



پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

سنتز مشتقات تیو اوره با استفاده از بنزوئیل ایزوتیوسیاناتها

استاد راهنما:

دکتر رضا حیدری

استاد مشاور:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

تحقیق و نگارش:

صدیقه میرجهانشاهی

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

مهر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **سنتز مشتقات تیو اوره** با استفاده از **بنزوئیل ایزوتیوسیانات**ها قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو صدیقه میرجهانشاهی 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.

صدیقه میرجهانشاهی
امضا

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۰/۰۷/۰۲ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر رضا حیدری	
استاد مشاور:	دکتر ملک طاهر مقصدلو	
داور ۱:	دکتر نورالله حاضری	
داور ۲:	دکتر حمیده سراوانی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر نیلوفر اکبرزاده	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب صدیقه میرجهانشاهی 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: صدیقه میرجهانشاهی

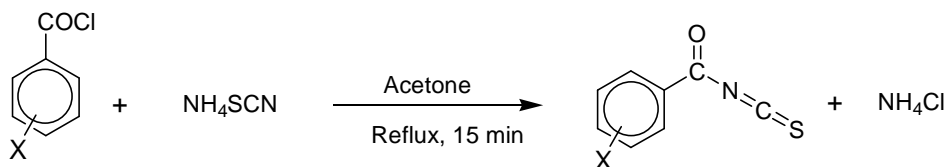
امضاء

تقدیم به:

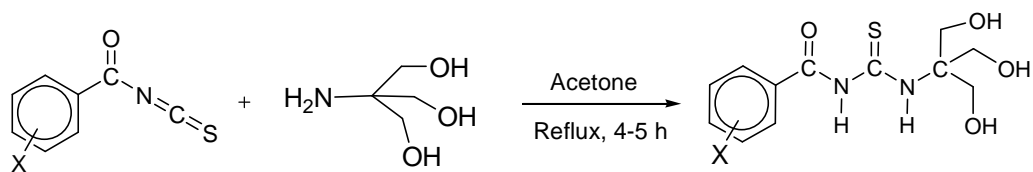
سیاسگزارى

چکیده:

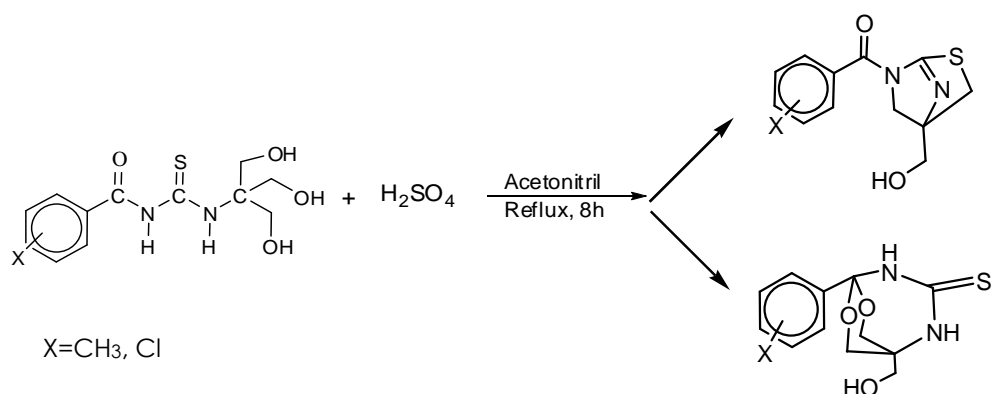
در این تحقیق، واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با تریس(هیدروکسی متیل)متیل آمین و سپس واکنش با اسید مورد مطالعه قرار گرفت.



X= CH₃, OCH₃, Cl



X= CH₃, OCH₃, Cl



کلمات کلیدی: آسیل تیو اوره- بنزوئیل ایزو تیوسیانات- تریس (هیدروکسی متیل) متیل آمین

فهرست مطالب

۱	فصل اول	۱
۱	مقدمه	۱
۲	۱-۱- مقدمه	۲
۳	۲-۱- برخی روش های تهیه ایزوتیوسیانات ها	۳
۳	۱-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه	۳
۳	۲-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه	۳
۴	۳-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها	۴
۴	۴-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ	۴
۵	۵-۲-۱- تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر	۵
۵	۶-۲-۱- برخی روش های دیگر سنتز ایزوتیوسیانات ها	۵
۸	۳-۱- واکنش های ایزوتیوسیانات ها	۸
۹	۱-۳-۱- نوآرایی ایزوتیوسیانات ها	۹
۱۰	۲-۳-۱- واکنش های افزایشی دارای گروه آمینو یا آمیدو	۱۰
۱۰	۱-۲-۳-۱- واکنش با آمینو اسید ها و آمینو اسید نیتریل ها	۱۰
۱۰	۲-۲-۳-۱- واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها	۱۰
۱۱	۳-۲-۳-۱- واکنش با هیدرازین ها و هیدرازید ها	۱۱
۱۲	۴-۲-۳-۱- واکنش با گروه آمیدی	۱۲
۱۲	۵-۲-۳-۱- واکنش با آمین دارای دو گروه نوکلئوفیل	۱۲
۱۲	۶-۲-۳-۱- واکنش با آمینو و آمیدو هالوپیریدین ها	۱۲
۱۳	۳-۳-۱- تشکیل تیوکرمامات ها	۱۳
۱۴	۴-۳-۱- واکنش با کربوکسیلیک اسید ها	۱۴
۱۴	۱-۴-۳-۱- واکنش با مونو و دی کربوکسیلیک اسیدها (شکل ۱-۲۱) [۳]	۱۴
۱۴	۲-۴-۳-۱- واکنش با N-آسیل آمینواسید ها	۱۴
۱۵	۵-۳-۱- سنتز های شامل باز مزدوج اسید های کربنی و ایلید ها	۱۵
۱۵	۱-۵-۳-۱- واکنش با باز های کربنی	۱۵
۱۶	۲-۵-۳-۱- واکنش با ایلید ها	۱۶
۱۶	۶-۳-۱- واکنش های دارای یک پیوند فعال $C = C$	۱۶
۱۶	۱-۶-۳-۱- واکنش با انامین ها	۱۶
۱۷	۲-۶-۳-۱- واکنش های شامل حلقه های هتروسیکلی	۱۷
۱۷	۷-۳-۱- حلقه زایی	۱۷
۱۷	۱-۷-۳-۱- حلقه زایی [۲+۲]	۱۷
۱۸	۲-۷-۳-۱- حلقه زایی [۳+۲]	۱۸
۱۸	۳-۷-۳-۱- حلقه زایی [۴+۱] و [۴+۲]	۱۸

۱۹	۴-۱- کاربرد ایزو تیوسیانات ها
۲۰	۵-۱- خصوصیات و کاربردهای تریس(هیدروکسی متیل) متیل آمین
۲۱	۶-۱- روش تهیه تریس آمین
۲۲	فصل دوم
۲۲	بخش تجربی
۲۳	۱-۲- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در شناسایی محصولات
۲۴	۲-۲- روش کار عمومی بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها
۲۵	۳-۲- روش کار عمومی جهت واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات و تریس (هیدروکسی متیل) متیل آمین
۲۶	۴-۲- روش کار عمومی جهت واکنش ۱- تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (بنزوئیل) تیواوره با اسید
۲۷	۵-۲- ترکیب ۱- تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (بنزوئیل) تیواوره
۲۸	۶-۲- ترکیب ۱- تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (۲-متیل بنزوئیل) تیواوره
۲۹	۷-۲- ترکیب ۱- تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (۴-کلرو بنزوئیل) تیواوره
۳۰	۸-۲- ترکیب ۱- تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (۴-متیل بنزوئیل) تیواوره
۳۱	۹-۲- ترکیب ۱- تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (۴-متوکسی بنزوئیل) تیواوره
۳۲	۱۰-۳- (۲-متیلبنزوئیل)-۱- هیدروکسی متیل-۳- و ۷-دی آز-۵-تیا بی سیکلو [۲،۲،۲] هپتا-۴-(۷)-ال
۳۳	۱۱-۲- ترکیب ۱- هیدروکسی متیل-۴-۵- کلرو فنیل بی سیکلو [۲،۲،۳] نونا-۳- تیون
۳۵	فصل سوم
۳۵	بحث و نتیجه گیری
۳۶	۱-۳- نتیجه گیری
۳۹	مراجع
۴۲	پیوست ها

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۲۰	جدول ۱-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی تریس (هیدروکسی متیل) متیل آمین.....
۳۴	جدول ۱-۲. نتایج آزمایشگاهی واکنش ایزوتیوسیانات با تریس (هیدروکسی آمین) متیل آمین....
	جدول ۲-۲. نتایج آزمایشگاهی واکنش ۱-تریس (هیدروکسی متیل)-۳- (بنزوئیل) تیواوره با
۳۴	اسید

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 سدیم ایزو تیوسیانات در حضور ید
	شکل ۹-۱. سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از
۷	۳- آمینو- ۱ و ۲ و ۴ 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
۱۲	شکل ۱۹-۱. واکنش با آمینو و آمیدو هالو پیریدین ها

- شکل ۱-۲۰ تشکیل تیوکربامات ها ۱۳
- شکل ۱-۲۱ واکنش با کربوکسیلیک اسید ها ۱۴
- شکل ۱-۲۲ واکنش با N-آسیل آمینو اسید ها ۱۴
- شکل ۱-۲۳ واکنش آریل ایزو تیوسیانات 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 ۱-۲ و ۱-۱ واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استون ۲۴
- شکل ۲-۲ واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با تریس (هیدروکسی متیل) متیل آمین ۲۵
- شکل ۲-۳ واکنش ۱-تریس (هیدروکسی متیل) ۳- (بنزوئیل) تیواوره با اسید ۲۶
- شکل ۲-۴ ساختار ترکیب ۱-تریس (هیدروکسی متیل) ۳- (بنزوئیل) تیواوره ۲۷
- شکل ۲-۵ ساختار ترکیب ۱-تریس (هیدروکسی متیل) ۳- (۲-متیل بنزوئیل) تیواوره ۲۸
- شکل ۲-۶ ساختار ترکیب ۱-تریس (هیدروکسی متیل) ۳- (۴-کلرو بنزوئیل) تیواوره ۲۹
- شکل ۲-۷ ساختار ترکیب ۱-تریس (هیدروکسی متیل) ۳- (۴-متیل بنزوئیل) تیواوره ۳۰
- شکل ۲-۸ ساختار ترکیب ۱-تریس (هیدروکسی متیل) ۳- (۴-متوکسی بنزوئیل) تیواوره ۳۱
- شکل ۲-۹ ساختار ترکیب ۳- (۲-متیل بنزوئیل) ۱- (هیدروکسی متیل) ۳- و ۷- دی آزا-۵-تیا بی سیکلو [۲،۲،۲] هپتا-۴- (۷-) ال ۳۲
- شکل ۲-۱۰ ساختار ترکیب ۱-هیدروکسی متیل ۴-۵-کلرو فنیل بی سیکلو [۲،۲،۳] نونا-۳- تیون ۳۳
- شکل ۳-۱ فرم های رزونانسی آنیون تیوسیانات ۳۶
- شکل ۳-۲ واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استون ۳۶
- شکل ۳-۳ مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز مشتقات تیواوره ۳۷

۳۸ شکل ۳-۴. مکانیسم اول پیشنهادی واکنش سنتز.....

۳۸ شکل ۳-۵. مکانیسم دوم پیشنهادی واکنش سنتز.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

ایزوتیوسیانات ها حدواسط های مهمی هستند که به خانواده ی هترو کیومولن ها (Hererocumolenes) تعلق دارند. [۱] این ترکیب 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: [۲]

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

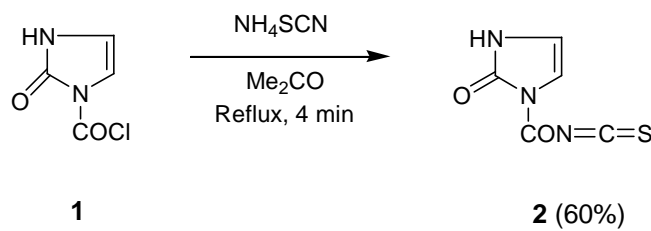
۲-۱- برخی روش های تهیه ایزو تیوسیانات ها

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) [۳]



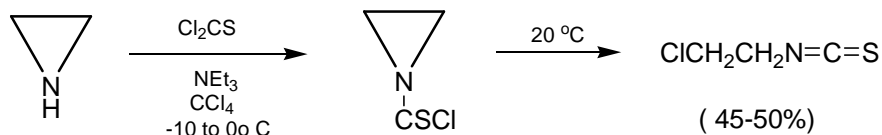
شکل ۱-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه

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

به طور کلی نیتروژن و اکسیژن و هتروسیکل های نیتروژن 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 کنند. (شکل ۲-۱)

[۳]

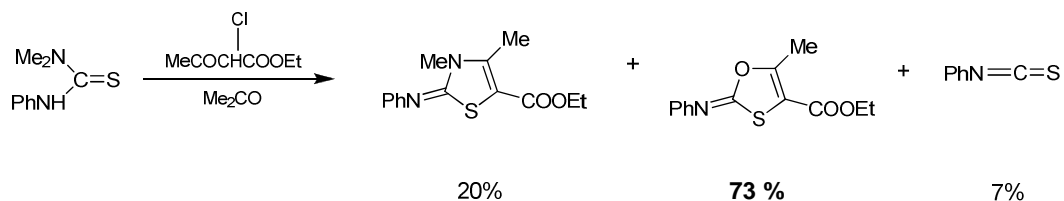


شکل ۲-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه

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) [۳]

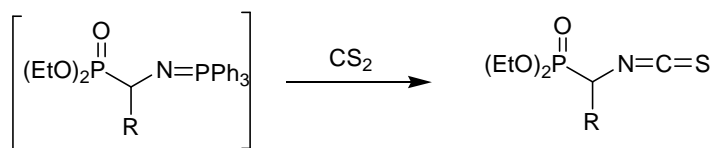


شکل ۳-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بوسیله تجزیه تیو اوره ها

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

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

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



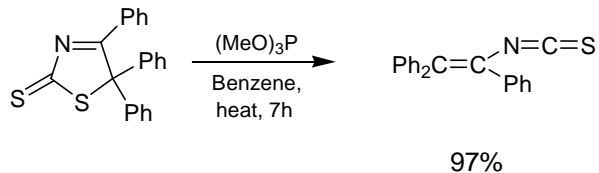
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{iPr}, \text{Ph}$

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 بازدهی بالا تولید می کند.

(شکل ۵-۱) [۳]

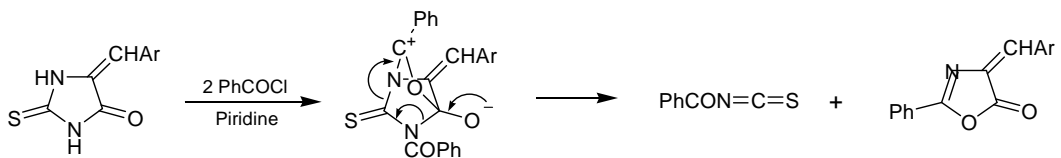


شکل ۵-۱. تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر

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

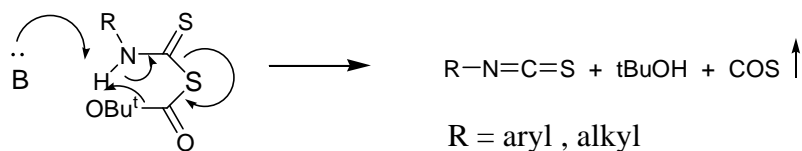
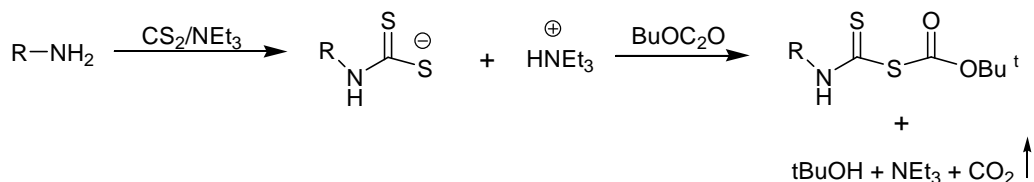
پیرولیز برخی تیو اوره ها و تیو آمید های حلقوی یا واکنش آنها با واکنشگرهای مناسب، منجر به تولید ایزوتیوسیانات ها می شود. برای مثال، مشتق تیوهیدانتوین با مقدار اضافی از آروئیل کلرید، آروئیل

ایزوتیوسیانات و آزلاکتون تولید می کنند. (شکل ۶-۱) [۳]



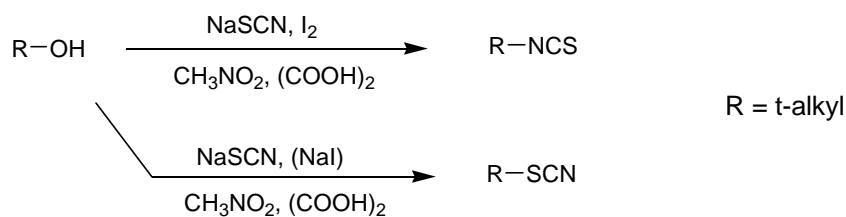
شکل ۶-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله ی واکنش تیوهیدانتوین با آروئیل کلرید

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) [۵]



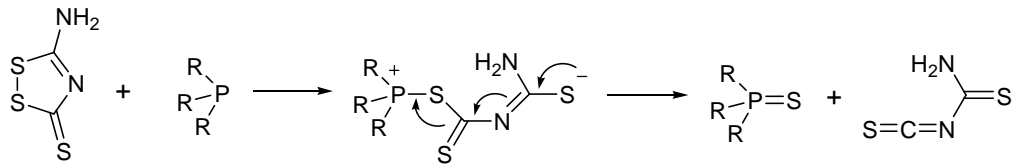
شکل ۷-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله واکنش بین آمین ها و تیو کربامات ها

وقتی ترسیو الکل ها با اگزالیگ اسید و سدیم ایزوتیوسیانات 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) [۶]



شکل ۸-۱. واکنش ترسیو الکل ها با اگزالیگ اسید و سدیم ایزوتیوسیانات در حضور ید

سولفوردار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از ۳-آمینو-۱و۲و۴ دی تiazول-۵- تیون، کربن دی سولفید و سیانامید را به عنوان محصول واکنش افزایشی تولید نمی کند، اما تیو کرمامیل ایزوتیوسیانات ناپایدار می دهد. (شکل ۹-۱) [۷]



شکل ۹-۱. سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از ۳-آمینو-۱و۲و۴ دی تiazول-۵- تیون

۱-۳- واکنش های ایزوتیوسیانات ها

- نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
- واکنش های افزایشی - حلقه ای شدن دارای گروه آمینو یا آمیدو
- تشکیل تیو کربامات
- تراکم با کربوکسیلیک اسیدها
- سنتزهای شامل کربن اسیدها
- واکنش های شامل یک پیوند فعال $C = C$
- حلقه زایی