



پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

کاربرد آسیل و بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها در سنتز ترکیبات آلی

استاد راهنما:

دکتر رضا حیدری

استاد مشاور:

دکتر حمید رضا شاطریان

تحقیق و نگارش:

زهرا عزیزی

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

تیر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان کاربرد آسیل و بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها در سنتز ترکیبات آلی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو زهرا عزیزی با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر رضا حیدری 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.

زهرا عزیزی
امضا

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 رضا حیدری		
استاد راهنما:		
استاد مشاور: دکتر حمید رضا شاطریان		
داور ۱: دکتر ملک طاهر مقصود لو		
داور ۲: دکتر حمیده سراوانی		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر محمد انصاری فرد		



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب زهرا عزیزی تعهد 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: زهرا عزیزی

امضاء

تقدیم به:

پدر دلسوز و مادر مهربانم

پدر و مادری که دعای خیرشان بدرقه ی راهم و دست نوازشگرشان تسلای دلم می باشد. آنانکه وجودم باریست بر دوششان و وجودشان باریست بر دوشم.

و

تقدیم به خواهر و برادرانم

مصطفی، زکیه و رضا که همیشه مشوق و همراه من بوده اند.

سپاسگزاری

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهبان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

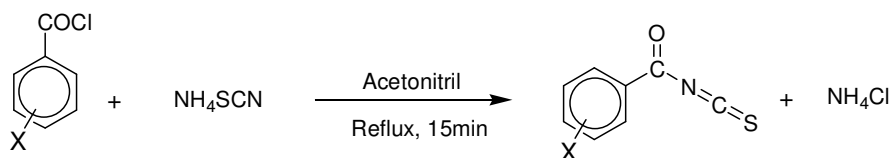
اینک که به یاری پروردگار توفیق به پایان رساندن این تحقیق فراهم گشته است، بر خود لازم می دانم از زحمات بی دریغ و راهنمایی های ارزشمند استاد گرامی جناب آقای دکتر رضا حیدری در راستای انجام این پروژه تشکر و قدردانی نمایم. و نیز از جناب آقای دکتر حمیدرضا شاطریان استاد مشاور گرانمایه، کمال تشکر را دارم.

از دوستان عزیزم خانمها ناهید نخعی، سمانه خالقی، بهجت بنا نژاد، فاطمه خسروی، زهرا یکه قاسمی، صدیقه میرجهانشاهی، بتول تهامی، فاطمه ریگی و دیگر دانشجویان آزمایشگاه تحقیقات شیمی که من را در این راه یاری کرده اند، صمیمانه متشکرم.

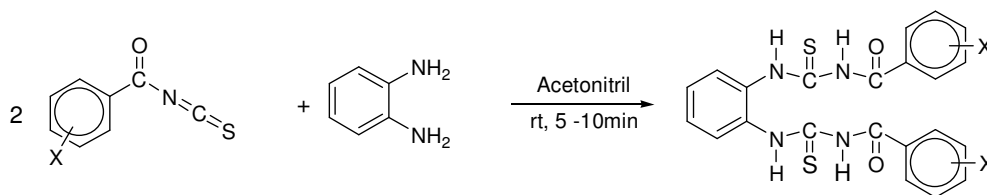
چکیده:

در این تحقیق، واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ارتو فنیلن دی آمین و سپس واکنش محصول بدست آمده با سود مورد مطالعه قرار گرفت.

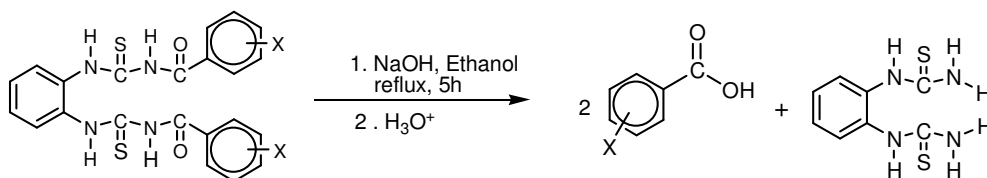
نتایج بدست آمده، تشکیل مشتقات N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلن دی آمین و بنزوئیک اسید به عنوان محصولات واکنش می باشد.



X= H, CH₃, NO₂, OCH₃



X= H, CH₃, NO₂, OCH₃



X= H, OCH₃, NO₂

کلمات کلیدی: بنزوئیل ایزو تیوسیانات- ارتو فنیلن دی آمین - N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلن

دی آمین - بنزوئیک اسید

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- برخی روش های تهیه ایزو تیوسیانات ها
۳	۱-۲-۱- تهیه ایزو تیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه
۳	۲-۲-۱- تهیه ایزو تیوسیانات ها با باز شدن حلقه
۴	۳-۲-۱- تهیه ایزو تیوسیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها
۴	۴-۲-۱- تهیه ایزو تیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ
۵	۵-۲-۱- تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزو تیوسیانات ها با استفاده از فسفر
۵	۶-۲-۱- برخی روش های دیگر سنتز ایزو تیوسیانات ها
۸	۳-۱- واکنش های ایزو تیوسیانات ها
۹	۱-۳-۱- نوآرایی ایزو تیوسیانات ها
۱۰	۲-۳-۱- واکنش های افزایشی دارای گروه آمینو یا آمیدو
۱۰	۱-۲-۳-۱- واکنش با آمینو اسید ها و آمینو اسید نیتریل ها
۱۰	۲-۲-۳-۱- واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها
۱۱	۳-۲-۳-۱- واکنش با هیدرازین ها و هیدرازید ها
۱۲	۴-۲-۳-۱- واکنش با گروه آمیدی
۱۲	۵-۲-۳-۱- واکنش با آمین دارای دو نوکلتوفیل
۱۲	۶-۲-۳-۱- واکنش با آمینو و آمیدو هالو پیریدین ها
۱۳	۳-۳-۱- تشکیل تیوکربامات ها

۱۴ واکنش با کربوکسیلیک اسید ها ۴-۳-۱
۱۴ واکنش با مونو و دی کربوکسیلیک اسید ها ۱-۴-۳-۱
۱۴ واکنش با N - آسیل آمینو اسید ها ۲-۴-۳-۱
۱۵ سنتز های شامل باز مزدوج اسید های کربنی و ایلید ها ۵-۳-۱
۱۵ واکنش با باز های کربنی ۱-۵-۳-۱
۱۶ واکنش با ایلید ها ۲-۵-۳-۱
۱۶ واکنش های دارای یک پیوند فعال $C = C$ ۶-۳-۱
۱۶ واکنش با انامین ها ۱-۶-۳-۱
۱۷ واکنش های شامل حلقه های هترو سیکلی ۲-۶-۳-۱
۱۷ حلقه زایی ۷-۳-۱
۱۷ حلقه زایی $[2+2]$ ۱-۷-۳-۱
۱۸ حلقه زایی $[3+2]$ ۲-۷-۳-۱
۱۸ حلقه زایی $[4+1]$ و $[4+2]$ ۳-۷-۳-۱
۱۹ کاربرد ایزوتیوسیانات ها ۴-۱
۲۰ برخی واکنش های ارتو فنیلن دی آمین ۵-۱
۲۰ واکنش با آلدهید ها ۱-۵-۱
۲۱ واکنش با کتون ها ۲-۵-۱
۲۱ واکنش با دی تیو کربامات ها ۳-۵-۱
۲۲ واکنش با آلکیل ایزوتیوسیانات ها ۴-۵-۱
۲۲ واکنش با ۱ و ۲- دی کربونیل ها ۶-۵-۱
۲۳ واکنش پارا فنیلن دی آمین با ۴- فلوئورو بنزوئیل ایزوتیوسیانات ۶-۱
۲۴ فصل دوم: بخش تجربی
۲۵ ۱-۲- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در شناسایی محصولات
۲۶ ۲-۲- روش کار عمومی سنتز بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها
۲۷ ۳-۲- روش کار عمومی جهت واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ارتو فنیلن دی آمین

۲۸	۴-۲- روش کار عمومی جهت واکنش مشتقات N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلین دی آمین با سود
۲۹	۵-۲- ترکیب N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلین دی آمین
۳۰	۶-۲- ترکیب N و N' - بیس (۲- متیل بنز آمیدو تیو کربو نیل) فنیلین دی آمین
۳۱	۷-۲- ترکیب N و N' - بیس (۴- متوکسی بنز آمیدو تیو کربو نیل) فنیلین دی آمین
۳۲	۸-۲- ترکیب N و N' - بیس (۴- نیترو بنز آمیدو تیو کربو نیل) فنیلین دی آمین
۳۳	۹-۲- ترکیب بنزوئیک اسید
۳۴	۱۰-۲- ترکیب ۴- متوکسی بنزوئیک اسید
۳۵	۱۱-۲- ترکیب ۴- نیترو بنزوئیک اسید
۳۷	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۸	۱-۳- نتیجه گیری
۴۱	۲-۳- پیشنهاد برای آینده
۴۲	پیوست ها
۸۴	مراجع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳۶	جدول ۱-۲. نتایج آزمایشگاهی واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ارتو فنیلن دی آمین
	جدول ۲-۲. نتایج آزمایشگاهی واکنش مشتقات N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلن
۳۶	دی آمین با سود

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه
۳	شکل ۲-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه
۴	شکل ۳-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بوسیله تجزیه تیو اوره ها
۴	شکل ۴-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتیگ
۵	شکل ۵-۱. تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر
۵	شکل ۶-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله ی واکنش تیوهیدانتوین با آروئیل کلرید
۶	شکل ۷-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله واکنش بین آمین ها و تیوکربامات ها
۶	شکل ۸-۱. واکنش ترسیو الکل ها با اگزالیک اسید و NaSCN در حضور ید
	شکل ۹-۱. سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از
۷	۳- آمینو- ۱و۲و۴ دی تiazول - ۵- تیون
۹	شکل ۱۰-۱. نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
۹	شکل ۱۱-۱. نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
۱۰	شکل ۱۲-۱. واکنش با آمینو اسیدها و آمینو اسید نیتریل ها
۱۰	شکل ۱۳-۱. واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها
۱۱	شکل ۱۴-۱. α - واکنش آمینو سیکلو هگزانول اکسیم ها با ایزوتیوسیانات ها
۱۱	شکل ۱۵-۱. تراکم هیدرازین ها با ایزوتیوسیانات ها
۱۱	شکل ۱۶-۱. واکنش هیدرازیدها با ایزوتیوسیانات ها
۱۲	شکل ۱۷-۱. واکنش با گروه آمیدی
۱۲	شکل ۱۸-۱. واکنش با آمین دارای دو نوکلئوفیل

- شکل ۱-۱۹. واکنش با آمینو و آمیدو هالو پیریدین ها ۱۲
- شکل ۱-۲۰. تشکیل تیوکربامات ها ۱۳
- شکل ۱-۱۲. واکنش با کربوکسیلیک اسید ها ۱۴
- شکل ۱-۲۲. واکنش با N - آسیل آمینو اسید ها ۱۴
- شکل ۱-۲۳. واکنش آریل ایزو تیو سیانات ها با آنیون دی کتون ۱۵
- شکل ۱-۲۴. واکنش با ایلید ها ۱۶
- شکل ۱-۲۵. واکنش با انامین ها ۱۶
- شکل ۱-۲۶. واکنش های شامل حلقه های هتروسیکلی ۱۷
- شکل ۱-۲۷. حلقه زایی [۲+۲] ۱۷
- شکل ۱-۲۸. حلقه زایی [۳+۲] ۱۸
- شکل ۱-۲۹. حلقه زایی [۴+۱] و [۴+۲] ۱۸
- شکل ۱-۳۰. واکنش با آلدهید در حضور کاتالیست (PBBS) و (TBBDA) ۲۰
- شکل ۱-۳۱. واکنش با آلدهید در حضور تری کلرو ایزو سیانوریک اسید ۲۱
- شکل ۱-۳۲. واکنش با کتون ها ۲۱
- شکل ۱-۳۳. واکنش با دی تیو کربامات ها ۲۱
- شکل ۱-۳۴. واکنش با آلکیل ایزو تیو سیانات ۲۲
- شکل ۱-۳۵. واکنش با ۱ و ۲- دی کربونیل ها ۲۲
- شکل ۱-۳۶. واکنش پارافنیل دی آمین با ۴- فلورو بنزوئیل ایزو تیوسیانات ۲۳

فصل دوم: بخش تجربی

- شکل ۱-۲. واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استونیتریل ۲۶
- شکل ۲-۲. واکنش مشتقات بنزوئیل ایزو تیوسیانات با ارتو فنیل دی آمین ۲۷
- شکل ۲-۳. واکنش مشتقات N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیل دی آمین با سود ... ۲۸
- شکل ۲-۴. ساختار N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیل دی آمین ۲۹
- شکل ۲-۵. ساختار N و N' - بیس (۲- متیل بنز آمیدو تیو کربو نیل) فنیل دی آمین ۳۰
- شکل ۲-۶. ساختار N و N' - بیس (۴- متوکسی بنز آمیدو تیو کربو نیل) فنیل دی آمین ۳۱

- شکل ۷-۲ ساختار N و N' - بیس (۴- متوکسی بنز آمیدو تیو کربو نیل) فنیلن دی آمین ۳۲
- شکل ۸-۲ ساختار بنزوئیک اسید ۳۳
- شکل ۹-۲ ساختار ۴- متوکسی بنزوئیک اسید ۳۴
- شکل ۱۰-۲ ساختار ۴- نیترو بنزوئیک اسید ۳۵
- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری**
- شکل ۱-۳. فرم های رزونانسی آنیون تیوسیانات ۳۸
- شکل ۲-۳. واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استونیتریل ۳۸
- شکل ۳-۳. مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلن دی آمین ۳۹
- شکل ۴-۳. مکانیسم پیشنهادی واکنش مشتقات N و N' - بیس بنز آمیدو تیو کربو نیل فنیلن دی آمین با سود ۴۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

ایزوتیوسیانات ها حدواسط های مهمی هستند که به خانواده ی هترو کیومولن ها (Heterocumulenes) تعلق دارند. این ترکیبات بر اساس گروه R (R - N= C =S) به دو دسته ی آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم می شوند.

آنها بیشتر مواقع بی رنگ یا زرد کم رنگ هستند و به صورت مایع سیال می باشند و به ندرت به صورت ماده ی کریستالی با نقطه ذوب پایین هستند.

ایزوتیوسیانات ها در خلأ با اندکی تجزیه تقطیر می شوند. این ترکیبات در معرض هوا زرد و سپس به رنگ نارنجی در می آیند. آنها در مدت زمان طولانی، پلیمریزه شده و به صورت جامد تیره در می آیند.

تعدادی از آسیل ایزوتیوسیانات ها بوی تند ناخوشایند دارند.

آسیل ایزوتیوسیانات ها در بسیاری از حلال های آلی محلول هستند و به راحتی متحمل واکنش های افزایش هسته دوستی و حلقه افزایی می شوند.

طیف جذبی مادون قرمز آسیل ایزوتیوسیانات ها به طور جزئی بررسی شده است. ارتعاشات کششی NCS به صورت زیر می باشد: [۱]

$$\nu_{(as)} = 2080 \pm 50 \text{ Cm}^{-1}, \nu_{(s)} = 1080 \pm 30 \text{ Cm}^{-1}$$

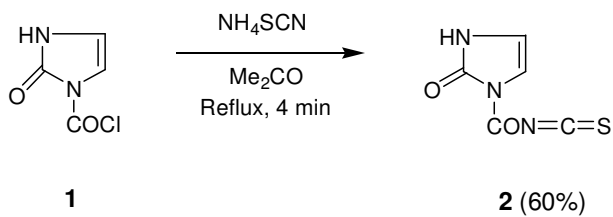
۲-۱- برخی روش های تهیه ایزو تیوسیانات ها

ایزوتیوسیانات ها به روش های مختلف سنتز می شوند و انتخاب روش به مولکول هدف بستگی دارد.

۱-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه

۲-اکسو-۴-ایمیدازولین-۱-کربونیل کلرید با آمونیوم تیوسیانات در استون در حال جوش واکنش می دهد و

(۲-اکسو-ایمیدازولینیل) کربونیل ایزوتیوسیانات را تولید می کند. (شکل ۱-۱) [۲]

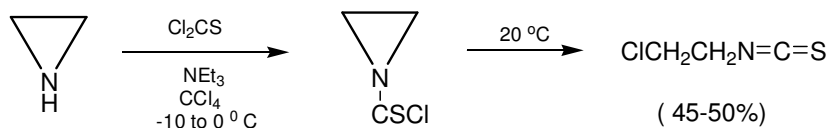


شکل ۱-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه

۲-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه

به طور کلی نیتروژن و اکسیژن و هتروسیکل های نیتروژن دار به راحتی در واکنش با تیو فسژن حلقه را باز می کنند، در نتیجه محصول ۲-کلرواتیل ایزوتیوسیانات را با بازدهی ۴۵-۵۰ درصد تولید می کند. (شکل ۱-۲)

[۲] (۲)

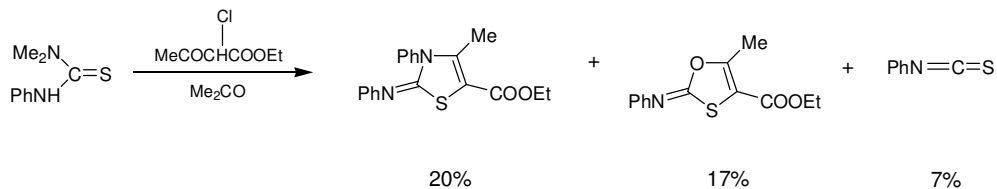


شکل ۱-۲. تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه

۳-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها

N,N - تیو اوره ی دی استخلاف شده، وقتی در حضور اسیدها گرما داده می شود، به آمین ها و

ایزوتیوسیانات ها تبدیل می شود. (شکل ۳-۱) [۲]

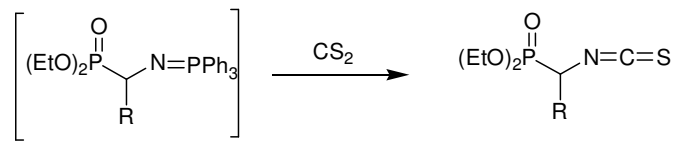


شکل ۳-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بوسیله تجزیه تیو اوره ها

۴-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ

واکنش فسازن با کربن دی سولفید، ۱- (ایزوتیوسیانات) آلکیل فسفونات ها را در محدوده ی استخلاف های

آلیفاتیک و آروماتیک تولید می کند. (شکل ۴-۱) [۳]



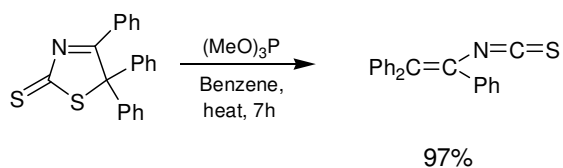
$R = H, Me, Et, Pr, ^iPr, Ph$

شکل ۴-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ

۵-۲-۱- تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر

فتولیز ۳- تiazولین- ۲- تیون با تری متوکسی فسفین، ایزوتیوسیانات را با بازده ی بالا تولید می کند.

(شکل ۵-۱) [۲]

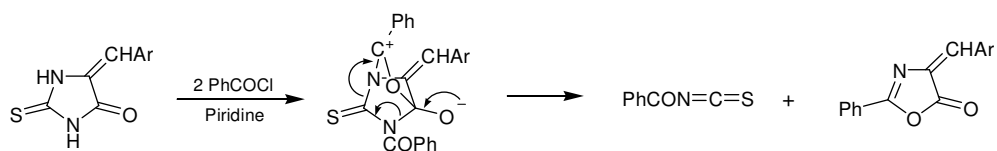


شکل ۵-۱. تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر

۶-۲-۱- برخی روش های دیگر سنتز ایزوتیوسیانات ها

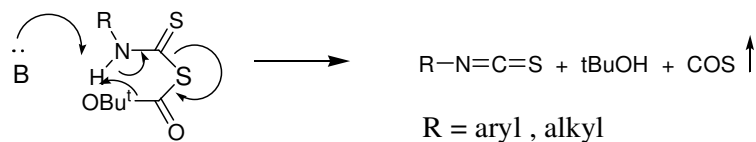
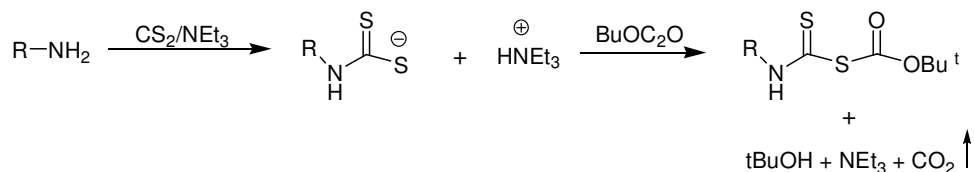
پیرولیز برخی تیو اوره ها و تیو آمید های حلقوی یا واکنش آنها با واکنشگرهای مناسب، منجر به تولید ایزوتیوسیانات ها می شود. برای مثال، مشتق تیوهیدانتوین با مقدار اضافی از آروئیل کلرید، آروئیل

ایزوتیوسیانات و آزلاکتون تولید می کنند. (شکل ۶-۱) [۲]



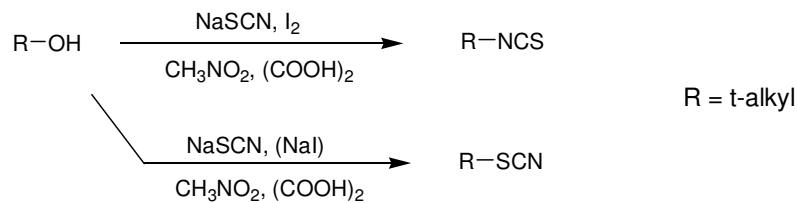
شکل ۶-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله ی واکنش تیوهیدانتوین با آروئیل کلرید

آریل و آلکیل آمین ها با استفاده از دی تیو کربامات ها در حضور کاتالیزور بازی به آرامی به ایزوتیوسیانات های مربوطه با یک بازده ی خوب تبدیل می شوند. در این واکنش بیشتر محصولات جانبی آن فرار هستند و خالص سازی آن با تبخیر ساده ی مخلوط واکنش انجام می شود. (شکل ۷-۱) [۴]



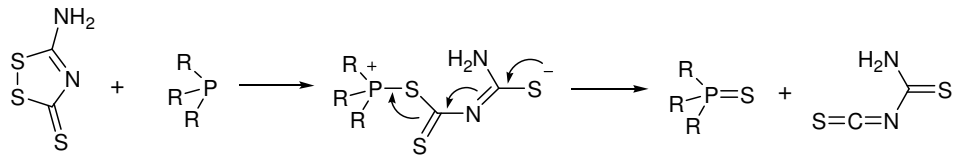
شکل ۷-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله واکنش بین آمین ها و تیو کربامات ها

وقتی ترسیو الکل ها با اگزالیک اسید و NaSCN در حضور ید ترکیب می شوند، ترسیو آلکیل ایزوتیوسیانات ها را با بازده ی خوب تولید می کنند، تیوسیانات هایی که در غیاب ید تولید می شوند بازده ی خیلی کمی دارند. (شکل ۸-۱) [۵]



شکل ۸-۱. واکنش ترسیو الکل ها با اگزالیک اسید و NaSCN در حضور ید

سولفوردار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از ۳-آمینو-۱ و ۲ و ۴ دی تiazول-۵-تیون، کربن دی سولفید و سیانامید را به عنوان محصول واکنش افزایشی تولید نمی کند، اما تیو کربامیل ایزوتیوسیانات ناپایدار می دهد. (شکل ۹-۱) [۶]



شکل ۹-۱. سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از

۳-آمینو-۱ و ۲ و ۴ دی تiazول-۵-تیون