





پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

تهیه تیوکارباماتها به روشهای محلول و یا بدون حلال

استاد راهنما:

دکتر علیرضا مدرسی عالم

استاد مشاور:

دکتر عیسی یآوری

تحقیق و نگارش:

ایمان دیندارلو اینالو

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

شهریور ۱۳۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان
قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد توسط دانشجو تحت
راهنمایی استاد پایان نامه 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.

تاریخ

امضاء

نام و نام خانوادگی

استاد راهنما:

استاد راهنما:

استاد مشاور:

داور ۱:

داور ۲:

نماینده تحصیلات تکمیلی:



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب ایمان دیندارلو اینالو 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:

ایمان دیندارلو اینالو

امضاء

خدایا

به هر که دوست می داری بیاموز که

عشق از زندگی کردن بهتر است

و به هر که دوست تری داری بپشان که

دوست داشتن از عشق برتر!

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس دست های خسته

و کیوانی سفید

که عشق و دوست داشتن را به من هدیه کردند

سیاسگزاری

بارالهی!

الکون که مرحله‌ای ناچیز از مراحل صعود پرله‌پای علم و دانش را طی نموده‌ام، خود را کوچکتر از آن می‌بینم که حرکتی به خود نسبت دهم، چرا که اگر تو نمی‌خواستی من هیچ نبودم اما اکنون که تو خواستی پاس تو راست و امید آن دارم که در راه تو قوی‌تر از همیشه شوم و جز حقیقت و راستی نیومم. این رساله مرهون تلاش و مساعدت فرزانه‌گانی است که در این مجال بر خود لازم می‌دانم از آنان تشکر نمایم:

بدین وسیله مراتب سپاس و تشکر خود را از استاد بزرگوارم **جناب آقای دکتر علیرضا مدرس عالم** که در هدایت این پیمان نامه از راهنمایی‌های ایشان برخوردار بوده و با صبر و گشاده‌رویی در حل مشکلات مریاری نموده‌اند، ابراز می‌دارم.

سپاس گزارم از دوستان عزیز و هم‌رئان، بیشکی ام که با خداکاری و سنجایی بی‌دریغ خود مراد دل‌گرم نموده و دیدیم‌بودن این راه دشوار تنها نگذاشته‌اند.

روزی از روزها

شب‌های از شبها

خواهم افتاد و خواهم مرد

اما می‌خواهم هر چه بیشتر بروم

تا هر چه دورتر به چشم

تا هر چه دیرتر به چشم

هر چه دیرتر و دورتر به سرم

منی‌خواهم حتی یک‌گام یا یک‌خط

پیش از آنکه می‌توانستم بروم و بانم

افتاده باشم و جان داده باشم.

چکیده:

در این پایان نامه ابتدا *O*-تیوکارباماتهای آروماتیک و آلیفاتیک نوع اول، $(\text{ROC}=\text{S})\text{NH}_2$ ، با روش جدید و موثر در چهار حلال دی کلرومتان، کلروفرم، ۱و۲-دی کلرواتان و زایلن و در فاز جامد (تحت حلال آزاد) بوسیله سیلیکا سولفوریک اسید و نانو سیلیکا سولفوریک اسید و پتاسیم تیوسیانات با خلوص بالا و بازده قابل قبول تهیه شدند. سپس با روش حلال آزاد *S*-تیوکارباماتهای نوع اول با استفاده از این دو کاتالیست با روش مشابهی تهیه شدند.

ساختمان تمامی ترکیبات سنتز شده با نقطه ذوب، FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ مشخص و تعیین گردید. برای ترکیبات جدید *X-ray*، CHNS و HRMS نیز اضافه شده است. تمامی ترکیبات نشان می‌دهد که گروه تیوکاربامات $(-\text{O-CS-NH}_2)$ ، و یا $(-\text{S-CO-NH}_2)$ کاملاً مسطح است. این به دلیل رزونانس نیتروژن و اکسیژن و یا گوگرد با گروه کربونیل یا تیوکربونیل است. *X-ray* *O*-تیوکارباماتهای آروماتیک نوع اول نشان می‌دهد که گروه تیوکاربامات بدلیل دوری از دافعه بین هیدروژن‌های حلقه فنیل با اتم گوگرد تقریباً عمود بر حلقه آروماتیک است.

سپس $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) پویای این *O*-تیوکارباماتهای نوع اول بوسیله طیفهای دمای متغیر به همراه *S*-تیوکارباماتهای نوع اول و کارباماتهای نوع اول مشابه در حلالهای دی متیل سولفوکساید، استونیتریل، استون و کلروفرم دوتره مطالعه شدند. ثابت سرعت (k_c) ، انرژی فعالسازی (ΔG^\ddagger) در دمای هم آمیزی (T_c) به ترتیب از معادلات گتاوسکی-هلم و آیرینگ محاسبه شدند. سد انرژی *O*-تیوکارباماتهای نوع اول در حلال استون و استونیتریل به طور متوسط تقریباً برابر 15 kcal/mol (14.4-16.2 kcal/mol) و حدود 1 kcal/mol بیشتر از حلال کلروفرم بدست آمد. این اختلاف به قطبیت بیشتر استون مشابه با فرایند چرخشی در آمیدها بدین صورت نسبت داده می‌شود که نقش حلال پوشی یا پیوند هیدروژنی یا هر دو در *O*-تیوکارباماتهای نوع اول بسیار مهم است. به طوریکه با افزایش پلاریته حلال (استون) سد انرژی نیز افزایش یافته است. این اثر حلال تقریباً مشابه کارباماتهای نوع اول بود.

سد انرژی *S*-تیوکارباماتهای نوع اول در حلال استون تقریباً برابر 13 kcal/mol و حدود 1 kcal/mol بیشتر از حلال کلروفرم بدست آمد و سد انرژی کارباماتهای نوع اول در حلال استون تقریباً برابر

13 kcal/mol و حدود 1 kcal/mol بیشتر از حلال کلروفرم بدست آمد که این اختلاف به قطبیت بیشتر استون مشابه با فرایند چرخشی در *O*-تیوکارباماتها نسبت داده می شود.

برای بررسی بیشتر و مقایسه بهتر انرژی آزاد فعالسازی (ΔG^\ddagger) با استفاده از Δv بدست آمد. Δv اختلاف جابجایی پیک ها در صفر کلوین می باشد که با برون یابی از رسم اختلاف جابجایی پیک ها در دماهای مختلف بدست می آید. میزان انرژی آزاد فعالسازی برای همه ترکیبات و در همه حلالها با این روش تقریباً به مقدار 1 kcal/mol کاهش یافت.

بررسی امکان وجود مقدار کم آب در استون بر روی انرژی آزاد فعالسازی (ΔG^\ddagger) *O*-تیوکارباماتها نوع اول در پدیده $^1\text{H-NMR}$ پویا نشان داد که وجود مقدار کم آب در استون هیچ اثری بر روی سد انرژی ندارد.

کلمات کلیدی: اسید جامد - سیلیکا سولفوریک اسید - حلال آزاد - *O*-تیوکارباماتها نوع اول و سوم -

S-تیوکارباماتها نوع اول و سوم - کارباماتها نوع اول و سوم - $^1\text{H-NMR}$ پویا - X-ray.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۱ | فصل اول: مقدمه |
| ۲ | ۱-۱- مقدمه..... |
| ۲ | ۲-۱- سنتز مواد آلی بدون استفاده از حلال..... |
| ۳ | ۳-۱- معایب استفاده از حلال های آلی..... |
| ۵ | ۴-۱- کارباماتها..... |
| ۵ | ۵-۱- خواص کارباماتها..... |
| ۵ | ۱-۵-۱- خواص آفت کشی..... |
| ۶ | ۱-۵-۱- الف- دی متیل کارباماتها..... |
| ۶ | ۱-۵-۱- ب- متیل کارباماتها..... |
| ۱۰ | ۲-۵-۱- خواص دارویی کارباماتها..... |
| ۱۱ | ۶-۱- کاربردهای سنتزی کارباماتها..... |
| ۱۱ | ۱-۶-۱- واکنش آزا مایکل انونها با کارباماتها..... |
| ۱۲ | ۲-۶-۱- محافظت آمینها به عنوان کاربامات با استفاده از پلیمر HOBt به عنوان کاتالیست |
| ۱۳ | ۳-۶-۱- استفاده از کاربامات به عنوان حدواسط سنتزی..... |
| ۱۳ | ۷-۱- سنتز کارباماتهای نوع اول..... |
| ۱۳ | ۸-۱- تیوکارباماتها..... |
| ۱۴ | ۱-۸-۱- نوآرایی تیوکارباماتها..... |
| ۱۴ | ۱-۸-۱- الف- محاسبه انرژی فعالسازی نوآرایی O-تیوکارباماتها به S- تیوکارباماتها..... |
| ۱۵ | ۱-۸-۱- ب- نوآرایی نیومن-کوارت..... |
| ۱۸ | ۱-۸-۱- ج- نوآرایی O-آلیل تیوکارباماتهای نوع اول..... |
| ۱۹ | ۱-۸-۱- د- نوآرایی O-متیل تیوکارباماتها به S-متیل تیوکارباماتها..... |
| ۲۰ | ۹-۱- خواص تیوکارباماتها یا تیواوره تانها..... |
| ۲۱ | ۱-۹-۱- خواص ضد عفونی کنندگی..... |
| ۲۲ | ۲-۹-۱- خواص آفت کشی..... |
| ۲۳ | ۳-۹-۱- خواص دارویی تیوکارباماتها..... |
| ۲۵ | ۴-۹-۱- استفاده از تیوکاربامات به عنوان مواد اولیه سنتزی..... |
| ۲۶ | ۴-۹-۱- الف- استفاده از تیوکارباماتها برای سنتز ایزوسیاناتها..... |
| ۲۶ | ۴-۹-۱- ب- استفاده از تیوکارباماتها برای سنتز تیولها..... |
| ۲۶ | ۴-۹-۱- ج- استفاده از تیوکارباماتها برای سنتز اوره ها..... |

| | |
|----|--|
| ۲۷ | ۱۰-۱- سننز تیوکارباماتها. |
| ۲۷ | ۱-۱۰-۱- سننز <i>O</i> - تیوکارباماتها. |
| ۲۷ | ۱-۱-۱۰-۱- سننز <i>O</i> - تیوکارباماتها بدون استخلاف روی اتم نیتروژن یا نوع اول..... |
| ۲۷ | ۱-۱-۱۰-۱- الف- اضافه کردن اتانول به تیوسیانیک اسید..... |
| ۲۸ | ۱-۱-۱۰-۱- ب- سننز آریل تیوکاربامات با استفاده از تری اتیل آمین و هیدروژن سولفید... |
| ۲۸ | ۱-۱-۱۰-۱- پ- سننز آریل تیوکاربامات با استفاده از تیوبنزاآمید..... |
| ۲۹ | ۱-۱-۱۰-۱- ت- سننز آریل تیوکاربامات با استفاده از <i>N,N</i> -دی متیل تیواوره..... |
| ۲۹ | ۱-۱-۱۰-۱- سننز <i>O</i> - تیوکارباماتها با یک استخلاف روی اتم نیتروژن یا نوع دوم..... |
| ۲۹ | ۱-۱-۱۰-۱- الف- اضافه کردن الکلها به ایزوتیوسیاناتها..... |
| ۳۰ | ۱-۱-۱۰-۱- ب- تیو اسی تیله کردن توسط <i>S,O</i> -دی استر از دی تیو کربنیک اسید..... |
| ۳۰ | ۱-۱-۱۰-۱- ج- اضافه کردن آریل آمینها به فنیل کلرو (تیوفرماٹ)..... |
| ۳۱ | ۱-۱-۱۰-۱- سننز <i>O</i> - تیوکارباماتها با دو استخلاف روی اتم نیتروژن یا نوع سوم..... |
| ۳۱ | ۱-۱-۱۰-۱- الف- اضافه کردن فنولها به <i>N,N</i> -دی متیل تیوکریمیل کلرید (DMTCC).... |
| ۳۲ | ۱-۱۰-۱- سننز <i>S</i> - تیوکارباماتها..... |
| ۳۲ | ۱-۱۰-۱- الف- اضافه کردن آب یا الکلها به تیوسیاناتها در حضور اسید سولفوریک..... |
| ۳۳ | ۱-۱۰-۱- ب- اضافه کردن آمینها به <i>S</i> -آلکیل کلرو(تیوفرماٹها)..... |
| | ۱-۱۰-۱- ج- اضافه کردن آمینها و تیولها به <i>S</i> -الکیل تری کلرو کربن(تیوفرماٹ) و تری کلرو استامیدها..... |
| ۳۳ | |
| ۳۴ | ۱۱-۱- تبدیل <i>O</i> -آلکیل تیوکارباماتها به آلکیل کر باماتها..... |
| ۳۵ | ۱۲-۱- تبدیل <i>S</i> -آلکیل تیوکارباماتها به آلکیل کر باماتها..... |
| ۳۶ | ۱۳-۱- NMR پویا..... |
| ۳۶ | ۱-۱۳-۱- فرآیندهای سرعت واصل عدم قطعیت هایزبرگ..... |
| ۳۷ | ۱-۱۳-۲- جابجایی شیمیایی، جفت شدن اسپین و سرعتهای تبادل..... |
| ۴۱ | ۱-۱۳-۳- انرژی های فعالسازی..... |
| ۴۳ | فصل دوم: بخش تجربی |
| ۴۴ | ۱-۲- مواد و تجهیزات..... |
| ۴۴ | ۲-۲- تهیه سیلیکاسولفوریک اسید و نانو سیلیکاسولفوریک اسید..... |
| ۴۵ | ۳-۲- تهیه تیوکارباماتها..... |
| ۴۵ | ۱-۳-۲- روش عمومی تهیه تیوکارباماتها در محلول..... |
| ۴۵ | ۲-۳-۲- روش عمومی تهیه تیوکارباماتها بدون استفاده از حلال..... |
| ۴۶ | ۲-۱-۳-۲- تهیه <i>O</i> - فنیل تیوکاربامات ۱۲۰..... |
| ۴۷ | ۲-۲-۳-۲- تهیه <i>O</i> - ۲- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۱..... |
| ۴۸ | ۳-۲-۳-۲- تهیه <i>O</i> - ۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲..... |
| ۵۰ | ۴-۲-۳-۲- تهیه <i>O</i> - (۲- ترشیو بوتیل ۴- متیل) فنیل تیوکاربامات ۱۲۳..... |
| ۵۲ | ۵-۲-۳-۲- تهیه <i>O</i> - متیل تیوکاربامات ۱۲۴..... |
| ۵۴ | ۶-۲-۳-۲- تهیه <i>O</i> - ۱- بوتیل تیوکاربامات ۱۲۵..... |
| ۵۵ | ۷-۲-۳-۲- تهیه <i>O</i> - ۲- بوتیل تیوکاربامات ۱۲۶..... |

| | |
|-----|--|
| ۵۶ |۲-۳-۸-تهیه S-اتیل تیوکاربامات ۱۲۷..... |
| ۵۸ |۲-۳-۹-تهیه S-۲- پروپیل تیوکاربامات ۱۲۸..... |
| ۶۰ |۲-۴-تهیه کارباماتها..... |
| ۶۰ |۲-۴-۱-تهیه اتیل کاربامات ۱۳۲..... |
| ۶۱ |۲-۴-۲-تهیه ۲- پروپیل کاربامات ۱۳۴..... |
| ۶۳ | فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری |
| ۶۴ |۳-۱- مزایای استفاده از روشهای بدون حلال..... |
| ۶۴ |۳-۲- تهیه کارباماتهای نوع اول..... |
| ۶۴ |۳-۲-۱- تهیه آلکیل کارباماتهای نوع اول..... |
| ۶۶ |۳-۲-۲- تهیه آریل کارباماتهای نوع اول..... |
| ۶۸ |۳-۳- تهیه تیوکارباماتها به روش بدون حلال..... |
| ۶۸ |۳-۳-۱- تهیه O-تیوکارباماتهای نوع اول..... |
| ۷۰ |۳-۳-۲- تهیه S-آلکیل تیوکارباماتهای نوع اول..... |
| ۷۳ |۳-۳-۳- روشهای آزمایش شده برای تهیه تیوکارباماتها در محلول و بدون استفاده از حلال..... |
| ۷۵ |۳-۴- بررسی O X-RAY -۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲..... |
| |۳-۵- مطالعه (۵۰۰ MHz) ¹ H-NMR پویای کارباماتها، O-تیوکارباماتها و S-تیوکارباماتها..... |
| ۷۷ |۳-۵-۱- مطالعه (۵۰۰ MHz) ¹ H-NMR پویای O-تیوکارباماتهای نوع اول..... |
| ۸۳ |۳-۵-۲- مطالعه (۵۰۰ MHz) ¹ H-NMR پویای S-آلکیل تیوکارباماتهای نوع اول..... |
| ۸۵ |۳-۵-۳- مطالعه (۵۰۰ MHz) ¹ H-NMR پویای آلکیل کارباماتهای نوع اول..... |
| ۹۰ |۳-۶-۲- نتایج حاصل از بررسی و مقایسه داده های آمیدها، کرباماتها و تیوکر باماتهای نوع اول و سوم..... |
| ۹۸ | منابع |
| ۱۰۶ | پیوست (طیفها) |

فهرست جدول ها

| صفحه | عنوان جدول |
|------|--|
| ۱۵ | جدول ۱-۱. انرژی فعالسازی (kcal mol^{-1}) و طول پیوندهای C-O ، C-S ، C-S (A محاسبه شده) |
| ۱۶ | جدول ۲-۱. تاثیر گروههای مختلف متصل به حلقه بنزن در دمای مورد نیاز برای انجام نوآرایی نیومن-کوارت و میزان نوآرایی انجام شده |
| ۱۸ | جدول ۳-۱. تاثیر کاتالیست در انجام نوآرایی نیومن-کوارت |
| ۲۰ | جدول ۴-۱. میزان نوآرایی O-متیل تیوکارباماتها به S-متیل تیوکارباماتها با استفاده از سولفوریک اسید در حلال کلروفرم |
| ۲۵ | جدول ۵-۱. تیوکارباماتها مورد مطالعه قرار گرفته برای درمان بیماری HIV و نتایج حاصل |
| ۳۵ | جدول ۶-۱. واکنش ترکیب 50a با یک اکی والان از NaOMe |
| ۴۱ | جدول ۷-۱. سدهای انرژی (برحسب kJ/mol) برای فرآیندهای تبادل نوعی، ارزش یابی شده با NMR. مقادیر مختلف از روشهای مختلف بدست آمده است |
| ۵۰ | جدول ۱-۲- آنالیز عنصری ترکیب O-۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲ |
| ۵۰ | جدول ۲-۲- داده های کریستالوگرافی O-۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲ |
| ۵۲ | جدول ۳-۲- آنالیز عنصری ترکیب O-۲- ترشیو بوتیل ۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۳ |
| ۵۲ | جدول ۴-۲- داده های کریستالوگرافی O-۲- ترشیو بوتیل ۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۳ |
| ۵۴ | جدول ۵-۲- آنالیز عنصری ترکیب O- متیل تیوکاربامات ۱۲۴ |
| ۵۴ | جدول ۶-۲- داده های کریستالوگرافی ترکیب O- متیل تیوکاربامات ۱۲۴ |
| ۵۸ | جدول ۷-۲- آنالیز عنصری ترکیب S-اتیل تیوکاربامات ۱۲۷ |

| | |
|----|--|
| ۵۹ | جدول ۲-۸- آنالیز عنصری ترکیب S-۲- پروپیل تیوکاربامات ۱۲۸ |
| ۶۰ | جدول ۲-۹- داده های کریستالوگرافی ترکیب S-۲- پروپیل تیوکاربامات ۱۲۸ |
| ۶۱ | جدول ۲-۱۰- آنالیز عنصری ترکیب اتیل کاربامات ۱۳۲ |
| ۶۲ | جدول ۲-۱۱- آنالیز عنصری ترکیب ۲- پروپیل کاربامات ۱۳۴ |
| ۶۵ | جدول ۳-۱. تهیه آلکیل کارباماتهای نوع اول ۱۴۳-۱۳۱ |
| ۶۷ | جدول ۳-۲. تهیه آریل کارباماتهای نوع اول ۱۵۵-۱۵۰ |
| ۶۸ | جدول ۳-۳. تهیه O-تیوکارباماتهای نوع اول ۱۲۶-۱۲۰ |
| ۷۰ | جدول ۳-۴. تهیه S-آلکیل تیوکارباماتهای نوع اول ۱۲۸ و ۱۲۷ |
| ۷۶ | جدول ۳-۵. گزیده‌ای از طولهای پیوند در ترکیب O-۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲ |
| ۷۶ | جدول ۳-۶. گزیده‌ای از زاویه های پیوند در ترکیب O-۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲ |
| | جدول ۳-۷. گزیده‌ای از زوایای تورشن یا پیچشی پیوند در ترکیب O-۴- متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲ |
| ۷۶ | تیوکاربامات ۱۲۲ |
| | جدول ۳-۸. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای O-تیوکارباماتها ی ۱۲۰ تا ۱۲۶ در CD_3COCD_3 ، CDCl_3 ، DMSO و CD_3CN |
| ۷۹ | جدول ۳-۹. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای O-تیوکارباماتها ی ۱۲۰ تا ۱۲۶ در CD_3COCD_3 ، CDCl_3 ، DMSO و CD_3CN با برون یابی از رسم نمودار در دمای صفر کلوین |
| ۸۱ | جدول ۳-۱۰. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای O-تیوکارباماتهای ۱۲۳ و ۱۲۵ در CD_3COCD_3 بدون آگیری |
| ۸۲ | جدول ۳-۱۱. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای O-تیوکارباماتهای ۱۲۳ و ۱۲۵ در CD_3COCD_3 بدون آگیری با برون یابی از رسم نمودار در دمای صفر کلوین |
| ۸۲ | جدول ۳-۱۲. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای S-تیوکارباماتهای ۱۲۷ و ۱۲۸ در CD_3COCD_3 ، CDCl_3 و CD_3CN |
| ۸۴ | جدول ۳-۱۳. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای S-تیوکارباماتهای ۱۲۷ و ۱۲۸ در CD_3COCD_3 ، CDCl_3 و CD_3CN با برون یابی از رسم نمودار در دمای صفر کلوین |
| ۸۵ | |

- جدول ۱۴-۳ داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای کارباماتهای ۱۳۲ و ۱۳۴ در CD_3COCD_3 ،
 ۸۶ CDCl_3
- جدول ۱۵-۳ داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای کارباماتهای ۱۳۲ و ۱۳۴ در CD_3COCD_3 و
 ۸۷ CDCl_3 با برون یابی از رسم نمودار در دمای صفر کلوین
- جدول ۱۶-۳. داده های $^1\text{H-NMR}$ پویای کارباماتهای ۱۶۰، ۱۶۱، ۱۶۲ و ۱۶۳ در
 ۸۸ CDCl_3 و CD_3COCD_3
- جدول ۱۷-۳. تاثیرات حلال بر روی سد چرخش آمیدها و کارباماتها
 ۸۹
- جدول ۱۸-۳- تاثیرات حلال بر روی سد چرخش N و N -دی متیل متیل کاربامات ۱۷۰،
 N و N -دی متیل O - متیل تیوکاربامات ۱۷۱، N و N -دی متیل S - متیل تیوکاربامات ۱۷۲،
 ۹۴ N و N -دی متیل- متیل دی تیوکاربامات ۱۷۳ و S -متیل دی تیوکاربامات ۱۷۴

فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان شکل |
|------|--|
| ۵ | طرح ۱-۱. ساختار کرباماتها |
| ۶ | طرح ۱-۲. ساختار دی متیلان، پیریمیکارب |
| ۷ | طرح ۱-۳. ۱-نفتیل متیل کربامات |
| ۷ | طرح ۱-۴. ساختار کاربوفوران، بندیکارب |
| ۸ | طرح ۱-۵. ساختار مگزا کربات، پروپوکسور و میتو کرب |
| ۹ | طرح ۱-۶. ترکیبات آلدیکارب، متومیل و تیودیکارب |
| | طرح ۱-۷. ترکیبات متیل دی تیوکرباماتها، دی متیل دی تیو کرباماتها، دی اتیل |
| ۱۰ | دی تیو کرباماتها و اتیلن بیس دی تیو کرباماتها |
| ۱۰ | طرح ۱-۸. ۲-فلوئورو-۶- <i>O</i> -پروپارژیل-۱۱-کربامات-۱۲-کتولید |
| ۱۱ | طرح ۱-۹. دیسکودرمولید |
| ۱۲ | طرح ۱-۱۰. واکنش آزا مایکل انونها با کرباماتها |
| | طرح ۱-۱۱. محافظت آمینها به عنوان کربامات با استفاده از پلیمر HOBt به عنوان |
| ۱۲ | کاتالیست |
| ۱۳ | طرح ۱-۱۲. استفاده از کربامات به عنوان حدواسط سنتزی |
| ۱۴ | طرح ۱-۱۳. انواع تیوکرباماتها |
| ۱۴ | طرح ۱-۱۴. نوآرایی تیوکربامات و حالت گذار نوآرایی |
| ۱۵ | طرح ۱-۱۵. نوآرایی نیومن-کوارت |
| ۱۷ | طرح ۱-۱۶. کاتالیست $Pd_2(dba)_3$ |
| ۱۷ | طرح ۱-۱۷. نوآرایی نیومن-کوارت با کاتالیست و بدون کاتالیست |

- ۱۸ طرح ۱-۱۸. نوآرایی نیومن-کوارت با کاتالیست $[Pd(tBu_3P)_2]$
- ۱۹ طرح ۱-۱۹. نوآرایی اسکونبرگ
- طرح ۱-۲۰. نوآرایی O -متیل تیوکارباماتها به S -متیل تیوکارباماتها با استفاده از سولفوریک
- ۲۰ اسید در حلال کلروفرم
- ۲۰ طرح ۱-۲۱. تیوکارباماتها نوع دوم
- ۲۱ طرح ۱-۲۲. آسیل تیوکارباماتها نوع سوم
- ۲۲ طرح ۱-۲۳. تیوکریماتها ضد عفونی کننده
- ۲۳ طرح ۱-۲۴. تیوکریماتها آفت کش
- ۲۳ طرح ۱-۲۵. ساختار مولینات
- ۲۴ طرح ۱-۲۶. ساختار چند مشتق تیوکاربامات مؤثر در درمان ایدز
- ۲۶ طرح ۱-۲۷. سنتز ایزوسیاناتها از تیوکارباماتها
- ۲۶ طرح ۱-۲۸. سنتز تیول از تیوکاربامات با استفاده از $LiAlH_4$
- ۲۶ طرح ۱-۲۹. سنتز تیول از تیوکاربامات با استفاده از $NaOH$ یا KOH
- ۲۷ طرح ۱-۳۰. سنتز اوره از تیوکاربامات
- ۲۷ طرح ۱-۳۱. اضافه کردن اتانول به تیوسیانیک اسید
- ۲۸ طرح ۱-۳۲. ساختار ۲و۶-دی ترشری بوتیل-۴-آلیل فنیل تیوکاربامات
- ۲۸ طرح ۱-۳۳. ساختار ۲و۴-دی متیل فنیل تیوکاربامات
- ۲۹ طرح ۱-۳۴. - سنتز پارا تولیل تیوکاربامات از N,N -دی متیل تیواوره و پارا تولیل سیانات
- ۲۹ طرح ۱-۳۵. اضافه کردن الکلها به ایزوتیوسیاناتها
- ۳۰ طرح ۱-۳۶. تیواسی تیله کردن توسط S, O -دی استر از دی تیو کربنیک اسید
- ۳۰ طرح ۱-۳۷. اضافه کردن آریل آمین به فنیل کلرو (تیوفرمت)
- ۳۱ طرح ۱-۳۸. اضافه کردن الکلها به N,N -دی متیل تیوکریمیل کلرید
- ۳۱ طرح ۱-۳۹. اضافه کردن الکلها به N,N -دی متیل تیوکریمیل کلرید در محیط اسیدی
- ۳۲ طرح ۱-۴۰. اضافه کردن فنولها به N,N -دی متیل تیوکریمیل کلرید در محیط بازی
- طرح ۱-۴۱. N,N -دی متیل تیوکریمیل کلرید و ۱۰۴-دیازابای سیکلو[۲،۲،۲]اکتان و

- ۳۲ N -متیل-۲-پیرولیدون
- ۳۳ طرح ۱-۴۲. اضافه کردن آب یا الکلها به تیوسیاناتها در حضور اسید سولفوریک
- ۳۳ طرح ۱-۴۳. اضافه کردن آمین و تیول به S -الکیل سه کلروکربن(تیوفرمت)
- ۳۴ طرح ۱-۴۴. تبدیل O -الکیل تیوکرپاماتها به الکیل کرپاماتها
- ۳۴ طرح ۱-۴۵. واکنش O -الکیل تیوکرپاماتها و ید
- ۳۵ طرح ۱-۴۶. تبدیل O -الکیل تیوکرپاماتها به الکیل کرپاماتها
- ۳۶ شکل ۱-۴۷. تبدیلات صورت بندی، وارونگی پیکربندی ایزومریزه شدن والانس
شکل ۱-۴۸. اثر دما بر طیف ^1H-NMR (MHZ۹۰) N,N -دی متیل استامید. یک سیستم
ساده تبادل متقابل
- ۳۷ شکل ۱-۴۹. طیف ^1H-NMR (۱۰۰MHZ) سیکلو هگزان در دمای $100^{\circ}C$ ، پیامهای
جداگانه برای پروتونهای استوایی (δ ۱.۷) و محوری (δ ۱.۲) نشان میدهد.
- ۳۸ شکل ۱-۵۰. طیف ^1H-NMR (۱۰۰MHZ) اتانول. نمونه دارای ناخالصی اسیدی (بالا) نمونه
خالص که جفت شدگی $HO-CH_2$ را نشان میدهد (پایین).
- ۳۹ طرح ۲-۱. ساختار O -فنیل تیوکرپامات ۱۲۰
- ۴۶ طرح ۲-۲. ساختار O -۲-متیل فنیل تیوکرپامات ۱۲۱
- ۴۷ طرح ۲-۳. ساختار O -۴-متیل فنیل تیوکرپامات ۱۲۲
- ۴۸ طرح ۲-۴. ساختار O -۲-ترشیو بوتیل ۴-متیل فنیل تیوکرپامات ۱۲۳
- ۵۱ طرح ۲-۵. ساختار O -متیل تیوکرپامات ۱۲۴
- ۵۳ طرح ۲-۶. ساختار O -۱-بوتیل تیوکرپامات ۱۲۵
- ۵۵ طرح ۲-۷. ساختار O -۲-بوتیل تیوکرپامات ۱۲۶
- ۵۶ طرح ۲-۸. ساختار S -اتیل تیوکرپامات ۱۲۷
- ۵۷ طرح ۲-۹. ساختار S -۲-پروپیل تیوکرپامات ۱۲۸
- ۵۸ طرح ۲-۱۰. ساختار اتیل کارپامات ۱۳۲
- ۶۰ طرح ۲-۱۱. ساختار ۲-پروپیل کارپامات ۱۳۴
- ۶۱ طرح ۳-۱. چگونگی ساخت الکیل کارپامتهای نوع اول ۱۴۳-۱۳۱
- ۶۵

- ۶۶ طرح ۲-۳. مکانیسم سنتز آلکیل کارباماتهای نوع اول
- ۶۶ طرح ۳-۳. چگونگی ساخت کارباماتهای آروماتیک نوع اول
- ۶۷ طرح ۴-۳. مکانیسم سنتز آریل کارباماتهای نوع اول
- ۶۸ طرح ۵-۳. چگونگی ساخت O -تیوکارباماتهای نوع اول
- ۶۹ طرح ۶-۳. مکانیسم پیشنهادی ساخت O -تیوکارباماتهای نوع اول ۱۲۶-۱۲۰
- ۷۰ طرح ۷-۳. چگونگی تهیه S -آلکیل تیوکارباماتهای نوع اول
- ۷۱ طرح ۸-۳. مکانیسم پیشنهادی نخست برای ساخت S -آلکیل تیوکارباماتهای نوع اول
- طرح ۹-۳. مکانیسم پیشنهادی برای انجام نوآرایی O -آلکیل تیوکاربامات به S -آلکیل تیوکاربامات
- ۷۲ تیوکاربامات
- ۷۵ طرح ۱۰-۳. تصویر X -ray ترکیب O -۴-متیل فنیل تیوکاربامات ۱۲۲
- ۷۸ طرح ۱۱-۳. ساختار O -تیوکارباماتها آلیفاتیک و آروماتیک نوع اول ۱۲۰ تا ۱۲۶
- ۸۴ طرح ۱۱-۳. ساختار S -آلکیل تیوکارباماتهای نوع اول ۱۲۷ و ۱۲۸
- ۸۶ طرح ۱۲-۳. ساختار آلکیل کارباماتهای نوع اول ۱۳۲ و ۱۳۴
- ۸۷ طرح ۱۲-۳. ساختار کارباماتهای نوع اول ۱۶۰ تا ۱۶۳
- ۸۸ طرح ۱۳-۳. ساختار آمیدها و کارباماتها ۱۶۴ تا ۱۶۹
- ۹۰ طرح ۱۴-۳. ساختار ترسیو بوتیل N -متیل- N -آریل کارباماتها
- ۹۱ طرح ۱۵-۳. ساختارهای رزونانسی کرباماتهای نوع اول
- ۹۳ طرح ۱۶-۳. تشکیل پیوند هیدروژنی استن با کرباماتهای نوع اول
- طرح ۱۷-۳. ساختار N و N -دی متیل N و N -دی متیل O -متیل کاربامات ۱۷۰، N و N -دی متیل O -متیل تیوکاربامات ۱۷۱، N و N -دی متیل S -متیل تیوکاربامات ۱۷۲، N و N -دی متیل-متیل دی-تیوکاربامات ۱۷۳ و S -متیل دی تیوکاربامات ۱۷۴
- ۹۳ تیوکاربامات ۱۷۳ و S -متیل دی تیوکاربامات ۱۷۴
- ۹۵ طرح ۱۸-۳. ساختارهای رزونانسی آمیدها و تیوآمیدها نوع سوم
- ۹۶ طرح ۱۹-۳. ساختارهای رزونانسی

فصل اول

روشهای تشکیل، نوآرایی، کاربرد و $^1\text{H-NMR}$
پویای تیوکارباماتها

۱-۱- مقدمه

مشکلات عدیده‌ای چون نابودی گونه‌های بیولوژیک در جنگل‌ها و منابع آبی، نابودی لایه ازن، آلودگی‌های پایین دستی ناشی از فعالیتهای کشاورزی کنترل نشده، آلودگی آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها، رها شدن آلاینده‌های آلی تجزیه‌ناپذیر در محیط زیست، تغییر اقلیم کره زمین همراه با حوادثی چون سیل، افزایش سطح اقیانوس‌ها و ... که همگی با توسعه صنعتی در سالیان اخیر همراه گشته است، چاره‌ای را جز حرکت به سوی فناوری‌های سبز باقی نگذاشته است. در این میان، به یقین می‌توان گفت علم شیمی نقشی کلیدی را در حفظ و اصلاح کیفیت زندگی، حفظ محیط زیست و رقابت پذیر ماندن صنایع شیمیایی اطراف ما برعهده خواهد داشت. براین اساس، نقش متخصصین علم شیمی اعم از شیمیدانان و مهندسين شیمی در حفظ و حراست از محیط زیست بسیار بیشتر از دیگر متخصصین علوم و فنون خواهد بود.

در واقع امروزه ما به فناوری‌های شیمیایی جدید و نوآورانه‌ای نیازمندیم که در عین حفظ کیفیت و کارایی بالا، بر سلامت انسان و محیط زیست اثر سوء نداشته باشند. روشن است که این مفهوم در سایر فناوری‌ها نیز صادق بوده و لذا، پیشرفت علوم و فنون بایستی تحت نظارت و کنترل دقیق برای پرهیز از چنین مخاطراتی صورت گیرد. در سالهای اخیر، نگرشی سازگار با محیط زیست به علم شیمی و فرآیندهای صنعتی مربوطه که شالوده اصلی بوجود آمدن فناوریهای شیمیایی سبز بوده، باعث بوجود آمدن چالش‌های فراوانی در صنعت، بخش آموزش دانشگاهی و زمینه‌های تحقیقاتی گردیده است. در این راستا علم شیمی به توسعه تکنیک‌های مختلف برای تولید محصولات بهتر با اثرات زیست محیطی کمتر می‌اندیشد. یکی از نگرشهای امیدوار کننده، سنتز مواد آلی بدون استفاده از حلال است.

۱-۲- سنتز مواد آلی بدون استفاده از حلال

گستره‌ی سنتزهای آلی بدون حلال تمام شاخه‌های شیمی آلی را تحت پوشش خود قرار داده است. این فرایندها می‌توانند شامل واکنش‌های جامد-جامد و گاز-جامد باشند که منجر به تولید تک ماده‌ای خالص می‌شود، بطوری که پس از اتمام واکنش نیازی به خالص سازی بیشتر با استفاده از حلال ندارد. واکنش‌های