





دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (آلی)

عنوان

سنتز سلنوسیاناتو-سولفونیل ایمین ها و دی سیانوپیریدین ها از سولفونو کیتین ایمین ها

نگارش

زهره طاهری

استاد راهنما

دکتر عیسی یآوری

تیر ۱۳۹۳

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

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم زهره طاهری رشته شیمی آلی تحت عنوان "سنتز سلنوسیاناتو- سولفونیل ایمین ها و دی سیانو پیریدین ها 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.

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

## 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، دانشجوینان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین 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 (اثری 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 آئین‌نامه‌های 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 ۸۷/۴/۱ 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.

«اینجانب اعظم شیخی دانشجوی رشته‌شیمی آلی ورودی سال تحصیلی ۱۳۹۱ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده علوم پایه متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه 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 آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت 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»

امضا: زهره طاهری

تاریخ: ۹۳/۰۴/۰۴

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

نظر به 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، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: 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 آلیاست که در سال ۱۳۹۳ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر عیسی یآوری، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر..... و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر... از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶: اینجانب اعظم شیخی دانشجوی رشته شیمی آلی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: زهره طاهری

تاریخ و امضا: ۹۳/۰۴/۰۴

مامصل آموخته هایم را

تقدیم می کنم به آنانکه مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است:

به استوار ترین تکیه گاهم ،دستان پرمهر پدرم، به سبزترین نگاه زندگی ام ،نگاه سبز

مادرم که هر چه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هر چه بکوشم قطره ای از دریای

بی کران مهربانی تان را سپاس نتوانم گفت.امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید

باغ بهشتم رضای شما. ره آوردی گران سنگ تر از این نداشتم تا به خاک پایتان نثار

کنم،باشد که حاصل تلاشم نسیم گونه غبار فستگی تان را بزداید.

بوسه بر دستان پر مهرتان

## تقدیر و تشکر

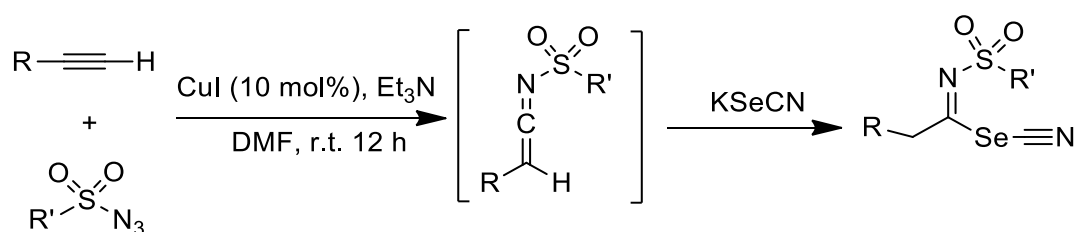
سپاس و ستایش یکتای بی همتای را که نامش آرامش بخش دل و یادش صفا بخش روح است.

برفورد لازم می داند تا به رسم ادب و حق شناسی کمال امتنان و نهایت ارادت قلبی او را نسبت به استاد بزرگوار و ارجمند جناب آقای دکتر عیسی یآوری ابراز نماید که راهنمای‌های ارزنده و مکی‌مانه ایشان همواره راهگشای و نقطه امید بود در لمظات دشوار تلاشم.

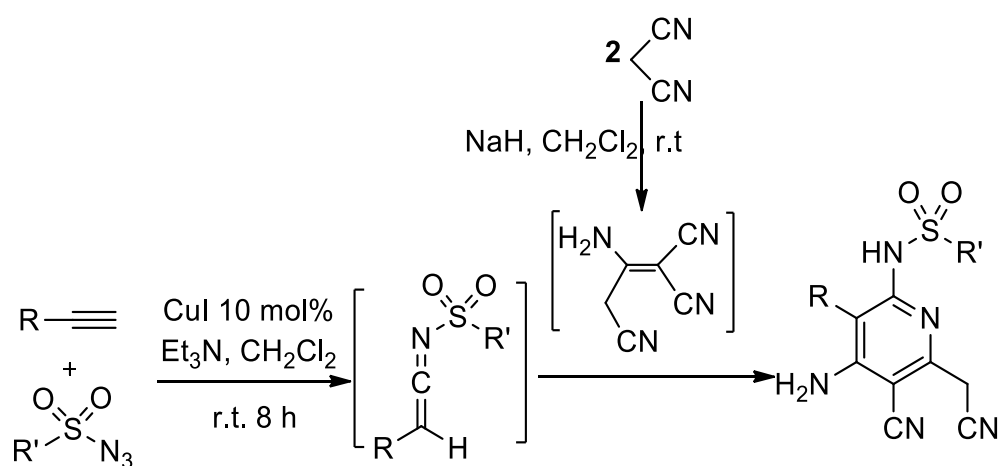
از اساتید محترم آقایان دکتر اکبر می‌دری، دکتر محمدزمان کسای، دکتر مسیون رضا دارابی که زحمت مطالعه و داوری رساله ماضر را متقبل شدند، نهایت سپاس و تشکر را دارم.

## چکیده

در این پایان نامه، واکنش سه جزئی آلکین‌های انتهایی، سولفونیل آزیدها و پتاسیم سلنوسیانات در مجاورت مس (I) دیده برای تشکیل مشتقات سلنوسیاناتو-سولفونیل ایمین‌های استخلاف‌دار، با بازده خوب، گزارش شده است.



همچنین، با استفاده از واکنش چهار جزئی سولفونیل آزیدها، ۲-آمینو-۱،۱،۳-تری سیانو پروپیلن و آلکین‌های انتهایی در مجاورت مس (I) دیده، مشتق‌های پیریدین با بازده خوب بدست آمده است.



کلید واژه‌ها: آلکین انتهایی، سولفونیل آزید، پتاسیم سلنوسیانات، ۲-آمینو-۱،۱،۳-تری

سیانو پروپیلن، کاتالیست مس، سلنوسیاناتو-سولفونیل ایمین، پیریدین.



**فصل اول : مهم ترین روش های سنتز کیتین ایمنین ها**

۲	۱-۱ مقدمه .....
۳	۲-۱ مهم ترین روش های سنتز کیتین ایمنین های خطی .....
۳	۱-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین با استفاده از معرف وپتیگ .....
۵	۲-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین از افزایش کاربن به ایزوسیانید .....
۷	۳-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین با استفاده از واکنش های حذفی .....
۷	۴-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین از طریق واکنش های نو آرایی .....
۹	۵-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین از طریق معرف های آلی فلزی .....
۹	۶-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین از طریق واکنش های چند جزئی بر پایه ایزوسیانید .....
۹	۱-۶-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین از طریق واکنش نف- ایزوسیانید .....
	۲-۶-۲-۱ سنتز کیتین ایمنین ها با واکنش ایزوسیانید، ترکیبات استیلنی کم الکترون و
۱۱	هسته دوست ها .....
۱۳	۷-۲-۱ کیتین ایمنین تولید شده از استیلید مس و آلکیل یا آریل سولفونیل آزیدها .....
۱۴	۳-۱ کیتین ایمنین های حلقوی .....

**فصل دوم : سنتز جدید مشتقات سلنو سیاناتو-سولفونیل ایمنین های استخلاف دار**

۱۷	۱-۲ مقدمه .....
----	-----------------

- ۲-۲ تهیه ترکیبات ارگانو سلنیوم ..... ۱۸
- ۲-۲-۱ از طریق جانشینی هالوژن ها و گروه های مرتبط ..... ۱۸
- ۲-۲-۲ با استفاده از نمک های دی آزونیوم ..... ۱۹
- ۲-۲-۳ از طریق واکنش های اکسیداسیون و احیاء ..... ۲۰
- ۲-۲-۴ از طریق تشکیل پیوند Se-CN ..... ۲۰
- ۳-۲ واکنش های سلنو سیانات های آلی ..... ۲۱
- ۳-۲-۱ افزایش به نیتریل ..... ۲۱
- ۳-۲-۲ جایگزینی گروه نیتریل ..... ۲۱
- ۳-۲-۳-۱ جایگزینی گروه نیتریل با هترواتم ..... ۲۱
- ۳-۲-۳-۲ جایگزینی گروه نیتریل با اتم کربن ..... ۲۲
- ۳-۳-۳ حذف گروه نیتریل ..... ۲۲
- ۴-۳-۲ ایزومری به ایزو سلنو سیانات ها ..... ۲۳
- ۴-۲ روش سنتزی جدید سلنو سیاناتو-سولفونیل ایمین های استخلاف دار ..... ۲۳
- ۵-۲ بحث و نتیجه گیری ..... ۲۶
- ۶-۲ مکانیسم پیشنهادی ..... ۲۷
- ۷-۲ بخش تجربی ..... ۲۸
- ۷-۲-۱ دستگاهها و مواد شیمیایی ..... ۲۸
- ۷-۲-۲ روش آزمایش ..... ۲۸

## فصل سوم: سنتز مشتقات دی سیانو پیریدین ها

- ۴۰ ..... ۱-۳ مقدمه
- ۴۲ ..... ۲-۳ مهمترین روش های سنتز پیریدین ها
- ۴۲ ..... ۱-۲-۳ روش های تراکمی
- ۴۲ ..... ۱-۲-۳ تراکم ۱،۵-دی کربونیل ها
- ۴۳ ..... ۲-۱-۲-۳ روش هانش
- ۴۴ ..... ۳-۱-۲-۳ روش بولمن-راتز
- ۴۵ ..... ۴-۱-۲-۳ استفاده از ۱،۳-دی کربونیل ها و ۳-آمینونون ها
- ۴۶ ..... ۵-۱-۲-۳ روش کرونگه
- ۴۷ ..... ۲-۲-۳ واکنش های حلقه زایی
- ۴۷ ..... ۱-۲-۲-۳ واکنش های دیلز-آلدر با ۱-آزا-دی ان ها
- ۴۸ ..... ۲-۲-۲-۳ واکنش کوندرات
- ۴۹ ..... ۳-۲-۲-۳ حلقه زایی [۲+۲+۲] کاتالیز شده با کبا لت
- ۵۰ ..... ۴-۲-۲-۳ حلقه زایی با اکسیم های سیرنشده
- ۵۰ ..... ۳-۳ روش سنتزی جدید برای دی سیانو پیریدین ها
- ۱-۳-۳ سنتز مشتق های دی سیانو پیریدین از واکنش سه جزئی آلکین انتهایی، سولفونیل  
آزید و ۲-آمینو-۳،۱،۱-تری سیانو پروپیلن در مجاورت مس یدید
- ۵۱ ..... ۲-۳-۳ بحث و نتیجه گیری

۴-۳-۳ مکانیسم پیشنهادی ..... ۵۴

۴-۳-۳-۱ بخش تجربی ..... ۵۴

۴-۳-۳-۲ دستگاهها و مواد شیمیایی ..... ۵۵

۴-۳-۳-۳ روش آزمایش ..... ۵۵

منابع و مراجع ..... ۶۹

## فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

۳۴	شکل (۱-۲) طیف IR ترکیب <b>۱۳b</b> .....
۳۵	شکل (۲-۲) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب <b>۱۳b</b> .....
۳۶	شکل (۳-۲) طیف باز شده $^1\text{H NMR}$ ترکیب <b>۱۳b</b> .....
۳۷	شکل (۴-۲) طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب <b>۱۳b</b> .....
۳۸	شکل (۶-۲) طیف جرمی ترکیب <b>۱۳b</b> .....
۶۲	شکل (۱-۳) طیف IR ترکیب <b>۶b</b> .....
۶۳	شکل (۲-۳) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب <b>۶b</b> .....
۶۴	شکل (۳-۳) طیف باز شده $^1\text{H NMR}$ ترکیب <b>۶b</b> .....
۶۵	شکل (۴-۳) طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب <b>۶b</b> .....
۶۶	شکل (۵-۳) طیف باز شده $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب <b>۶b</b> .....
۶۷	شکل (۶-۳) طیف جرمی ترکیب <b>۶b</b> .....

# فصل اول

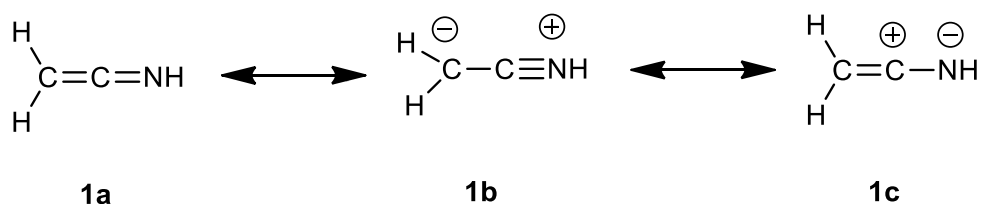
مهم ترین روش های سنتز کیتین  
ایمین ها

## ۱-۱ مقدمه

کیتین ایمین ها، با فرمول کلی  $R^1R^2C=C=NR^3$ ، یکی از مهمترین هتروکومولن ها و از حدواسط های مفید در شیمی آلی و به ویژه شیمی هتروسیکل به شمار می روند. اکثر کیتین ایمین ها، مایع روغنی بی رنگ، زرد کم رنگ و یا جامدهایی با دمای ذوب پایین هستند که تحت فشار خلاء قابل تقطیرند [۱]. در اغلب گزارش ها پیوند  $C=C=N$  به صورت تقریبا خطی گزارش شده است در حالیکه گروه بندی  $C=C=N$  اندکی خمیده است و مولکول کیتین ایمین تقارن موضعی  $C_s^1$  دارد. طیف زیر قرمز این ترکیبات جذب در ناحیه  $2000$  الی  $2090\text{cm}^{-1}$  که متعلق به فرکانس کششی  $C=C=N$  است، را نشان می دهد [۲]. کیتین ایمین ها به عنوان عامل آبزدا در سنتز پپتید ها و طیف گسترده ای از هتروسیکل ها، از راه تراکم این ترکیب با پیوند های قطبی و سیستم های غیر قطبی به کار برده شده اند [۳]. در سال های اخیر برخی از کمپلکس های آلی فلزی کیتین ایمینی نیز گزارش شده است [۴]. به همین دلیل توجه به این ترکیب ها و مطالعه ی در خصوص واکنش های مربوط به این گونه ی فعال در حال افزایش است. کیتین ایمین ها ساختارهای ایزوالکترون با آلن ها و کیتین ها هستند (در مورد ساده ترین شامل ۱۶ الکترون). این ترکیبات را می توان با ساختارهای رزونانسی زیر نمایش داد. مهم ترین ساختارهای رزونانسی **1a** و **1b** می باشند (شما ی ۱-۱).

---

<sup>1</sup> Local symmetry



شمای (۱-۱): ساختارهای رزونانسی کیتین ایمین ها

با توجه به ساختارهای رزونانسی کیتین ایمین، الکترون‌دوست‌ها به دلیل چگالی الکترونی با بار جزئی منفی در کربن بتا یا نیتروژن تمایل دارند به این موقعیت‌ها نزدیک شوند. در صورتی که هسته‌دوست‌ها به کربن آلفا اضافه می‌شوند [۵].

## ۲-۱ مهمترین روش‌های سنتز کیتین ایمین های خطی

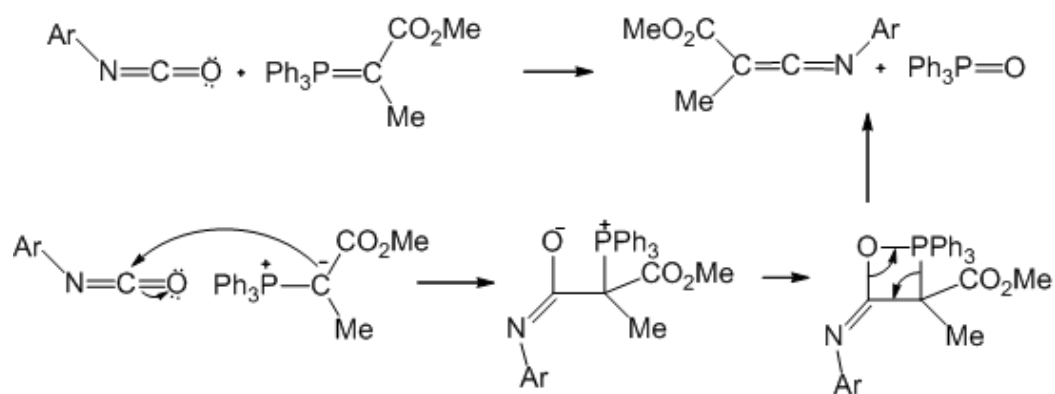
با توجه به اهمیت و کاربرد کیتین ایمین ها، سنتز این ترکیبات مورد توجه قرار گرفته است. روش های متنوعی برای سنتز این ترکیبات در منابع علمی گزارش شده که در این بخش به شماری از آن ها می پردازیم.

### ۱-۲-۱ سنتز کیتین ایمین ها با استفاده از معرف ویتگی

اولین روش برای سنتز کیتین ایمین توسط اشادینگر و هاوزر با واکنش ایلید های فسفر با ایزوسیانات در سال ۱۹۲۱ گزارش شد. مکانیسم واکنش شامل اضافه شدن ایلید فسفر به آریل ایزوسیانات، تشکیل حدواسط های بتایین و اکسافستتان و در نهایت خروج تری فنیل فسفین اکسید و تشکیل کیتین ایمین می باشد. واکنش ویتگی<sup>۲</sup> یکی از گسترده ترین روش های استفاده شده برای تشکیل پیوند C=N و C=C کیتین ایمین هاست [۶] (شمای ۱-۲).

<sup>2</sup> Wittig



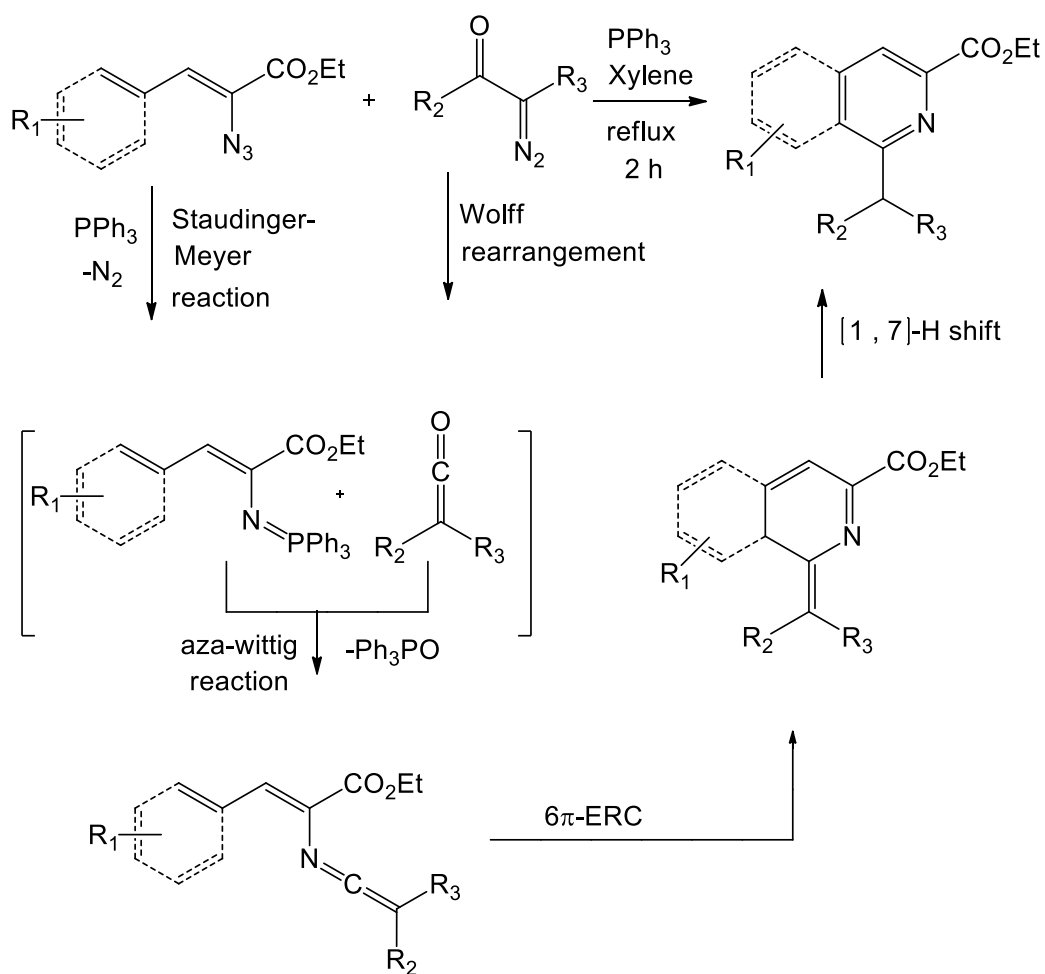


شمای (۱-۲): سنتز کیتین ایمین ها با واکنش ویتینگ

واکنش کوپل می تواند بین معرف آزا ویتینگ و کیتین ها نیز انجام شود. یکی از گزارش های جالبی که توسط یانگ و همکارانش منتشر شده است، سنتز مشتقات پیریدین یا ایزوکینولین به وسیله ی معرف آزا ویتینگ می باشد. مکانیسم این واکنش به ترتیب شامل واکنش اشتادینگر - مایر<sup>۳</sup>، نو آرایبی ولف<sup>۴</sup>، واکنش آزاویتینگ، بسته شدن حلقه و [۱،۷] هیدرید شیفت است [۷] (شمای ۱-۳).

<sup>3</sup> Staudinger-Meyer reaction

<sup>4</sup> Wolff rearrangement

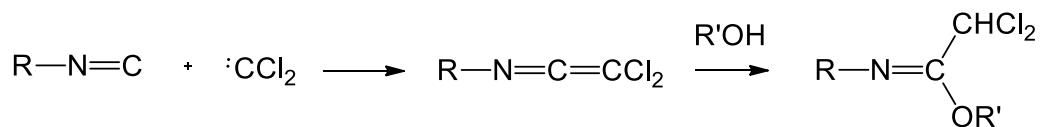


شمای (۳-۱): سنتز کیتین ایمین ها با معرف آزا ویتینگ

### ۲-۲-۱ سنتز کیتین ایمین از افزایش کاربن به ایزوسیانیید

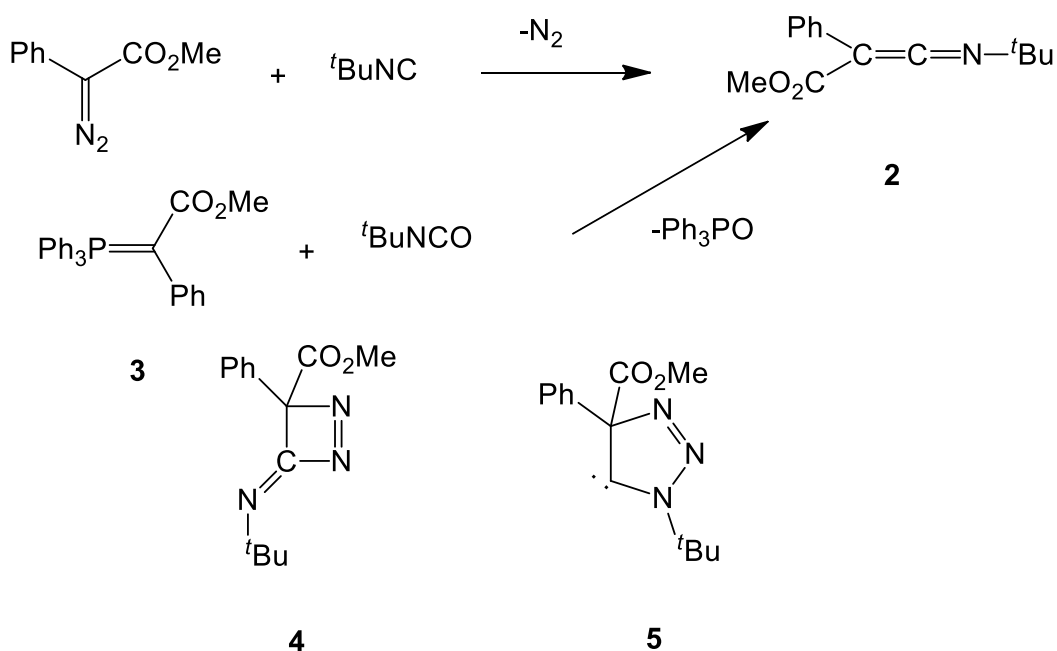
در اولین تلاش هالتوکس<sup>۵</sup>، از افزایش سیکلوهاگزیل ایزوسیانیید به دی کلروکاربن که به صورت درجا از کلروفرم و پتاسیم هیدروکسید در اتانول تولید کرد. موفق به سنتز کیتین ایمین از کاربن ها شد [۸] (شمای ۴-۱).

<sup>5</sup> Halleux



شمای (۴-۱): سنتز کیتین ایمین توسط هالتوکس

بعد از اولین گزارش توسط هالتوکس، سیگانک<sup>۶</sup> از واکنش متیل فنیل دی آزو استات با ترشری-بوتیل ایزوسیانید، کیتین ایمین ۲ را گزارش کرد [۹]. وی برای گزارش مکانیسم از واکنش ویتینگ ما بین ترشری-بوتیل ایزوسیانات و فسفوران (واکنش اشتادینگر-هاوزر) بهره می‌گیرد که با حذف فسفین اکسید کیتین ایمین تولید می‌شود. در نتیجه وی کیتین ایمین ۲ را از حدواسط های ۴ و ۵ با خروج آهسته نیتروژن پیش‌بینی می‌کند (شمای ۵-۱).

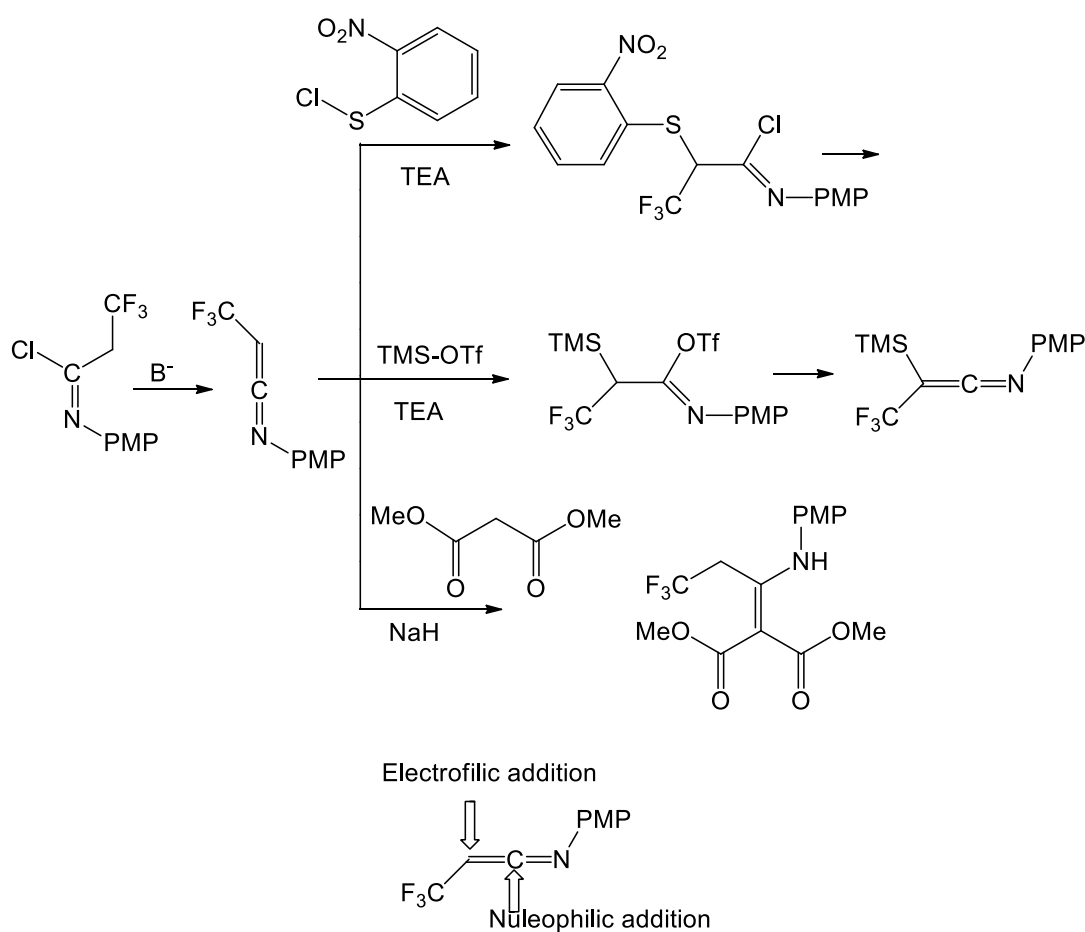


شمای (۵-۱): سنتز کیتین ایمین توسط سیگانک

<sup>6</sup> Ciganek

### ۳-۲-۱ سنتز کیتین ایمین از طریق واکنش های حذفی

در مجاورت یک باز مناسب، حذف از ایمیدوییل کلرید ها منجر به تشکیل تری فلئورو کیتین ایمین ها می شود که می توانند واکنش های افزایش الکترون دوستی و افزایش هسته دوستی را انجام دهند [۱۰] (شمای ۱-۶).



شمای (۱-۶): سنتز کیتین ایمین از طریق واکنش های حذفی

### ۴-۲-۱ سنتز کیتین ایمین ها از طریق واکنش های نوآرایی

به دلیل توانایی الکترون کشندگی قوی گروه نیتریل، هیدروژن های موقعیت آلفا نیتریل ها خاصیت اسیدی دارد. در مجاورت بازهای مناسب نیتریل **6** به  $\alpha$ -سیانوکر بانین **7** تبدیل می شود. سیلیل دار