



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش آلی

عنوان:

مطالعه واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیاناتها

در سنتز ترکیبات آلی

استاد راهنما:

دکتر رضا حیدری

استاد مشاور:

دکتر مسعود کیخوائی

تحقیق و نگارش:

ایلناز آرتا

(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 مطالعه واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها در سنتز ترکیبات آلی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو ایلناز آرتا 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.

ایلناز آرتا

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:	رضا حیدری	
استاد مشاور:	مسعود کیخوائی	
داور ۱:	ابراهیم ملاشاهی	
داور ۲:	نیلوفر اکبرزاده	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	خلیل ا... طاهری	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب ایلناز آرتا تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه 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 پایان نامه 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 می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: ایلناز آرتا

امضاء

تقدیم به:

پدر دلسوز ، مادر مهربانم و همسر عزیزم که در این راه مرا یاری کردند.

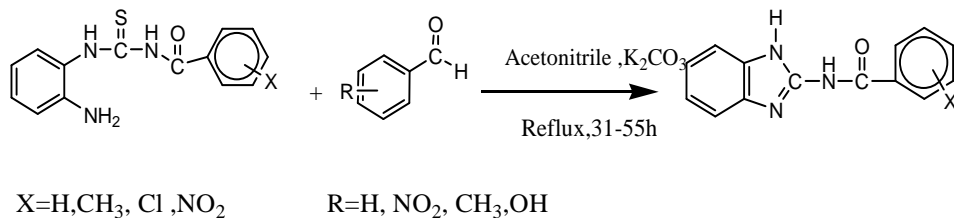
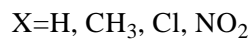
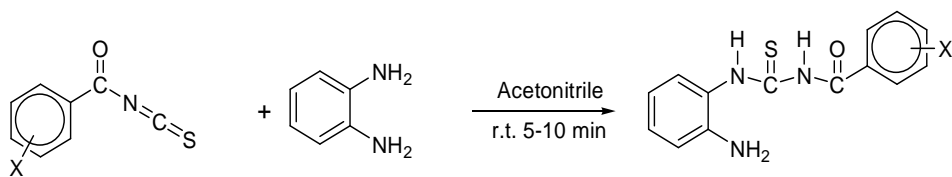
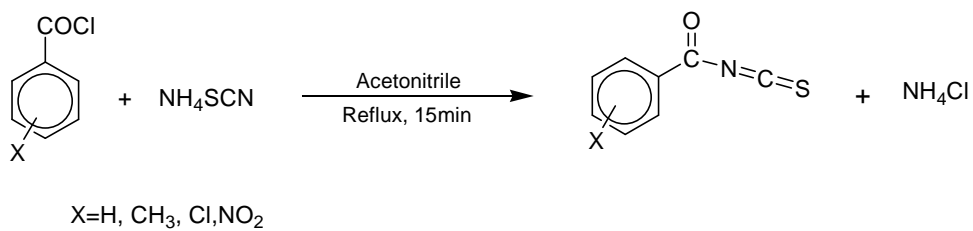
سپاسگزاری

سپاس خدای را عزوجل

اکنون که به لطف خداوند مهربان این پایان نامه به سرانجام رسیده است، جا دارد از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر رضا حیدری که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم همچنین از استاد مشاور گرانمایه جناب آقای دکتر مسعود کیخایی تشکر و قدردانی می کنم. از استادان محترم جناب آقای دکتر ابراهیم ملاشاهی و سرکار خانم دکتر نیلوفر اکبرزاده به خاطر داوری و ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را دارم. از تمامی دوستانم در آزمایشگاه تحقیقات نیز سپاسگزارم.

چکیده:

در این تحقیق، واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با اورتو- فنیلن دی آمین و سپس محصول حاصله با مشتقات بنزآلدئید در حضور باز مورد مطالعه قرار گرفت. مشتقاتی از ۲- بنزآمیدو بنزیمیدازول به عنوان محصول واکنش به دست آمد.



کلمات کلیدی: بنزوئیل ایزوتیوسیانات - اورتو فنیلن دی آمین - بنزآلدئید - بنزآمیدو بنزیمیدازول

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۱-۱-۱- واکنش های هسته دوستی
۳	۱-۲-۱- واکنش های حلقه افزایی
۴	۲-۱- برخی روشهای تهیه ایزوتیوسیانات ها
۴	۱-۲-۱- سنتز اندریش - کالوزا (Andreasch-kaluza)
۴	۲-۲-۱- روش هوفمن- دلپین (Hofmann-Delepine)
۵	۳-۲-۱- روش ون براون (Von braun)
۵	۴-۲-۱- روش اسلوتا- درسler (Slotta-Dressler)
۶	۵-۲-۱- سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفینیمین ها (Phosphinimines)
۶	۶-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه
۷	۷-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه
۷	۸-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها
۸	۹-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ
۹	۱۰-۲-۱- برخی روش های دیگر در سنتز ایزوتیوسیانات ها
۱۱	۳-۱- واکنش های مهم ایزوتیوسیانات ها
۱۲	۱-۳-۱- نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
۱۳	۲-۳-۱- واکنش های افزایشی دارای گروه آمینو یا آمیدو
۱۳	۱-۲-۳-۱- واکنش با آمینو اسید ها و آمینو اسید نیتریل ها
۱۳	۲-۲-۳-۱- واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها
۱۴	۳-۲-۳-۱- واکنش با هیدرازید ها و هیدرازین ها
۱۵	۴-۲-۳-۱- واکنش با گروه آمیدی
۱۶	۵-۲-۳-۱- واکنش با آمین دارای دو گروه نوکلئوفیلی
۱۶	۶-۲-۳-۱- واکنش با آمینو و آمیدو هالو پیریدین ها
۱۷	۳-۳-۱- تشکیل تیو کربامات ها
۱۷	۴-۳-۱- واکنش با کربوکسیلیک اسید ها
۱۸	۱-۴-۳-۱- واکنش با منو و دی کربوکسیلیک اسید ها
۱۸	۲-۴-۳-۱- واکنش با N-آسیل آمینو اسید ها

۱۸	۵-۳-۱- سنتز های شامل باز مزدوج اسید های کربنی و ایلید ها
۱۹	۱-۵-۳-۱- واکنش با باز های کربنی
۱۹	۲-۵-۳-۱- واکنش با ایلید ها
۲۰	۶-۳-۱- واکنش های دارای یک پیوند فعال C=C
۲۰	۱-۶-۳-۱- واکنش با انامین ها
۲۰	۲-۶-۳-۱- واکنش های شامل حلقه های هترو سیکلی
۲۱	۷-۳-۱- حلقه زایی
۲۱	۱-۷-۳-۱- حلقه افزایی [۲+۲]
۲۱	۲-۷-۳-۱- حلقه افزایی [۳+۲]
۲۲	۳-۷-۳-۱- حلقه افزایی [۴+۱] و [۴+۲]
۲۲	۸-۳-۱- برخی واکنش های مهم بنزوئیل ایزوتیوسیانات
۲۲	۱-۸-۳-۱- سنتز H ₄ -[۱،۳] دی تیولو [b-۴،۵] پیرول ها
۲۳	۲-۸-۳-۱- واکنش ۲- آمینو بنزوتیازول ها با بنزوئیل ایزوتیوسیانات
۲۳	۳-۸-۳-۱- حلقه زایی بنزوئیل ایزوتیوسیانات تحت شرایط فریدل- کرافتس
۲۴	۴-۸-۳-۱- واکنش دیازو متان با بنزوئیل ایزوتیوسیانات
۲۵	۵-۸-۳-۱- واکنش غیر فضا گزین ۲- آمینو-۲- تیازولین و بنزوئیل ایزوتیوسیانات
۲۷	۶-۸-۳-۱- سنتز ۲،۱ دی فنیل-۵،۶،۷،۸- تترا هیدرو کوئینا زولینون-(H ₁) ^۴ -تیون با استفاده از بنزوئیل ایزوتیوسیانات
۲۷	۷-۸-۳-۱- آسیل ایزوتیوسیانات ها به عنوان واکنش گر های مؤثر ناقل تیوسیانات
۲۸	۸-۸-۳-۱- واکنش بین آسیل ایزوتیوسیانات ها و β- دی کتون های حلقوی
۲۸	۹-۸-۳-۱- واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات با هیدرازون ها
	۱۰-۸-۳-۱- سنتز تیو اوره های تک استخلافه و N,N- دو استخلافه با بنزوئیل ایزو تیو سیانات
۲۹	سیانات
۲۹	۴-۱- برخی از روشهای سنتز ایمیدازول
۲۹	۱-۴-۱- تهیه ۲، ۴(۵)- دی آریل ایمیدازول
۳۰	۲-۴-۱- سنتز ۲، ۴(۵)- تری آریل ایمیدازول
۳۰	۳-۴-۱- واکنش مس - کاتالیزگر
۳۰	۴-۴-۱- سنتز ایمیدازول با کاهش اورتو-نیتره آنیلین در حضور آلدئید
۳۱	۵-۴-۱- سنتز ایمیدازول با اورتو- فنیلن دی آمین در حضور آلدئید و H ₂ O ₂
۳۱	۶-۴-۱- سنتز ایمیدازول با اورتو- فنیلن دی آمین در حضور آلدئید و Oxone
۳۱	۷-۴-۱- سنتز بنزیمیدازول، بنزوکسازول و بنزوتیازول
۳۲	۸-۴-۱- سنتز از طریق آریل امینو اکسیم ها
۳۳	فصل دوم: بخش تجربی
۳۴	۱-۲- دستگاهها و مواد شیمیایی مورد استفاده در شناسایی محصولات
۳۵	۲-۲- روش کار عمومی سنتز بنزوئیل ایزوتیوسیانات
	۳-۲- روش کار عمومی جهت واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ارتو فنیلن دی آمین
۳۶	

۳۷	۴-۲- روش کار عمومی جهت واکنش مشتقات N- بنزآمیدو تیوکربونیل فنیلن دی امین با مشتقات بنزآلدئید
۳۸	۵-۲- ترکیب ۲- بنزآمیدو بنزی
۳۹	۶-۲- ترکیب ۲- (۴- کلرو بنزآمیدو) بنزیمیدازول
۴۰	۷-۲- ترکیب ۲- (۲- متیل بنزآمیدو) بنزیمیدازول
۴۱	۸-۲- ترکیب ۲- (۴- متیل بنزآمیدو) بنزیمیدازول
۴۲	۹-۲- ترکیب ۲- (۳- نیترو بنزآمیدو) بنزیمیدازول
۴۴	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۵	۳-۱- نتیجه گیری
۴۸	۳-۲- پیشنهاد برای آینده
۴۹	مراجع
۵۳	پیوست ها

فهرست جدول ها

صفحه

عنوان جدول

۴۳

جدول ۱-۲. نتایج آزمایشگاهی

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱. مثالی از واکنش های هسته دوستی روی ایزوتیوسیانات ها
۳	شکل ۱-۲. مثالی از واکنش های حلقه افزایی ایزوتیوسیانات ها
۴	شکل ۱-۳. سنتز اندریش - کالوزا
۴	شکل ۱-۴. سنتز هوفمن - دلپین
۵	شکل ۱-۵. سنتز ون براون
۵	شکل ۱-۶. سنتز اسلوتا - درسler
۶	شکل ۱-۷. سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفینیمین ها
۶	شکل ۱-۸. سنتز ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه
۷	شکل ۱-۹. سنتز ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه
۷	شکل ۱-۱۰. سنتز ایزوتیوسیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها
۸	شکل ۱-۱۱. سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتیگ
۹	شکل ۱-۱۲. سنتز ایزوتیوسیانات ها به وسیله ی واکنش تیو هیدانتویین با آروئیل کلرید
۹	شکل ۱-۱۳. سنتز ایزوتیوسیانات ها به وسیله ی واکنش بین آمین ها و تیو کربامات ها
۱۰	شکل ۱-۱۴. واکنش ترسیو الکل ها با اگزالیگ اسید و NaSCN در حضور ید
۱۰	شکل ۱-۱۵. سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از ۳- آمینو- ۱و۲و۴ دی تiazول - ۵- تیون
۱۲	شکل ۱-۱۶. نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
۱۲	شکل ۱-۱۷. نوآرایی ایزوتیوسیانات ها

- شکل ۱- ۱۸. واکنش با آمینو اسید ها و آمینو اسید نیتریل ها ۱۳
- شکل ۱- ۱۹. واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها ۱۳
- شکل ۱- ۲۰. α - آمینو سیکلو هگزانول اکسیم ها با ایزوتیوسیانات ها ۱۴
- شکل ۱- ۲۱. تراکم هیدرازین ها با ایزوتیوسیانات ها ۱۴
- شکل ۱- ۲۲. واکنش با هیدرازید ها با ایزوتیوسیانات ها ۱۵
- شکل ۱- ۲۳. واکنش با گروه آمیدی ۱۵
- شکل ۱- ۲۴. واکنش با آمین دارای دو گروه نوکلئو فیلی ۱۶
- شکل ۱- ۲۵. واکنش با آمینو و آمیدو هالو پیریدین ها ۱۶
- شکل ۱- ۲۶. تشکیل تیو کربامات ها ۱۷
- شکل ۱- ۲۷. واکنش با کربوکسیلیک اسید ها ۱۸
- شکل ۱- ۲۸. واکنش با N - آسیل آمینو اسید ها ۱۸
- شکل ۱- ۲۹. واکنش آریل ایزوتیوسیانات ها با آنیون دی کتون ۱۹
- شکل ۱- ۳۰. واکنش با ایلید ها ۱۹
- شکل ۱- ۳۱. واکنش با انامین ها ۲۰
- شکل ۱- ۳۲. واکنش های شامل حلقه های هترو سیکلی ۲۰
- شکل ۱- ۳۳. حلقه افزایی $[2+2]$ ۲۱
- شکل ۱- ۳۴. حلقه افزایی $[3+2]$ ۲۱
- شکل ۱- ۳۵. حلقه افزایی $[4+1]$ و $[4+2]$ ۲۲
- شکل ۱- ۳۶. واکنش بنزوئل ایزوتیوسیانات با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها در حضور Ph_3P ۲۳
- شکل ۱- ۳۷. واکنش ۲- آمینو بنزوتیازول ها با بنزوئل ایزوتیوسیانات ۲۳
- شکل ۱- ۳۸. واکنش حلقه زایی بنزوئیل ایزوتیوسیانات تحت شرایط فریدل- کرافتس ۲۴
- شکل ۱- ۳۹. واکنش دیازو متان با بنزوئیل ایزوتیوسیانات ۲۴
- شکل ۱- ۴۰. مکانیسم واکنش دیازو متان با بنزوئیل ایزوتیوسیانات ۲۵
- شکل ۱- ۴۱. واکنش غیر فضا گزین ۲- آمینو-۲- تیازولین و بنزوئیل ایزوتیوسیانات ۲۵

- شکل ۱- ۴۲. مکانیسم تولید ترکیب ۷،۶- دی هیدرو-۲- فنیل-۴- H₄- تiazolo[۳،۲]α تری
- ۲۶ آزين-۴- تیون
- شکل ۱- ۴۳. سنتز ۲،۱ دی فنیل-۵،۶،۷،۸- تترا هیدرو کوئینا زولینون- (H₁)^۴- تیون
- ۲۷ شکل ۱- ۴۴. بنزوئیل ایزوتیوسیانات به عنوان ناقل تیوسیانات
- شکل ۱- ۴۵. مکانیسم پیشنهادی برای واکنشی که بنزوئیل ایزوتیوسیانات به عنوان ناقل
- ۲۷ تیوسیانات عمل می کند.
- شکل ۱- ۴۶. واکنش بین آسیل ایزوتیوسیانات ها و β- دی کتون های حلقوی
- شکل ۱- ۴۷. دو مثال از واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات با هیدرازون ها
- شکل ۱- ۴۸. سنتز تیو اوره های تک استخلافه از بنزوئیل ایزوتیوسیانات
- شکل ۱- ۴۹. تهیه ۴،۲(۵)- دی آریل ایمیدازول
- شکل ۱- ۵۰. تهیه ۴،۲(۵)- تری آریل ایمیدازول
- شکل ۱- ۵۱. واکنش کاتالیز شده با مس
- شکل ۱- ۵۲. سنتز ایمیدازول با کاهش اورتو- نیترو آنیلین در حضور آلدئید
- شکل ۱- ۵۳. سنتز ایمیدازول با اورتو- فنیل دی آمین در حضور آلدئید و H₂O₂
- شکل ۱- ۵۴. سنتز ایمیدازول با اورتو- فنیل دی آمین در حضور آلدئید و Oxone
- شکل ۱- ۵۵. سنتز بنزیمیدازول، بنزوکسازول و بنزوتیازول
- شکل ۱- ۵۶. سنتز از طریق آریل امینو اکسیم ها
- شکل ۱-۲. واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استونیتریل
- شکل ۲-۲. واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ارتو فنیل دی آمین
- شکل ۲-۳. واکنش مشتقات N- بنزآمیدو تیوکربونیل فنیل دی آمین
- شکل ۲-۴. ساختار ۲- بنزآمیدو بنزیمیدازول
- شکل ۲-۵. ساختار ۲- (۴- کلرو بنزآمیدو) بنزیمیدازول
- شکل ۲-۶. ساختار ۲- (۲- متیل بنزآمیدو) بنزیمیدازول
- شکل ۲-۷. ساختار ۲- (۴- متیل بنزآمیدو) بنزیمیدازول
- شکل ۲-۸. ساختار ۲- (۳- نیترو بنزآمیدو) بنزیمیدازول

- شکل ۳-۱. فرم های رزونانسی آنیون تیوسیانات
- ۴۵
- شکل ۳-۲. واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استونیتریل
- ۴۵
- شکل ۳-۳. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات N- بنزآمیدو تیوکربونیل فنیلن دی آمین
- ۴۶
- شکل ۳-۴. مکانیسم پیشنهادی برای واکنش مشتقات N- بنزآمیدو تیوکربونیل فنیلن دی آمین با بنزآلدئید
- ۴۷

فصل اول

مقدمه

ایزوتیوسیانات ها حد واسطه های مهمی هستند که به خانواده هتروکیومولن ها (Heterocumolenes) تعلق دارند. [۱] 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 دمای 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. و در مدت زمان طولانی پلیمریزه شده و بصورت جامد تیره در می آیند. برخی از آسیل ایزوتیوسیانات ها بوی تند ناخوشایند دارند و در بسیاری از حلال های آلی محلول هستند و به راحتی متحمل واکنش های افزایش هسته دوستی و حلقه افزایی می شوند. [۲]

ایزوتیوسیانات ها در مشتقات تیو اوره ی خود در حضور فلزات واسطه مناسب قادرند احیا شوند، و به عنوان یک ترکیب اکسید شونده و لیگاند عمل می نمایند. از کاربرد های مشتقات بنزیلی تیو اوره ها، خواص ضد تومری، ضد ویروسی، ضد قارچی، ضد باکتری و حذف یون های فلزات سنگین و آلاینده محیط را می توان نام برد. طیف جذبی مادون قرمز آسیل ایزوتیوسیانات ها به طور جزئی بررسی شده است. ارتعاشات کششی NCS به صورت ذیل می باشند: [۲]

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

۱-۱-۱-۱- واکنش های هسته دوستی

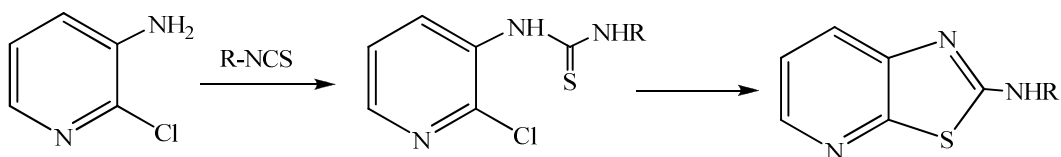
الکل ها و فنل ها به ایزوتیوسیانات ها حمله کرده و تولید تیو کربامات می کنند و حمله آمین ها منجر به تولید تیو اوره می گردد. عموماً ایزوتیوسیانات ها از ایزو سیانات ها فعالیت کمتری دارند و برای ایزو سیانات ها ترتیب فعالیت به صورت ذیل می باشد.



ترتیب فعالیت هسته دوست ها نیز به صورت ذیل می باشد.



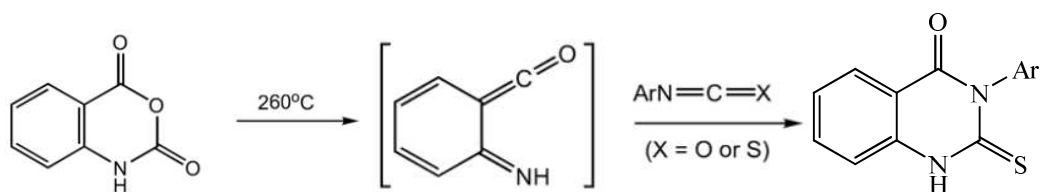
ایزوتیوسیانات ها با هسته دوست ها بطور مشابیهی وارد واکنش می شوند اما سرعت واکنش معمولاً بطور قابل توجهی کندتر می باشد. ایزوتیوسیانات ها بدلیل حساسیت پایین به رطوبت و از آنجا که دارای درجه مؤثری از فعالیت می باشند، حد واسط های بسیار مفید و مهمی هستند. [۱] مثالی ساده از این واکنشها ارایه شده است.



شکل ۱-۱. مثالی از واکنش های هسته دوستی روی ایزوتیوسیانات ها

۱-۱-۲- واکنش های حلقه افزایی

ایزوتیوسیانات ها با واکنشگر های مناسب تحت واکنش های حلقه افزایی شامل [۲+۲]، [۲+۳] دو قطبی و [۲+۴] قرار می گیرند. محصول این واکنش ها ممکن است خودشان مهم باشند یا تحت واکنش باز شدن حلقه قرار گیرند و محصولات مفید دیگری را تولید کنند. [۱]



شکل ۱-۲. مثالی از واکنش های حلقه افزایی ایزوتیوسیانات ها