۱۴	۲-۴-۴-۱- واکنش اوگی ($^1\text{C}^1\text{C}$)
۱۶	۳-۴-۴-۱- واکنش‌های چند جزئی ایزوسیانیدها با ترکیبات استیلنی کم الکترون
۲۴	فصل دوم: بررسی برخی از واکنش‌های فسفیت‌ها
۲۵	مقدمه
۲۵	۱-۲- فسفیت‌ها
۲۵	۲-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی تری متیل فسفیت
۲۶	۳-۲- سنتز فسفیت‌ها
۲۶	۱-۳-۲- الکل‌های تری هالیدهای فسفر
۲۶	۴-۲- کاربرد فسفیت‌ها
۲۷	۵-۲- فسفونات‌ها
۲۸	۶-۲- بررسی برخی از واکنش‌های فسفیت‌ها
۲۸	۱-۶-۲- بررسی برخی از واکنش‌های آلکیل و آریل فسفیت‌ها
۲۹	۲-۶-۲- سنتز استرهای فسفونات پیرول با استفاده از مشتقات استرهای استیلنی

- ۳۰ ۳-۶-۲ سنتز استرهای فسفونات با استفاده از تری متیل فسفیت
- ۳۰ ۴-۶-۲ N-آلکیلاسیون آمینو ۹،۱۰-آنتراکینون‌ها با تری آلکیل فسفیت
- ۳۰ ۵-۶-۲ سنتز ایلید و استرهای فسفونات با استفاده از تری‌فنیل فسفیت در حضور NH
- ۳۱ اسیدهای هتروسیکل
- ۳۱ ۶-۶-۲ سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از سمی‌کاربازون‌های آلدهیدی
- ۳۲ ۷-۶-۲ سنتز استرهای فسفونات ایندول، پیروول و بنزوتری‌آزول
- ۳۴ ۸-۶-۲ سنتز آلفا آمینو فسفونات‌ها با استفاده از امواج ماکروویو
- ۳۴ ۹-۶-۲ سنتز آلفا هیدروکسی و آلفا آمینو فسفونات با استفاده از کاتالیست اکسالیک اسید
- ۳۶ ۱۰-۶-۲ سنتز فضاویژه استرهای فسفونات پیرازول و ایندازول
- ۳۷ **فصل سوم: بخش تجربی**
- ۳۸ مقدمه
- ۳۹ ۱-۳ نحوه اجرای واکنش‌های انجام شده در این کار تحقیقاتی
- ۳۹ ۲-۳ شناسایی محصولات
- ۳۹ ۳-۳ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده
- ۳۹ ۴-۳ انتخاب حلال
- ۴۰ ۵-۳ سنتز کیتین ایمین از واکنش متیل-۲-استیل-۳-اکسو بوتانوات و سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در حضور دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در شرایط بدون حلال
- ۴۰ روش کار
- ۴۱ ۶-۳ سنتز کیتین ایمین از واکنش ۴،۴،۴-تری‌فلوئورو-۳-اکسوبوتان دی تیوات و سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در حضور دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در شرایط بدون حلال
- ۴۱ روش کار
- ۴۲ ۷-۳ سنتز N-سیکلو هگزیل-۲،۵-دی فنیل-۳،۱-دی اکسو-۴-آمین از واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و بنزآلدهید در شرایط بدون حلال
- ۴۲ روش کار
- ۴۳ ۸-۳ سنتز استر فسفونات از واکنش فتالیمید و تری متیل فسفیت در حضور دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD)
- ۴۳ روش کار
- ۴۴ ۹-۳ سنتز استر فسفونات از واکنش ایندولین-۲-ان و تری متیل فسفیت در حضور دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD)
- ۴۴ روش کار
- ۴۵ **فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری**
- ۴۶ ۱-۴ سنتز کیتین ایمین از واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور متیل-۲-استیل-۳-اکسوبوتانوات
- ۴۸ ۲-۴ توسعه واکنش به منظور بدست آوردن سایر محصولات
- ۴۹ ۳-۴ سنتز کیتین ایمین از واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۴،۴،۴-تری‌فلوئورو-۳-اکسو تیو بوتیرات
- ۵۰ ۴-۴ سنتز N-هگزیل-۵،۲-دی فنیل-۱،۳-دی اکسو-۴-آمین از واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و بنزآلدهید
- ۵۲ ۱-۵-۴ مطالعه واکنش تشکیل استرهای فسفونات

۵۲	انتخاب حلال مناسب ۲-۵-۴
۵۳	مکانیسم کلی واکنش تشکیل استرهای فسفونات ۳-۵-۴
۵۳	سنتر استر فسفونات از واکنش بین ایزوایندول-۱-۳-دی اون و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و تری متیل فسفیت ۴-۵-۴
۵۴	سنتر استر فسفونات از واکنش دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و تری متیل فسفیت در حضور ایندولین-۲-اون ۵-۵-۴
۵۶	تری متیل فسفیت در حضور ایندولین-۲-اون ۱-۶-۴ تری متیل-۴-استیل-۱-(سیکلو هگزیل ایمینو)-۵-اکسوهگز-۱-ان- ۳،۴،۲-تری کربوکسیلات
۵۷	دی متیل-۲-۶-۴ (سیکلو هگزیل ایمینو) متیلن-۳-(۴،۴،۴-تری فلئورو-۱- (متیل تیو)-۳-اکسو-۱-تیواکسوبوتان-۲-ایل سوکسینات ۲-۶-۴
۵۸	N-۳-۶-۴-سیکلو هگزیل-۲،۵-دی فنیل-۳،۱-دی اکسول-۴-آمین ۳-۶-۴
۵۹	۴-۶-۴-دی متیل-۲-(دی متوکسی فسفوریل)-۳-(۱،۳-دی اکسو ایزوایندولین-۲- ایل) سوکسینات ۴-۶-۴
۶۰	۵-۶-۴-دی متیل-۲-(دی متوکسی فسفوریل)-۳-(۲-اکسواپندولین-۱-ایل) سوکسینات ۴-۶-۴
۶۱	ضمیمه
۱۰۲	مراجع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳	جدول ۱-۱) اولین ایزوسیانید های تهیه شده و روش تهیه آنها
۵	جدول ۲-۱) مختصات مولکولی CH_2CN و CH_2NC بر اساس مطالعات میکروویو
۶	جدول ۳-۱) مقایسه ثابت نیرو CH_2CN با CH_2NC

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۴	شکل (۱-۱) دو ساختار پیشنهادی گاتیر
۴	شکل (۲-۱) نمایش اوربیتالی پیوند بین نیتروژن-کربن
۵	شکل (۳-۱) مقایسه اوربیتال های جبهه ای ایزوسیانیدها با نیتریل ها
۷	شکل (۴-۱) افزایش هسته دوست و الکترون دوست بر روی کربن ایزوسیانید
۸	شکل (۵-۱) مکانیسم افزایش آمین ها به گروه ایزوسیانو نیز در محیط اسیدی
۸	شکل (۶-۱) هیدرولیز اسیدی ایزوسیانیدها
۸	شکل (۷-۱) واکنش ایزوسیانیدهای دارای هیدروژن α با واکنشگرهای آلی فلزی
۹	شکل (۸-۱) واکنش ایزوسیانیدهای فاقد هیدروژن α با واکنشگرهای آلی فلزی
۹	شکل (۹-۱) واکنش ایزوسیانیدها با هالوژن ها
۹	شکل (۱۰-۱) واکنش ایزوسیانیدها با هالیدهای هیدروژن
۱۰	شکل (۱۱-۱) واکنش ایزوسیانیدها با کربوکسیلیک اسیدها
۱۰	شکل (۱۲-۱) واکنش ایزوسیانیدها با اسیدکلریدها
۱۰	شکل (۱۳-۱) نمونه ای از واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی
۱۱	شکل (۱۴-۱) نمونه ای از واکنش فنیل ایزوسیانید با استر استیلنی
۱۱	شکل (۱۵-۱) واکنش ایزوسیانیدها با متیل پروپیلات در مجاورت متانول
۱۲	شکل (۱۶-۱) واکنش ایزوسیانیدها با DMAD در مجاورت الکل ها
۱۲	شکل (۱۷-۱) واکنش ایزوسیانیدها با DMAD در مجاورت متانول
۱۳	شکل (۱۸-۱) مکانیسم واکنش پاسرینی
۱۴	شکل (۱۹-۱) استفاده از یک ایزوسیانید صلب در واکنش پاسرینی
۱۴	شکل (۲۰-۱) سنتز اکسازول با استفاده از واکنش پاسرینی
۱۵	شکل (۲۱-۱) واکنش اوگی
۱۶	شکل (۲۲-۱) مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اوگی
۱۷	شکل (۲۳-۱) واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی در حضور C-H اسید
۱۷	شکل (۲۴-۱) واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی در حضور N,N-دی متیل باربیتوریک اسید
۱۷	شکل (۲۵-۱) واکنش ایزوسیانیدها با استر های استیلنی در حضور نیترواستیک اسید آلکیل استر
۱۸	شکل (۲۶-۱) واکنش ۲،۱-دی آسیل هیدرازین ها با ایزوسیانیدها و استرهای استیلنی
۱۸	شکل (۲۷-۱) تهیه مشتقات بنزوکرومن
۱۸	شکل (۲۸-۱) سنتز پیرازول های پراستخلاف

- شکل ۱-۲۹) مکانیسم سنتز پیرازولو[۱,۲-a]پیریدازین
- شکل ۱-۳۰) سنتز مشتقات فورانون در حضور ایزوسیانید
- شکل ۱-۳۱) سنتز مشتقات γ -اسپیرو ایمینو لاکتام
- شکل ۱-۳۲) سنتز سیکلوپنتا دی‌ان‌های پر استخلاف
- شکل ۱-۳۳) واکنش $[1+4]$ cycloaddition ایزوسیانید
- شکل ۱-۳۴) واکنش بین ایزوسیانید و ۵,۵,۵,۱,۱-هگزافلوروپنتان-۲,۴-دی‌ان
- شکل ۱-۳۵) واکنش $[1+4]$ cycloaddition ایزوسیانید با ۳-بنزیلیدین-۲,۴-پنتا دی‌ان
- شکل ۱-۳۶) واکنش بین ایزوسیانیدها و N,N -دی متیل باربیتوریک اسید
- شکل ۱-۳۷) واکنش بین ایزوسیانید و DMAD در مجاورت N,N -دی متیل باربیتوریک اسید
- شکل ۱-۳۸) سنتز یک مرحله‌ای تری آلکیل-۶-ترشیو بوتیل آمینو-۲H-پیران-۲-ان-۳,۴,۵-تری کربوکسیلات
- شکل ۱-۳۹) واکنش بین DMAD و سیکلوهگزیل ایزوسیانید و آلدهیدها
- شکل ۱-۴۰) واکنش بین استرهای استیلنی و ایزوسیانیدها در حضور N,N -دی متیل باربیتوریک اسید
- شکل ۱-۴۱) سنتز دی آلکیل ۲- [۱-پارانیترو فنیل-۲-(آلکیل آمینو)-۲-اکسو اتیل] مالونات
- شکل ۲-۱) ساختار مولکولی تری متیل فسفیت
- شکل ۲-۲) الکل‌های تری هالید های فسفر
- شکل ۲-۳) تهیه الکل با استفاده از فسفیت
- شکل ۲-۴) ساختار فسفات‌ها و فسفونات‌ها
- شکل ۲-۵) سنتز استرهای فسفونات پیرول در حلال دی اتیل اتر
- شکل ۲-۶) سنتز استرهای فسفونات پیرول در محیط آب
- شکل ۲-۷) سنتز استرهای فسفونات تری متیل فسفیت
- شکل ۲-۸) N -آلکیل‌اسیون با استفاده از تر آلکیل فسفیت
- شکل ۲-۹) سنتز ایلید و استرهای فسفونات
- شکل ۲-۱۰) سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از سمی کاربازون‌های آلدهیدی
- شکل ۲-۱۱) سنتز استرهای فسفونات ایندول
- شکل ۲-۱۲) سنتز استرهای فسفونات پیرول
- شکل ۲-۱۳) سنتز استرهای فسفونات بنزوتری آزول
- شکل ۲-۱۴) سنتز آلفا آمینو فسفونات‌ها با استفاده از امواج ماکروویو
- شکل ۲-۱۵) سنتز آلفا هیدروکسی و آلفا آمینو فسفونات‌ها
- شکل ۲-۱۶) سنتز فضاویژه استرهای فسفونات پیرازول و ایندازول
- شکل ۳-۱) واکنش سنتز کیتین ایمین از مشتق DMAD
- شکل ۳-۲) واکنش سنتز کیتین ایمین از مشتق DMAD
- شکل ۳-۳) واکنش سنتز N -سیکلوهگزیل-۵,۵-دی فنیل-۳,۱-دی اکسو-۴-آمین

- شکل ۳-۴) سنتز استر فسفونات از واکنش فتالیمید و تری متیل فسفیت در حضور DMAD (شکل ۳-۵) سنتز استر فسفونات از واکنش ایندولین-۲-ان و تری متیل فسفیت در حضور DMAD (شکل ۴-۱) واکنش طراحی شده برای سنتز کیتین ایمن به وسیله سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و DMAD در حضور متیل-۲-استیل-۳-اکسو بوتانوات (شکل ۴-۲) مکانیسم واکنش (شکل ۴-۳)
- شکل ۴-۴) واکنش طراحی شده برای سنتز کیتین ایمن به وسیله سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و DMAD در حضور ۴،۴،۴-تری فلوئورو-۳-اکسو تیو بوتیرات (شکل ۴-۵)
- شکل ۴-۶) سنتز N-سیکلو هگزیل-۵،۲-دی فنیل-۳،۱-دی اکسو-۴-آمین به وسیله واکنش سیکلو هگزیل ایزوسیانیید و بنزالدهید (شکل ۴-۷) مکانیسم پیشنهادی برای سنتز N-سیکلو هگزیل-۵،۲-دی فنیل-۳،۱-دی اکسو-۴-آمین (شکل ۴-۸) مکانیسم کلی واکنش تشکیل استرهای فسفونات (شکل ۴-۹) سنتز استر فسفونات از واکنش بین ایزوایندول-۳،۱-دی ان و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و تری متیل فسفیت (شکل ۴-۱۰) مکانیسم پیشنهادی برای سنتز استر فسفونات از واکنش DMAD و $P(OMe)_3$ در حضور ایزوایندول-۳،۱-دی اون (شکل ۴-۱۱) سنتز استر فسفونات از واکنش دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و تری متیل فسفیت در حضور ایندولین-۲-اون (شکل ۴-۱۲) مکانیسم واکنش (شکل ۴-۱۳) ساختار کیتین ایمن سنتز شده از واکنش متیل-۲-استیل-۳-اکسو بوتانوات و سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در حضور DMAD (شکل ۴-۱۴) ساختار کیتین ایمن سنتز شده از واکنش ۴،۴،۴-تری فلوئورو-۳-اکسوبوتان دی DMAD تیوات و سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در حضور (شکل ۴-۱۵) ساختار هتروسیکل سنتز شده از واکنش بنزالدهید و سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در شرایط بدون حلال (شکل ۴-۱۶) استر فسفونات سنتز شده از واکنش فتالیمید و تری متیل فسفیت در حضور DMAD (شکل ۴-۱۷) استر فسفونات سنتز شده از واکنش ایندولین-۲-ان و تری متیل فسفیت در حضور DMAD

فصل اول

شیمی ایزوسیانیدها

با وجود گذشت یکصد سال از کشف خواص و ویژگی های ایزوسیانیدها ، هر روز دیدگاه های تازه ای نسبت به ایزوسیانیدها منتشر می شود. ایزوسیانیدها به لحاظ ویژگی های منحصر به فرد از اهمیت ویژه ای برخوردارند و شایسته است که آنها را جزء طبقه ای خاص از سری ترکیبات آلی دسته بندی کرد.

امروزه برخی از ایزوسیانیدها به عنوان آنتی بیوتیک برخی برای سنتز ترکیبات دارویی مختلف و برخی نیز در عرصه های مختلف شیمی به منظور روش های نوین سنتزی مورد استفاده قرار می گیرد .

ایزوسیانیدها امروزه به آسانی تهیه می شوند و واسطه موثری برای سنتز انواع ترکیبات هستند و تنها دسته ای از ترکیبات آلی پایدارند که در آنها کربن دو ظرفیتی وجود دارد. وجود کربن دو ظرفیتی منجر به واکنش های گوناگونی به ویژه واکنش های حلقه زایی و واکنش های چند جزئی می شود. مسیر واکنش های ایزوسیانید طوری است که کربن دو ظرفیتی به کربن چهار ظرفیتی تبدیل می شود و افزایش هسته دوست و الکترون دوست هر دو بروی کربن دو ظرفیتی (کاربینی) صورت می گیرد. پس از انتشار مقاله پاسرینی^۱ [۱] در مورد واکنش های شیمیایی ایزوسیانید در سال ۱۹۳۴، این قلمرو شیمی آلی به مدت سه دهه تقریباً به فراموشی سپرده شد. اما طی چند دهه گذشته، جهشی در این زمینه رخ داده و نتایج جالب و جدیدی توسط پژوهشگران گزارش شده است .

شیمی ایزوسیانید با شیمی سایر گروه های عاملی طبقه بندی شده در ترکیبات آلی تفاوت دارد که این تفاوت به دلیل وجود کربن کاربینی در ساختار این ترکیبات می باشد. شیمی ایزوسیانیدها به دلیل وضعیت استثنایی کربن ایزوسیانو، از جهات مختلف قابل بررسی است و این مساله از لحاظ ساختاری، مباحث جالبی را در شیمی فیزیک آلی مطرح ساخته است . گروه ایزوسیانید به دلیل شرکت در واکنش های حلقه زایی و چند جزئی، روش های جدیدی در تهیه ترکیبات آلی نیتروژن دار به ویژه پتیدها و مشتقات α -آمینو اسیدها به وجود آورده است . گزارش روش های تهیه بیوسنتزی بعضی از ایزوسیانیدها و اثرات آن بر روی موجودات زنده، باعث به وجود آمدن زمینه جدیدی بین بیوشیمی و بیولوژی شده است. خواص کوئوردیناسیون ایزوسیانیدها نه تنها شیمیدان های علاقه مند به شیمی کوئوردیناسیون، بلکه کسانی که در زمینه کاتالیزورهای همگن فعالیت می کنند را مجذوب کرده است .

1- passerine

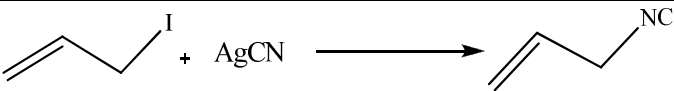
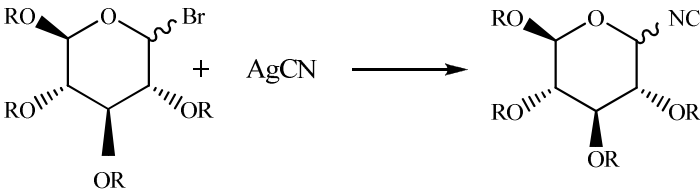
۲-۱- تاریخچه

پیشینه ایزوسیانیدها به چند سال قبل از آن که به صورت ترکیبات طبقه بندی شده مجزا شناخته شوند برمی گردد. شیمیدان‌های بسیاری در تهیه آلکیل سیانیدها از آلکیل یدیدها و سیانید نقره تلاش کردند اما نتیجه این آزمایش‌ها پس از جداسازی، مقدار قابل ملاحظه‌ای ماده ناشناخته و بدبو بود.

در سال ۱۸۵۹، هشت سال قبل از ارائه اولین کار گاتیر^۱، لایک^۲ [۲] از واکنش آلیل یدید و سیانید نقره، مایع بدبویی با بهره بالا تهیه کرد که فکر می‌کرد آلیل سیانید باشد. او تلاش کرد با هیدرولیز اسید، آن را به کروتینیک اسید تبدیل کند، اما بر خلاف انتظارش اسید فرمیک بدست می‌آورد. مطالعه هیدرولیز غیر عادی این واکنش‌ها به علت بوی بد آن متوقف ماند.

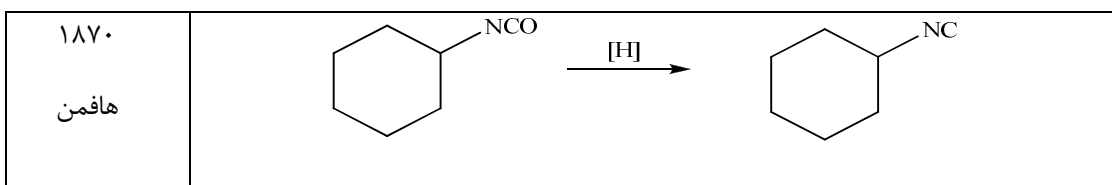
پس از چندین سال مایر^۳ [۳]، متیل و اتیل سیانید را که از آلکیل دار کردن سیانید نقره تهیه کرده بود، گزارش کرد، بدون این که متوجه باشد ایزوسیانید بدست آورده است. بعدها گاتیر [۴] بر اساس نتایج هیدرولیز نشان داد که این ترکیب بد بو، ایزومری از سیانیدها است. در همان سال‌ها هافمن^۴ [۵] چندین ایزوسیانید از جمله فنیل ایزوسیانید را از واکنش آمین‌ها با کلروفرم و هیدروکسید پتاسیم تهیه کرد (جدول ۱-۱).

جدول ۱-۱) اولین ایزوسیانید های تهیه شده و روش تهیه آنها

روش	مثال
۱۸۵۹ لایک [۲]	
۱۸۶۶ مایر [۳]	
۱۸۶۷ گاتیر [۴]	روش سیانید نقره که اغلب به عنوان روش گاتیر به آن اشاره می‌شود. اولین بار به وسیله لایک و مایر توصیف شده است.
۱۸۶۷ هافمن	$\text{PhNH}_2 + 3\text{KOH} + \text{CHCl}_3 \longrightarrow \text{PhNC} + 3\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

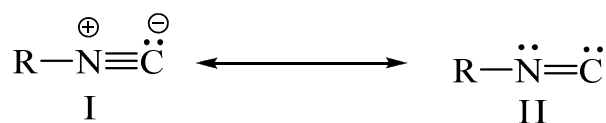
1- Gautier
3- Meyer

2- like
4- Hoffmann



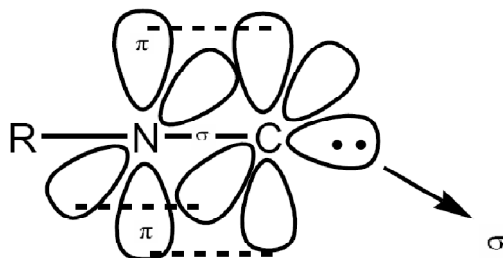
۳-۱- ساختار و خواص شیمیایی ایزوسیانیدها

گاتیر [۶] براساس نتایج هیدرولیز، دو ساختار رزونانسی (I) و (II) را پیشنهاد کرد.



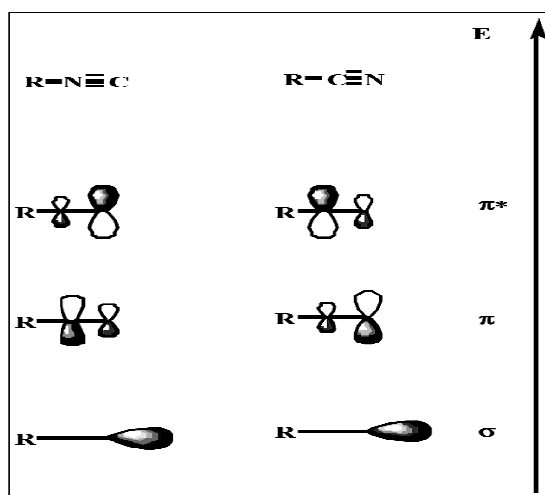
شکل (۱-۱) دو ساختار پیشنهادی گاتیر

اتم کربن ایزوسیانیدها با داشتن جفت الکترون غیرپیوندی در لایه ظرفیتی خود (اوربیتال sp) به عنوان یک نوکلئوفیل عمل می‌کند (I) و به دلیل کوچکی ضریب اوربیتال $2p_y$ و $2p_x$ همانند یک الکتروفیل مورد حمله نوکلئوفیل قرار می‌گیرد (II) [۷].



شکل (۲-۱) نمایش اوربیتالی پیوند بین نیتروژن-کربن

مقایسه کیفی اوربیتال‌های جبهه‌ای ایزوسیانیدها با نیتریل‌ها، نشان‌دهنده دو گروه عاملی با ساختار رزونانسی مشابه است. ضریب اوربیتالی اتم کربن ایزوسیانیدها در اوربیتال π^* بزرگ می‌باشد، بنابراین حمله نوکلئوفیل‌ها به اتم کربن ایزوسیانیدها صورت می‌گیرد و با الکتروفیل‌ها از طریق اتم نیتروژن خود که ضریب اوربیتالی بزرگتری در اوربیتال π دارد وارد واکنش می‌شوند. اما نیتریل‌ها از اتم کربن با نوکلئوفیل‌ها واکنش می‌دهند (بالاتر بودن ضریب اوربیتالی π^*).



شکل ۱-۳) مقایسه اوربیتال‌های جبهه‌ای ایزوسیانیدها با نیتریل‌ها

در سال ۱۹۳۰ لیندمن و ویگرب [۸] بر اساس ساختار پیشنهادی لینگمیر [۹] برای مونوکسید کربن، ساختار قطبی (I) شکل ۱-۱، را برای ایزوسیانیدها پیشنهاد کردند. تقریباً پس از گذشت دو دهه از ساختار پیشنهادی لیندمن و ویگرب، بر اساس مطالعات ریز موج (میکروویو) دلایل محکم‌تری در تائید ساختار (I) ارائه شده است. نتایج این محاسبات نشان داد سیستم پیوند C-N-C خطی است. نتایج بدست آمده از میکروویو برای متیل ایزوسیانید و متیل سیانید در جدول ۱-۲، ارائه شده است [۱۰].

جدول ۱-۲) مختصات مولکولی CH_3NC و CH_3CN بر اساس مطالعات میکروویو

	$d_{\text{CH}} (\text{Å}^0)$	$d_{\text{CC}} (\text{Å}^0)$	$d_{\text{CN}} (\text{Å}^0)$	$\langle \text{HCH} (\text{deg}) \rangle$
CH_3NC	۱/۰۹۴	-----	۱/۴۲۷	۱۰۹/۸
CH_3CN	۱/۰۹۲	۱/۴۶	-----	۱۰۹/۸

گروه ایزوسیانیدها، با مونوکسید کربن هم الکترون است. به دلیل خصلت کاربونی که ایزوسیانیدها دارند از آنها مانند مونوکسید کربن به عنوان کاربینوئید^۱ (شبه کاربن) یاد می‌شود.

۱-۳-۱- طیف $^1\text{H NMR}$:

طیف $^1\text{H NMR}$ ایزوسیانیدها نیز منحصر به فرد است. پایین بودن ثابت جفت شدن چهار قطبی هسته ای در ایزوسیانیدها، گرادیان میدان الکتریکی بسیار ضعیفی را در اطراف نیتروژن به وجود می‌آورد [۱۱]، در نتیجه جفت شدن پروتون‌های اتم کربن α یا β با اتم نیتروژن چهارده به خوبی مشاهده می‌شوند [۱۲]. با توجه به اینکه اسپین هسته نیتروژن چهارده، ۱ می‌باشد شکافتگی ناشی از جفت شدن N-H به صورت سه تایی ۱:۱:۱ دیده می‌شود [۱۳]. به عنوان مثال در متیل ایزوسیانید یک جفت سه تایی در ۳/۱۷ با ثابت جفت شدن ۲/۴ HZ دیده می‌شود که مربوط به پروتون‌های کربن α است. این نوع جفت شدن با $J=1-3$ HZ یکی از ویژگی‌های ایزوسیانیدهاست. البته دیده نشدن این جفت شدن عدم وجود گروه ایزوسیانو را نمی‌رساند. به عنوان مثال در ایزوسیانیدهای آلکنی و آروماتیک و یا $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ و $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3\text{NC}$ این جفت شدن دیده نمی‌شود.

۱-۳-۲- طیف IR:

ثابت نیرو در گروه ایزوسیانید $K_{(\text{NC})}$ اندکی کمتر از $K_{(\text{CN})}$ ، در نیتریل‌ها است [۱۴].

جدول ۱-۳) مقایسه ثابت نیرو CH_3CN با CH_3NC و HNC با HCN

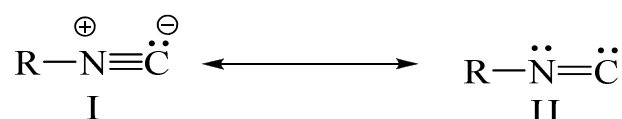
	HCN	HNC	CH_3CN	CH_3NC
$K_{(\text{NC})}$ (mdyn/A ⁰)	۱۸/۷	۱۶/۴	۱۸/۳۷	۱۶/۶۷

۱-۳-۳- طیف UV

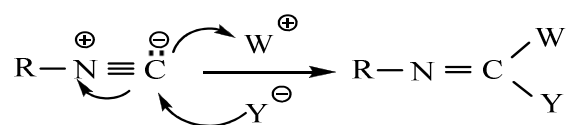
طیف UV ایزوسیانیدهای آلیفاتیک به طور غیر عادی شدت کمی دارد و ضریب جذب مولی سیکلو هگزیل ایزوسیانید در ۲۵۳۷ حدود $0.3 \text{ Lit mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ است.

۴-۱- واکنش‌های ایزوسیانیدها

گروه ایزوسیانیدها، تنها گروه عاملی پایدار در ترکیبات آلی است که در آن کربن دارای ظرفیت دو می‌باشد. بر اساس نظریه پیوند ظرفیت، دو ساختار رزونانسی دارد. همچنین محاسبات MO نشان می‌دهد که ضریب اوربیتال s بزرگ و ضریب اوربیتال $2p_x$, $2p_y$ به طور قابل ملاحظه‌ای کوچک می‌باشد، به عبارت دیگر، اتم کربن در گروه ایزوسیانو از یک نگاه پر الکترون (اوربیتال sp) و از نگاه دیگر، کم الکترون ($2p_x$, $2p_y$) است.



بنابراین ایزوسیانیدها بر اساس ساختار رزونانسی (II) و بزرگی ضریب اوربیتال s اتم کربن گروه ایزوسیانو، خصلت کاربونی دارند و بر اساس ساختار رزونانسی (I) و کوچکی ضریب اوربیتال $2p_x$, $2p_y$ به عنوان الکترون دوست عمل می‌کنند. به عبارت دیگر اتم کربن در گروه ایزوسیانو ماهیت دو گانه دارد و فعالیت شیمیایی آن در جهت دستیابی به حالت کوالانسی پایدار (تبدیل کربن دو ظرفیتی به چهار ظرفیتی) از طریق شرکت در واکنش‌های الکترون دوستی یا هسته دوستی است. فعالیت شیمیایی گروه ایزوسیانو با سایر پیوندهای دوگانه و سه‌گانه که در آنها گونه دارای جفت الکترون (V^-) بر روی یک اتم و گونه فاقد جفت الکترون (W^+) بر روی اتم دیگر پیوند چندگانه اضافه می‌شود، کاملاً متفاوت است. در گروه ایزوسیانو هر دو گونه الکترون دوست و هسته دوست فقط بر روی اتم کربن اضافه شده و به هیچ وجه بر روی نیتروژن اضافه نمی‌شود، به طوری که بار مثبت نیتروژن توسط باز شدن یکی از باندهای پیوند سه‌گانه بر روی آن خنثی می‌شود (شکل ۴-۱) [۱۵].



شکل ۴-۱) افزایش هسته دوست و الکترون دوست بر روی کربن ایزوسیانیدها

۴-۱-۱- واکنش ایزوسیانیدها با هسته دوستها

۴-۱-۱-۱- افزایش آمین‌ها به ایزوسیانیدها در محیط اسیدی

گروه ایزوسیانو به دلیل غالب بودن خصلت هسته‌دوستی خود کمتر مورد حمله هسته دوستی قرار می‌گیرد. ایزوسیانیدها در مقابل هیدرولیز قلیایی نسبتاً پایدار هستند [۱۶]. حتی تحت شرایط سخت با هسته دوست‌هایی چون الکل‌ها و آمین‌ها