



دانشگاه سوادکوه

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

موضوع:

واکنش سه جزئی ترشری بوتیل ایزوسیانید با دئوکسی
بنزوئین در مجاورت استرهای استیلنی

استاد راهنما:

دکتر سکینه اصغری

استاد مشاور:

دکتر ربابه بهارفر

اساتید داور:

دکتر رحمان حسین زاده

دکتر یعقوب صرافی

دانشجو:

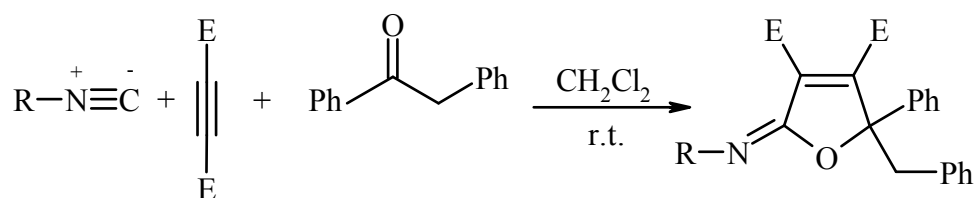
پریسا درویش نیا

بهار ۸۸

چکیده

واکنش های چند جزئی ایزوسیانید، جایگاه ویژه و مهمی در سنتز مواد شیمی آلی، خصوصاً سیستم های هتروسیکل گوناگون دارد. در این پایان نامه، ما واکنش دئوکسی بنزوئین با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات را در مجاورت آلکیل ایزوسیانیدها گزارش می کنیم که منجر به تشکیل دی آلکیل ۲- بنزوئیل-۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) ۲- فنیل-۲،۵- دی هیدرو-۳،۴- فوران دی کربوکسیلات می شود.

در این واکنش دئوکسی بنزوئین به عنوان یک الکترون دوست و نه دهنده پروتون عمل می کند. لذا مشتقات ایمینولاکتون تنها فراورده حاصل می باشد.



	R	E	Yield %
a	t-Bu	CO ₂ Me	60
b	t-Bu	CO ₂ Et	70
c	t-Bu	CO ₂ tBu	75
d	cyclohexyl	CO ₂ Me	60
e	cyclohexyl	CO ₂ Et	70

ساختار این فراورده ها بر اساس تجزیه کمی عنصری و طیف های ¹H NMR و ¹³C و IR تعیین شده

است.

ماهیت افزایشی ۱:۱:۱ فراورده ها از روی طیف Mass آن مشخص می شود که در هر مورد، یون مولکولی

آن در مقدار مناسبی از m/z ظاهر می شود.

واژه های کلیدی:

ترشری بوتیل ایزوسیانید، سیکلو هگزیل ایزوسیانید، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات، دئوکسی بنزوئین،

ایمینو لاکتون ها

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۲	۱-۱- ایزوسیانیدها.....
۳	۲-۱- تاریخچه.....
۳	۳-۱- ساختار ایزوسیانیدها.....
۶	۴-۱- خواص ایزوسیانیدها.....
۶	۵-۱- ساختار و ویژگی ایزوسیانیدها.....
۸	۱-۵-۱- طیف $^1\text{H NMR}$ ایزوسیانیدها.....
۹	۲-۵-۱- طیف IR ایزوسیانیدها.....
۱۰	۳-۵-۱- طیف UV ایزوسیانیدها.....
۱۰	۴-۵-۱- طیف جرمی ایزوسیانیدها.....
۱۱	۶-۱- کاربرد ایزوسیانیدها.....
۱۲	۷-۱- سنتز ایزوسیانیدها.....
۱۲	۱-۷-۱- واکنش آلکیل یدید و سیانیدنقره.....
۱۲	۲-۷-۱- واکنش دی متیل فرمامید و تیونیل کلرید.....
۱۳	۳-۷-۱- روش هافمن در تهیه ایزوسیانیدها.....
۱۳	۴-۷-۱- روش یوگی در تهیه ایزوسیانیدها.....
۱۳	۵-۷-۱- آبگیری با POCl_3
۱۴	۸-۱- واکنش های ایزوسیانیدها.....
۱۴	۱-۸-۱- واکنش با الکترون دوست ها.....
۱۴	۱-۸-۱-۱- واکنش با هالوژن ها.....
۱۵	۲-۸-۱-۱- واکنش با هالید های هیدروژن.....
۱۵	۳-۸-۱-۱- واکنش با اسیدهای کربوکسیلیک.....
۱۵	۴-۸-۱-۱- واکنش با بنزن دی آزونیوم-۲- کربوکسیلات.....
۱۶	۵-۸-۱-۱- واکنش با یون تروپلیوم.....
۱۶	۲-۸-۱-۱- واکنش با هسته دوست ها.....
۱۶	۱-۲-۸-۱- هیدرولیز اسیدی ایزوسیانیدها.....
۱۷	۲-۲-۸-۱- واکنش ایزوسیانیدها با واکنشگرهای آلی- فلزی.....
۱۷	۳-۸-۱- واکنش های حلقه سازی ایزوسیانیدها.....
۱۸	۱-۳-۸-۱- حلقه زایی سه تایی از ایزوسیانیدها [۱+۲].....
۲۰	۲-۳-۸-۱- حلقه زایی چهارتایی ایزوسیانیدها.....
۲۰	۱-۲-۳-۸-۱- حلقه زایی با پیوندهای دوگانه و سه گانه [۱+۲].....

- ۲۱ ۱-۳-۳-۲- حلقه زایی با ۱، ۳ دوقطبی ها [۱+۳].....
- ۲۲ ۱-۳-۳-۲- واکنش جای گیری ایزوسیانیدها با سیکلوپروپان ها، سیکلوپروپین ها و هتروسیکل های مشابه آن و با متیلن سیکلوپروپانها.....
- ۲۲ ۱-۳-۳- حلقه افزایشی پنج تایی ایزوسیانیدها.....
- ۲۳ ۱-۳-۳-۱- واکنش حلقه افزایشی پنج تایی [۲+۲+۱].....
- ۲۳ ۱-۳-۳-۱- واکنش با کتون های کم الکترون.....
- ۲۳ ۱-۳-۳-۲- واکنش با باز شیف.....
- ۲۴ ۱-۳-۳-۲- واکنش حلقه افزایشی پنج تایی [۴+۱].....
- ۲۴ ۱-۳-۳-۲- واکنش با کتون های سیر نشده- α ، β
- ۲۵ ۱-۳-۳-۲- واکنش با آسیل ایمین ها.....
- ۲۵ ۱-۳-۴- حلقه افزایشی شش تایی ایزوسیانیدها.....
- ۲۶ ۱-۹- واکنش های چند جزئی ایزوسیانیدها.....
- ۲۶ ۱-۹- واکنش پا سرنی.....
- ۲۷ ۱-۹-۲- واکنش یوگی.....
- ۱۰-۱- واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی و ترکیبات دارای مراکز الکترون دوست و هیدروژن اسیدی.....
- ۲۸

فصل دوم: بخش تجربی

- ۳۳ ۱-۲- بخش تجربی.....
- ۳۳ ۱-۱-۲- مواد و حلال های مورد استفاده.....
- ۳۴ ۱-۲-۲- دستگاه ها و لوازم مورد استفاده.....
- ۳۵ ۲-۲- واکنش سه جزئی دئوکسی بنزوئین با دی استرهای استیلنی و مشتقات ایزوسیانید.....
- ۳۵ ۱-۲-۲- خواص و مشخصات دئوکسی بنزوئین.....
- ۳۶ ۲-۲-۲- سنتز ترکیبات هتروسیکل با استفاده از واکنش سه جزئی دئوکسی بنزوئین، دی استرهای استیلنی و مشتقات ایزوسیانید.....
- ۳۷ ۲-۲-۲- روش کار عمومی سنتز دی آلکیل ۲- بنزیل -۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) -۲- فنیل -۳- و (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴a-e).....
- ۳۸ ۲-۲-۲- خواص و مشخصات طیفی دی متیل ۲- بنزیل -۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) -۲- فنیل -۳- و (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴a).....
- ۳۸ ۲-۲-۲- خواص و مشخصات طیفی دی اتیل ۲- بنزیل -۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) -۲- فنیل -۳- و (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴b).....
- ۳۹ ۲-۲-۲- خواص و مشخصات طیفی دی (ترشری- بوتیل) ۲- بنزیل -۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) -۲- فنیل -۳- و (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴C).....

- ۴۰ ۲-۲-۷- خواص و مشخصات طیفی دی متیل ۲- بنزیل - ۵- (سیکلو هگزیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴d).....
- ۴۱ ۲-۲-۸- خواص و مشخصات طیفی دی اتیل ۲- بنزیل - ۵- (سیکلو هگزیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴e).....
- ۴۲ ۲-۳- واکنش سه جزئی دئوکسی بنزوئین با مونواسترهای استیلنی و مشتقات ایزوسیانید.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۳ ۳-۱- مکانیسم پیشنهادی واکنش.....
- ۴۴ ۳-۲- بررسی طیف های دی متیل ۲- بنزیل - ۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴a).....
- ۴۶ ۳-۳- بررسی طیف های دی اتیل ۲- بنزیل - ۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴b).....
- ۴۷ ۳-۴- بررسی طیف های دی ترشری- بوتیل ۲- بنزیل - ۵- (ترشری- بوتیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴c).....
- ۴۹ ۳-۵- بررسی طیف های دی متیل ۲- بنزیل - ۵- (سیکلو هگزیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴d).....
- ۵۰ ۳-۶- بررسی طیف های دی اتیل ۲- بنزیل - ۵- (سیکلو هگزیل ایمینو) - ۲- فنیل - ۴,۳- (۲H) - فوران دی کربوکسیلات (۵۴e).....
- ۵۱ ۳-۷- بحث و بررسی.....
- ۵۵ ۳-۸- نتیجه گیری.....

فهرست شماها

عنوان	صفحه
فصل اول	
شمای ۱-۱: ساختار ایزوسیانید.....	۷
شمای ۱-۲: مقایسه کیفی اوربیتالهای جبهه ای ایزوسیانیدها با نیتریلها.....	۸
شمای ۱-۳: سنتز حلقه فوران.....	۱۱
شمای ۱-۴: سنتز ایزوسیانید از طریق واکنش بین آلکیل یدید و سیانید نقره.....	۱۲
شمای ۱-۵: تهیه ایزوسیانید از طریق واکنش بین دی متیل فرمامید و تیونیل کلرید.....	۱۲
شمای ۱-۶: تهیه فنیل ایزوسیانید به روش هافمن.....	۱۳
شمای ۱-۷: تهیه ایزوسیانیدها به روش یوگی.....	۱۳
شمای ۱-۸: مکانیزم آبگیری فرمامیدها با POCl_3	۱۴
شمای ۱-۹: واکنش ایزوسیانیدها با هالوژنها.....	۱۵
شمای ۱-۱۰: واکنش ایزوسیانیدها با هالیدهای هیدروژن.....	۱۵
شمای ۱-۱۱: واکنش با اسیدهای کربوکسیلیک.....	۱۵
شمای ۱-۱۲: واکنش با بنزاین.....	۱۶
شمای ۱-۱۳: واکنش با یون تروپیلوم.....	۱۶
شمای ۱-۱۴: هیدرولیز اسیدی ایزوسیانیدها.....	۱۷
شمای ۱-۱۵: واکنش ایزوسیانیدهای دارای هیدروژن α با واکنشگرهای آلی- فلزی.....	۱۷
شمای ۱-۱۶: واکنش ایزوسیانیدهای فاقد هیدروژن α با واکنشگرهای آلی- فلزی.....	۱۷
شمای ۱-۱۷: واکنش های حلقه سازی ایزوسیانیدها.....	۱۸
شمای ۱-۱۸: حلقه زایی سه تایی ایزوسیانیدها [۱+۲].....	۱۹
شمای ۱-۱۹: واکنش حلقه زایی ۲ و ۶- دی متیل فنیل ایزوسیانیدها با DMAD.....	۲۰
شمای ۱-۲۰: حلقه زایی ایزوسیانیدها با پیوندهای دو گانه و سه گانه.....	۲۱
شمای ۱-۲۱: حلقه زایی با ۱، ۳ دو قطبی.....	۲۲
شمای ۱-۲۲: واکنش جای گیری ایزوسیانیدها.....	۲۲
شمای ۱-۲۳: واکنش حلقه افزایی [۲+۲+۱].....	۲۳
شمای ۱-۲۴: واکنش با باز شیف.....	۲۳
شمای ۱-۲۵: حلقه افزایی [۴+۱] در حضور کاتالیزور.....	۲۴
شمای ۱-۲۶: حلقه افزایی [۴+۱] بدون کاتالیزور.....	۲۵
شمای ۱-۲۷: حلقه افزایی [۴+۱] آسیل ایمین ها.....	۲۵
شمای ۱-۲۸: حلقه افزایی شش تایی ایزوسیانیدها.....	۲۶
شمای ۱-۲۹: واکنش پاسرنی.....	۲۷
شمای ۱-۳۰: مکانیزم واکنش پاسرنی در حلالهای قطبی.....	۲۷

- ۲۸ شمای ۱-۳۱: مکانیزم واکنش یوگی
- ۲۹ شمای ۱-۳۲: واکنش آلدهیدها با ایزوسیانیدها و استرهای استیلنی
- ۲۹ شمای ۱-۳۳: مکانیزم واکنش آلدهیدها با ایزوسیانیدها و استرهای استیلنی
- ۳۰ شمای ۱-۳۴: واکنش کتون ها با سیکلو هگزیل ایزوسیانید و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات
- ۳۰ شمای ۱-۳۵: واکنش سه جزئی فنیل گلی اکسیلات با ایزوسیانیدها و استرهای استیلنی
- ۳۱ شمای ۱-۳۶: واکنش β -دی کتون ها با ایزوسیانیدها و استرهای استیلنی

فصل دوم

- ۳۶ شمای ۲-۱: واکنش سه جزئی مشتقات ایزوسیانید و استرهای استیلنی با دئوکسی بنزوئین

فصل سوم

- ۴۵ شمای ۳-۱: مکانیزم واکنش سه جزئی مشتقات ایزوسیانید و استرهای استیلنی با دئوکسی بنزوئین
- ۴۶ شمای ۳-۲: گسست های مشاهده شده در طیف جرمی ترکیب **۵۴a**
- ۴۸ شمای ۳-۳: گسست های مشاهده شده در طیف جرمی ترکیب **۵۴b**
- ۴۹ شمای ۳-۴: گسست های مشاهده شده در طیف جرمی ترکیب **۵۴c**
- ۵۱ شمای ۳-۵: گسست های مشاهده شده در طیف جرمی ترکیب **۵۴d**
- ۵۲ شمای ۳-۶: گسست های مشاهده شده در طیف جرمی ترکیب **۵۴e**
- ۵۳ شمای ۳-۷: مکانیزم پیشنهادی برای تشکیل کیتین ایمنین
- ۵۴ شمای ۳-۸: مکانیزم تشکیل مشتقات پیران از حدواسط کیتین ایمنین فرضی
- ۵۵ شمای ۳-۹: مکانیزم تشکیل مشتقات پیران
- ۵۷ شمای ۳-۱۰: واکنش $2H$ - فوران با هسته دوست ها
- ۵۷ شمای ۳-۱۱: واکنش $2H$ - فوران با دی ان ها
- ۵۸ شمای ۳-۱۲: واکنش کاهش $2H$ - فوران

فهرست جدول ها

صفحه

عنوان

جدول ۱-۱: مشخصات مولکولی CH_3NC و CH_3CN براساس مطالعات میکروویو..... ۵

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان	فصل سوم
۵۹	شکل ۱-۳: طیف ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴a	
۶۰	شکل ۲-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴a	
۶۱	شکل ۳-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴a	
۶۲	شکل ۴-۳: طیف ^{13}C NMR (۷۵/۵ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴a	
۶۳	شکل ۵-۳: طیف باز شده ^{13}C NMR (۷۵/۵ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴a	
۶۴	شکل ۶-۳: طیف Mass ترکیب ۵۴a	
۶۵	شکل ۷-۳: طیف IR ترکیب ۵۴a	
۶۶	شکل ۸-۳: طیف ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴b	
۶۷	شکل ۹-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴b	
۶۸	شکل ۱۰-۳: طیف ^{13}C NMR (۷۵/۵ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴b	
۶۹	شکل ۱۱-۳: طیف Mass ترکیب ۵۴b	
۷۰	شکل ۱۲-۳: طیف IR ترکیب ۵۴b	
۷۱	شکل ۱۳-۳: طیف ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴c	
۷۲	شکل ۱۴-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۳۰۰/۱ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴c	
۷۳	شکل ۱۵-۳: طیف ^{13}C NMR (۷۵/۵ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴c	
۷۴	شکل ۱۶-۳: طیف باز شده ^{13}C NMR (۷۵/۵ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴c	
۷۵	شکل ۱۷-۳: طیف باز شده ^{13}C NMR (۷۵/۵ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴c	
۷۶	شکل ۱۸-۳: طیف Mass ترکیب ۵۴c	
۷۷	شکل ۱۹-۳: طیف IR ترکیب ۵۴c	
۷۸	شکل ۲۰-۳: طیف ^1H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴d	
۷۹	شکل ۲۱-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴d	
۸۰	شکل ۲۲-۳: طیف ^{13}C NMR (۱۲۵/۸ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴d	
۸۱	شکل ۲۳-۳: طیف باز شده ^{13}C NMR (۱۲۵/۸ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴d	
۸۲	شکل ۲۴-۳: طیف باز شده ^{13}C NMR (۱۲۵/۸ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴d	
۸۳	شکل ۲۵-۳: طیف Mass ترکیب ۵۴d	
۸۴	شکل ۲۶-۳: طیف IR ترکیب ۵۴d	
۸۵	شکل ۲۷-۳: طیف ^1H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴e	
۸۶	شکل ۲۸-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴e	
۸۷	شکل ۲۹-۳: طیف باز شده ^1H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴e	
۸۸	شکل ۳۰-۳: طیف ^{13}C NMR (۱۲۵/۸ MHz, CDCl_3) ترکیب ۵۴e	

شکل ۳-۳۱: طیف Mass ترکیب δFe ۸۹

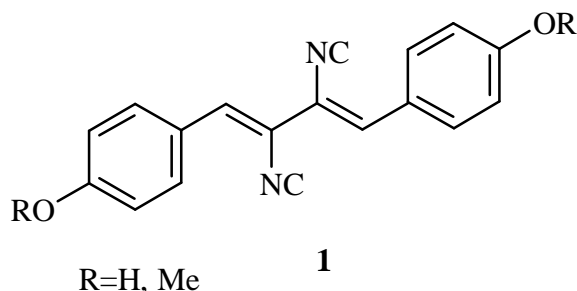
شکل ۳-۳۲: طیف IR ترکیب δFe ۹۰

1-1- ایزوسیانیدها

در سال های اخیر شیمی ایزوسیانیدها گسترش فراوانی یافته است. علی رغم اینکه سنتز و واکنش های این ترکیبات از سال 1970 به طور جدی مورد مطالعه قرار گرفته است ولی هنوز نکات ناشناخته فراوانی در زمینه این واکنش ها وجود دارد که باید بررسی شود. با این وجود شیمیدانهای آلی در ابداع روشهای جدید سنتز ترکیبات آلی از این ترکیبات استفاده می کنند. ایزوسیانیدها ترکیباتی فرار و غالباً با بوی بد و سمی می باشند. مکانیسم عمل ایزوسیانیدها در بدن انسان شبیه کربن مونوکسید می باشد که سیستم های آنزیمی و پروتئینی را هم بلوکه می کند [1]. گروه عاملی ایزوسیانیید به دلیل نوع فعالیتش با گروه های عاملی دیگر تفاوت دارد. ایزوسیانیدها به واسطه ویژگی کاربونی، بایوندهای چندگانه وارد واکنش شده و واکنش حلقه زایی انجام می دهند. از طرف دیگر ایزوسیانیدها از سر کربن گروه عاملی خود هم در واکنش های هسته دوستی و هم در واکنش های الکترون دوستی شرکت می کنند، کربن دوظرفیتی در طی این واکنش ها به کربن چهارظرفیتی تبدیل می شود [2].

تعدادی از ترکیبات آلی از طبیعت استخراج شده اند که دارای گروه ایزوسیانییدی هستند این ترکیبات

دارای ساختمانهای پیچیده ای هستند و دارای خواص آنتی بیوتیکی و ضدقارچی می باشند. دو ترکیب طبیعی با خواص آنتی بیوتیکی به نامهای زانتوسیلین¹ و مشتق مونومتیل اتر زانتوسیلین² که ساختمان آنها در زیر نشان داده شده است از این دسته ترکیبات هستند [3].



1-2- تاریخچه

تاریخچه ایزوسیانیدها در حقیقت به چند سال قبل از اینکه به عنوان رده جدیدی از ترکیبات معرفی شوند بر می گردد. شیمی ایزوسیانیدها از سال 1859، آن زمان که لایک³ [4] آلکیل سیانید را از واکنش آلکیل یدید و سیانید نقره به دست آورد، آغاز شد و سپس در سال 1867 توسط گاتیر⁴ و هافمن⁵ توسعه پیدا کرد. طی یک قرن، تنها دوازده ترکیب ایزوسیانیدی سنتز شد و این رشد کند به دلیل بوی نامطبوع ایزوسیانیدها بوده است.

1-3- ساختار ایزوسیانیدها

در سال 1930، لیندمن⁶ و ویگرب⁷ [5] براساس ساختار پیشنهادی لانگمیر⁸ [6] برای کربن مونوکسید،

¹Xanthocilin

²Xanthocilin mono methyl ether

³Like

⁴Gautier

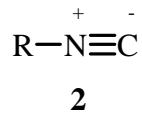
⁵Hofmann

⁶Lindemann

⁷Wiegreb

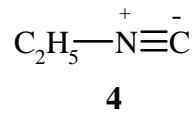
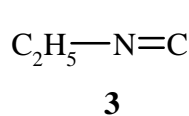
⁸Langmir

ساختار قطبی 2 را برای ایزوسیانیدها پیشنهاد کردند.

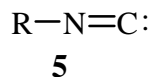


چندین سال بعد مایر⁹ [7] متیل سیانید و اتیل سیانید را از طریق آلکیل دارشدن سیانیدنقره - بدون این که متوجه شود ایزوسیانید را جدا کرده است - گزارش کرد. در همان سال هافمن [8] چندین ایزوسیانید را سنتز کرد. برای مثال از واکنش آمین ها با کلروفرم در مجاورت پتاسیم هیدروکسید، فنیل ایزوسیانید بدست آمد.

گاتیر و هافمن مطالعات زیادی روی ساختار این ترکیبات به خصوص پیوند NC انجام دادند. سپس گاتیر با توجه به اینکه کربن انتهایی دوظرفیتی است دو ساختار رزونانسی 3 و 4 را برای اتیل ایزوسیانید پیشنهاد کرد.



سپس نف¹⁰ [9] مطالعات بیشتر در این مورد انجام داد. به طوری که او بر مبنای واکنش های افزایشی α بر روی کربن ایزوسیانید، ساختار سیرنشده 5 را که کربن انتهایی خصلت دوظرفیتی دارد مورد تأیید قرارداد.



⁹Meyer
¹⁰Nef

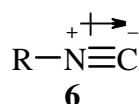
در سال 1930 ساختار قطبی 2 توسط لیندمان و ویگرب [10] برای ایزوسیانیدها پیشنهاد شد که مانند ساختار کربن مونوکسید- همانطوری که توسط لانگمیر [11] بدیهی فرض شده بود- بهترین تطبیق را با قاعده هشت تایی داشت.

در همان سال هامیک¹¹ و همکارانش نشان دادند که جهت ممان دوقطبی در گروه ایزونیتریل در خلاف جهت ممان دوقطبی در گروه سیانید است. مطالعات گسترده ای که با ریزموج به عمل آمد ساختار 2 را مورد تأیید قرار داد. این نتایج خطی بودن سیستم پیوندی C-N-C را ثابت می کند [12]. جدول 1-1 نتایج بدست آمده از این مطالعات را در مورد متیل ایزوسیانید و متیل سیانید نشان می دهد.

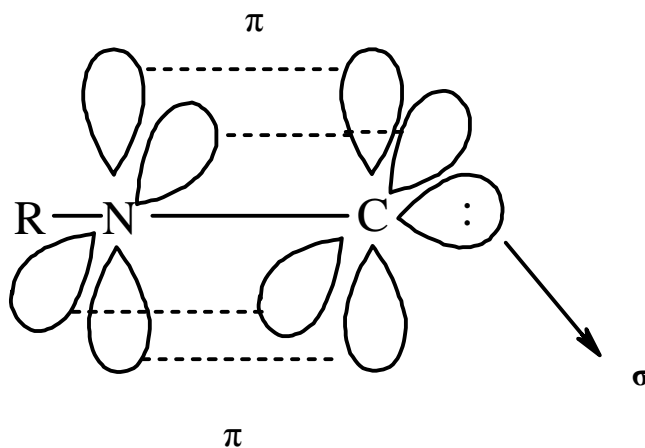
جدول 1-1: مشخصات مولکولی CH₃NC و CH₃CN براساس مطالعات میکروویو

	d CH (Å)	d CC (Å)	d CN (Å)	d NC (Å)	<HCH(deg)
CH ₃ NC	1/094	-	1/427	1/175	109/8
CH ₃ CN	1/092	1/460	-	1/167	109/8

براساس این شواهد ساختار 2 با پیوند سه گانه تطبیق دارد. در حال حاضر برای نمایش ایزوسیانید از ساختار 6 استفاده می شود.



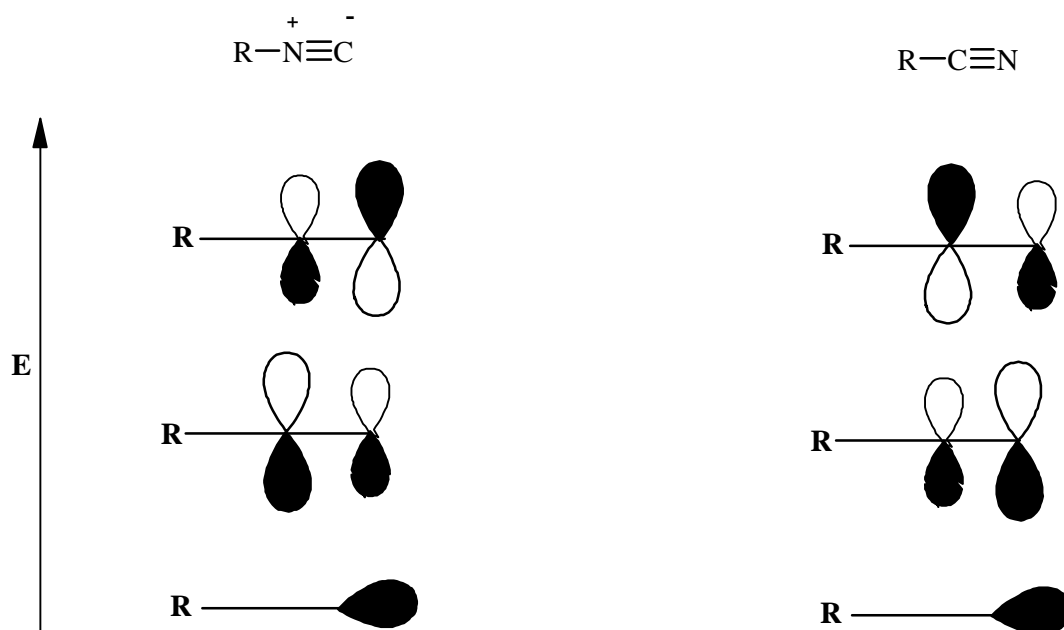
¹¹Hammick



شمای 1-1: ساختار ایزوسیانیید

مقایسه کیفی اوربیتال های جبهه ای ایزوسیانیدها با نیتریل ها نشان دهنده اختلاف در فعالیت دو گروه عاملی با ساختار رزونانسی مشابه می باشد. ضریب اوربیتالی اتم کربن ایزوسیانیید ها در اوربیتال π^* بزرگتر می باشد، بنابراین حمله هسته دوست ها به اتم کربن ایزوسیانیدها بهتر صورت می گیرد. ایزوسیانیید هم می تواند به عنوان σ -doner با الکترون دوست ها وارد واکنش شود و هم به عنوان π -doner کربن از نیتروژن σ -doner قویتری می باشد در حالیکه نیتروژن π -doner بهتری نسبت به کربن است ولی در واکنش با الکترون دوست ها خصلت دهندگی کربن بر نیتروژن می چربد و الکترون دوست ها با اوربیتال σ از HOMO-1 و در نتیجه با اتم کربن ایزوسیانیید واکنش می دهند.

از طرف دیگر نیتریلها نیز با هسته دوست ها به دلیل بالاتر بودن ضریب اوربیتالی π^* اتم کربن از سرکربن واکنش می دهند و با الکترون دوست ها، اتم نیتروژن نیتریل ها که ضریب اوربیتالی بزرگتری در اوربیتال π دارد، وارد واکنش می شود [18] (شمای 1-2).



شمای 1-2: مقایسه کیفی اوربیتالهای جبهه ای ایزوسیانیدها با نیتریلها

1-5-1- طیف ^1H NMR ایزوسیانیدها

در ایزوسیانیدها کم بودن چهار قطبی هسته ای منجر به ایجاد گرادیان میدان الکتریکی ضعیفی در اطراف نیتروژن می شود و در نتیجه جفت شدن پروتونهای اتم کربن α یا β با اتم ^{14}N به خوبی مشاهده می شود. به همین دلیل می توان ثابت کوپلاژ اسپین-اسپینی ($^{14}\text{N}-^1\text{H}$) را در ایزوسیانیدها اندازه گیری کرد. در حالیکه این اندازه گیری برای بسیاری از ترکیبات آلی نیتروژن دار ممکن نمی باشد.

به عنوان مثال در متیل ایزوسیانیید یک جذب سه تایی در 3/17 ppm با ثابت جفت شدن $^2J_{\text{NH}}=2.4 \text{ Hz}$ دیده می شود که مربوط به پروتونهای کربن α می باشد، این نوع جفت شدن با ثابت $J=1\sim 3\text{Hz}$ از ویژگی های ایزوسیانیدها می باشد [19]. البته در ایزوسیانیدهای آلی و آروماتیک امکان جفت شدن فراهم نیست.

تشکیل پیوند هیدروژنی ساختار 2 را پایدار می کند و در نتیجه منجر به افزایش فرکانس می شود. به عنوان مثال ν_{NC} مربوط به ترکیب ترشری بوتیل ایزوسیانیید در حلال اتانل 2150 cm^{-1} می باشد که می توان آن را به تشکیل پیوند هیدروژنی در فرم باردار نسبت داد [21].

1-5-3- طیف UV ایزوسیانیدها

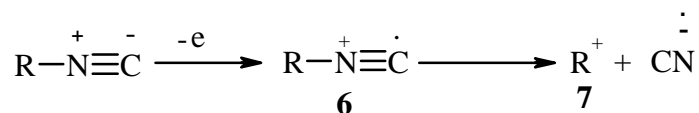
طیف UV نزدیک ایزوسیانیدهای آلیفاتیک [22] به طور غیرعادی شدت کمی دارد و ضریب جذب مولی سیکلو هگزیل ایزوسیانیید در 2537 \AA حدود $0.3 \text{ Lit. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ است.

1-5-4- طیف جرمی ایزوسیانیدها

طیف جرمی ایزوسیانیدهای آلیفاتیک بسیار شبیه نیتریل ها می باشد. بیشتر ایزوسیانیدهای آلیفاتیک تولید پیک های $(M+H)^+$ و $(M-H)^+$ می کنند که باعث سهولت تعیین وزن مولکولی در غیاب پیک یون مولکولی می شود. ایزوسیانیدهای آلیفاتیک متحمل دو شکست مهم می شوند:

1- شکست α : طی این شکست ایزوسیانیید با از دست دادن گروه عاملی $-N\equiv C$ خود تبدیل به

کربوکاتیون می شود که پیک آن در طیف جرمی مشاهده می شود.



2- از دست دادن HCN: طی این فرایند که در ایزوسیانیدهای با زنجیر بلندتر احتمال وقوع آن

افزایش می یابد، از دست دادن یک مولکول HCN منجر به ایجاد پیک M-27 می شود.

ایزوسیانیدهای آروماتیک نیز متحمل شکست های متفاوتی می شوند که مهمترین آنها از دست دادن

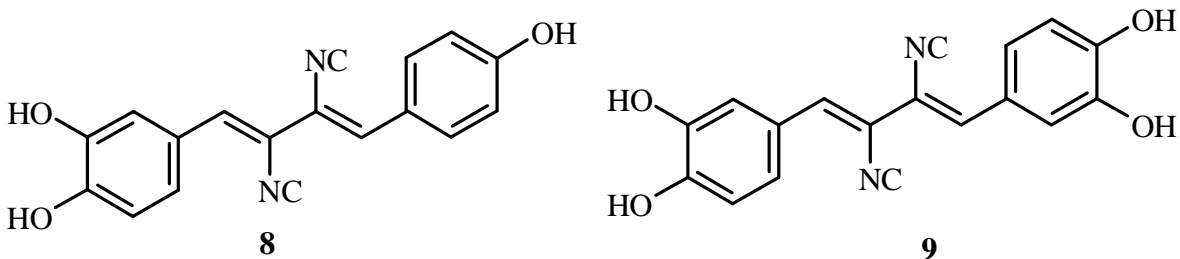
HCN همانند ایزوسیانیدهای آلیفاتیک می باشد.

1-6- کاربرد ایزوسیانیدها

بسیاری از ایزوسیانیدها، مستقیماً به عنوان دارو، نظیر آنتی بیوتیک ها مورد استفاده قرار می گیرند.

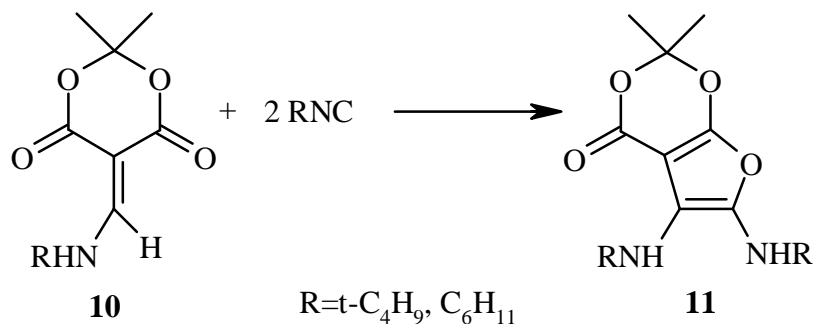
زانتوسیلین₁ Y₈ و زانتوسیلین₂ Y₉ فراورده هایی شناسایی شده از پنی سیلینیم نوتاتم می باشند. ساختمان

این ترکیبات به کمک آنالیزهای مختلف شیمیایی و روش های طیف سنجی تأیید شده است.



همچنین از آنها در سنتز ایمیدازولها، اکسازولها، حلقه پیرول، حلقه ایندول و حلقه فوران

استفاده می شود. به عنوان مثال سنتز حلقه فوران در شمای 1-3 نشان داده شده است.



شمای 1-3: سنتز حلقه فوران

ایزوسیانیدها در صنعت نیز کاربرد دارند، ایزوسیانیدها با برخی از فلزات سنگین، کمپلکسهای

پایداری تشکیل می دهند از این رو با توجه به این ویژگی ایزوسیانیدها امروزه به کمک این گونه ترکیبات،

یونهای فلزات سنگین را از آب جدا می کنند [23].