

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (آلی)

با عنوان:

سننژ تیازین ها و تیوسیاناتو-سولفونیل ایمین های استخلاف دار از کیتین ایمین ها و هسته دوست های

گوگرد

ارائه دهنده:

طاهره دامغانی

استاد راهنما:

دکتر عیسی یآوری

شهریور 92



بسمه تعالی

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

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم طاهره دامغانی رشته شیمی آلی تحت عنوان "سنتز تیازین ها و تیوسیاناتو- سولفونیل ایمین های استخلاف دار از کیتین ایمین ها و هسته دوست های گوگرد" را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آن را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد و برگزاری جلسه دفاعیه در تاریخ ۱۳۹۲/۶/۳۱ مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱ - استاد راهنما	دکتر عیسی یاوری	استاد	
۲ - استاد ناظر داخلی	دکتر عبدالعلی علیزاده	دانشیار	
۳ - استاد ناظر داخلی	دکتر محمدزمان کسایی	دانشیار	
۴ - استاد ناظر خارجی	دکتر غلامحسین خلیلی	استادیار	
۵ - نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمدزمان کسایی	دانشیار	

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، دانشجویان، 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 می باشد 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 می باشد.


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 دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها 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 شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۲ 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 طاهره... دانشجوی رشته رسم آئین و رودی سال تحصیلی ۹۵..... مقطع کارشناسی ارشد دانشکده علوم پایه..... متعهد می شوم 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 هرگونه 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 هرگونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضاء: 
تاریخ: ۱۳۹۳/۷/۱۵

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 سیمی آنی است که در سال

۱۳۹۲ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سیکلیو

خلیم اجناب آقای دکتر عمیر یاور، 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 را به 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 طوره رانفا دانشجوی رشته سیمی آنی مقطع کارشناسی ارشد

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: طوره رانفا

تاریخ و امضا: ۱۳۹۲/۷/۱۶

ما حصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مہ آسمانیشان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاہم، دستان پرمہر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیہم، چشمان سبز مادرم

کہ ہرچہ آموخته ام در مکتب عشق شما آموختم و ہرچہ بکوشم قطرہای از دریای بی کران
مہربانیتان را سپاس نتوانم بگویم.

امروز ہستی ام به امید شماسست و فردا کلید باغ بہشتم رضای شما.

رہاوردی گران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا بہ خاک پایتان نثار کنم، باشد کہ حاصل تلاشم نسیم
گونہ غبار خستگیتان را بزداید.

بوسہ بر دستان پرمہرتان

تقدیر و تشکر:

اکنون که به مدد لطف و عنایت آن قادر متعال توفیق آن را یافتیم، تا این مجموعه را به عنوان پایان نامه ارائه نمایم بر خود لازم میدانم تا به رسم ادب و حق شناسی کمال امتنان و نهایت ارادت قلبی ام را نسبت به استاد بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر عیسی یآوری ابراز نمایم که راهنمائیهای ارزنده و حکیمانه ایشان همواره راهگشای و نقطه امیدی بود در لحظات دشوار تلاشم.

جا دارد تا مراتب قدر دانی و امتنان خود را نسبت به گروه شیمی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر حمایت و همکاریشان که سهم قابل توجهی در این توفیق داشته اند اعلام دارم.

از اساتید محترم، جناب آقای دکتر عبدالعلی علیزاده، جناب آقای دکتر محمدزمان کسایی، جناب آقای دکتر غلامحسین خلیلی که زحمت مطالعه، تصحیح و قضاوت پایان نامه این حقیر را عهده دار بوده اند کمال تشکر را دارم.

تشکری وصف نشدنی از خانواده عزیز و مهربانم که همواره حامی، مشوق، همراه و همفکر من هستند.

تشکر فراوان از سرکار خانم منیژه نعمت پور که حضور در آزمایشگاه و جلسات اخلاقی و تحلیل طیف ایشان لحظات بسیار شیرینی را در زندگی بنده رقم زد.

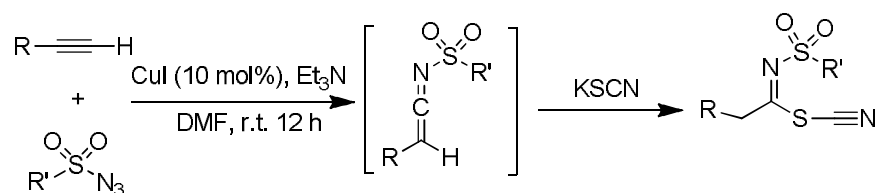
از همکلاسیهای عزیزم و دوستان عزیز هم آزمایشگاهی به خاطر هم فکری و همکاریهایشان سپاسگذارم.

در پایان سپاسگذار کسانی هستم که سرآغاز تولد من هستند. از یکی زاده میشوم و از دیگری جاودانه.

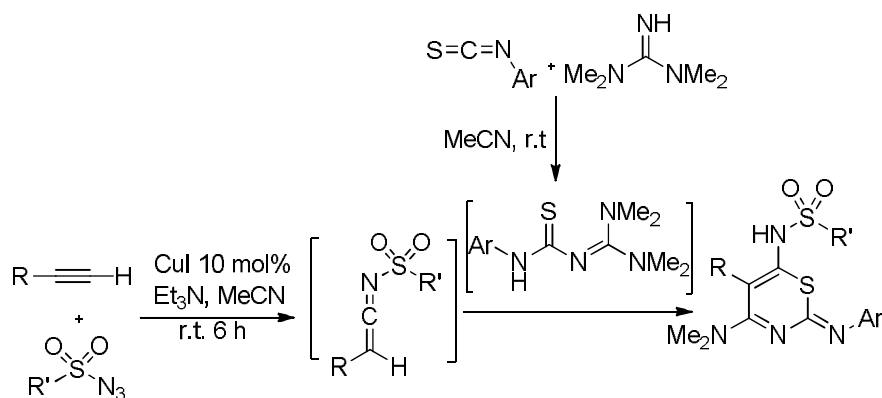
استادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت و مادری که تار مویی از او بپای من سیاه نماند.

چکیده

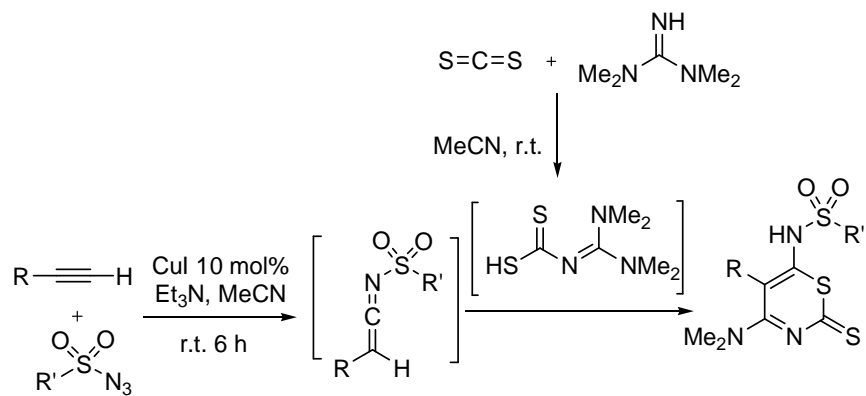
در این پایان نامه، واکنش سه جزئی آلکین‌های انتهایی، سولفونیل آزیدها و پتاسیم تیوسیانات در مجاورت مس (I) دیده برای تشکیل مشتقات تیوسیاناتو-سولفونیل ایمین‌های استخلاف‌دار با بازده بالا گزارش شده است.



همچنین، با استفاده از واکنش چهار جزئی سولفونیل آزیدها، 1،3،3،1-تترامتیل گوانیدین، آریل ایزو تیوسیانات (شمای-1) یا کربن دی سولفید (شمای-2) و آلکین‌های انتهایی در مجاورت مس (I) دیده، مشتق‌های 1،3-تiazین با بازده بالا بدست آمده است.



شمای-1



شمای-2

کلید واژه‌ها: آلکین انتهایی، سولفونیل آزید، پتاسیم تیوسیانات، کربن دی سولفید، تترامتیل

گوانیدین، آریل ایزو تیوسیانات، کاتالیست مس، تیوسیاناتو-سولفونیل ایمین، 1،3-تiazین

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
-------	------

فصل اول : نقش مس در واکنش های آلکین انتهایی - آزید آلی

1-1 مقدمه	2
2-1 مکانیسم واکنش هویزگن کاتالیز شده با مس (I)	3
3-1 منابع مس (I)	5
4-1 تاثیر لیگاند بر روی واکنش	6
5-1 واکنش های جانبی با سولفونیل آزید	7
6-1 واکنش های کیتین ایمین	7
1-6-1 افزایش هسته دوستی	8
2-6-1 واکنش الکتروسیکلی	11
3-6-1 واکنش های حلقه زایی	11
4-6-1 واکنش های نوآرایی سیگما تروپی	13
5-6-1 واکنش های رادیکالی	14

فصل دوم : سنتز جدید مشتقات تیوسیاناتو-سولفونیل ایمین های استخلاف دار

1-2 مقدمه	16
2-2 واکنش های چند جزئی با پتاسیم تیوسیانات	16
3-2 واکنش پذیری نمک تیوسیانات	20

- 4-2 روش سنتزی جدید تیوسیاناتو-سولفونیل ایمین‌های استخلاف دار 24
- 5-2 بحث و نتیجه‌گیری 25
- 6-2 مکانیسم پیشنهادی 26
- 7-2 بخش تجربی 26
- 1-7-2 دستگاهها و مواد شیمیایی 26
- 2-7-2 روش آزمایش 27

فصل سوم: سنتز مشتقات 3,1-تiazin ها

- 1-3 مقدمه 38
- 2-3 برخی از روش‌های سنتزی 3,1-تiazin ها 40
- 3-3 واکنش‌های 3,1-تiazin ها 44
- 4-3 دو روش سنتزی جدید 3,1-تiazin 46
- 1-4-3 سنتز مشتقات 2-تیواکسو-3,1-2H-تiazin از سولفونیل آزیدها، آلکین انتهایی، CS₂ و تترامتیل گوانیدین در مجاورت مس (I) 46
- 1-1-4-3 بحث و نتیجه‌گیری 48
- 2-1-4-3 مکانیسم پیشنهادی 49
- 3-1-4-3 بخش تجربی 49
- 1-3-1-4-3 دستگاهها و مواد شیمیایی 49
- 2-3-1-4-3 روش آزمایش 50
- 2-4-3 سنتز مشتقات 2-آریل ایمینو-3,1-تiazin از سولفونیل آزیدها، آلکین انتهایی، ایزوتیوسیانات و تترامتیل گوانیدین در مجاورت مس (I) 63

- 63..... 1-2-4-3 بحث و نتیجه گیری
- 64..... 2-2-4-3 مکانیسم پیشنهادی
- 65..... 3-2-4-3 بخش تجربی
- 66..... 1-3-2-4-3 دستگاهها و مواد شیمیایی
- 66**..... 2-3-2-4-3 روش آزمایش
- 81 منابع و مراجع

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
31	شکل (1-2) طیف IR ترکیب 43b
32	شکل (2-2) طیف ^1H NMR ترکیب 43b
33	شکل (3-2) طیف باز شده ^1H NMR ترکیب 43b
34	شکل (4-2) طیف ^{13}C NMR ترکیب 43b
35	شکل (5-2) طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب 43b
36	شکل (6-2) طیف جرمی ترکیب 43b
57	شکل (1-3) طیف IR ترکیب 28a
58	شکل (2-3) طیف ^1H NMR ترکیب 28a
59	شکل (3-3) طیف باز شده ^1H NMR ترکیب 28a
60	شکل (4-3) طیف ^{13}C NMR ترکیب 28a
61	شکل (5-3) طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب 28a
62	شکل (6-3) طیف جرمی ترکیب 28a
75	شکل (7-3) طیف IR ترکیب 34a
76	شکل (8-3) طیف ^1H NMR ترکیب 34a
77	شکل (9-3) طیف باز شده ^1H NMR ترکیب 34a

78..... شکل (10-3) طیف ^{13}C NMR ترکیب **34a**

79..... شکل (11-3) طیف باز شده ^{13}C NMR ترکیب **34a**

80..... شکل (12-3) طیف جرمی ترکیب **34a**

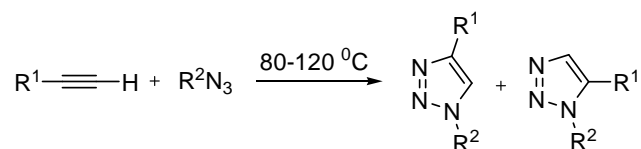
فصل اول

نقش مس در واکنش های آلکین

انتهایی - آزید آلی

1-1 مقدمه

واکنش 3,1-دو قطبی مشتق‌های آزید و آلکین (انتهایی یا داخلی) به حلقه زایی هویزگن¹ معروف است [1-3]. محصول این واکنش 3,2,1-تری آزول می باشد که مخلوطی از دو ایزومر² مختلف را تولید می کند (شمای 1-1). گزینش ناپذیری واکنش به دلیل نزدیک بودن انرژی فعال سازی تشکیل این دو ایزومر است [4,5].



شمای 1-1 واکنش حلقه زایی هویزگن

در مجاورت نمک مس (I)، سرعت واکنش 10^7 برابر می‌شود و جفت شدن آزید و آلکین انتهایی به صورت جهت ویژه³ صورت می‌گیرد (شمای 1-2). این نتایج به صورت مستقل توسط شارپلس⁴ و ملدال⁵ گزارش شده است [6-8]. به علاوه، واکنش حلقه‌زایی در دمای اتاق و محیط آبی در مجاورت گروه‌های عاملی مختلف نیز انجام می‌شود.

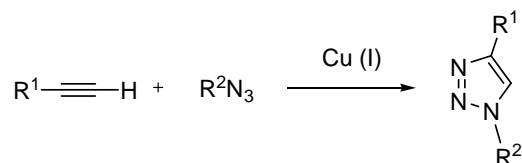
¹ Huisgen cycloaddition

² Regioisomers

³ Regiospecific

⁴ Sharpless

⁵ Meldal



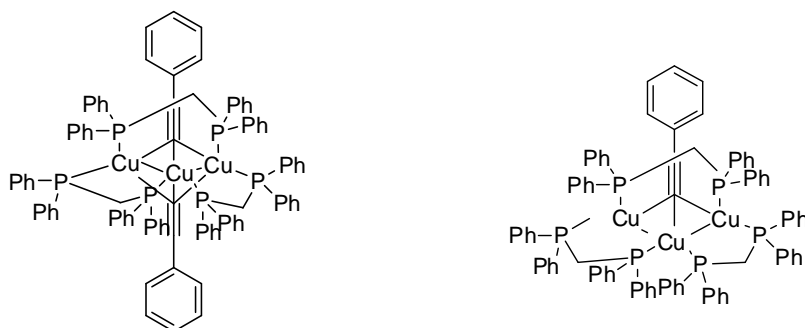
شمای 2-1 واکنش حلقه‌زایی هویزگن کاتالیز شده با مس

به منظور درک جزئیات واکنش، توجه به ساختار و مکانیسم اهمیت زیادی دارد. در این واکنش‌ها مس (I) وجود دارد و شرایط آبی و حلال‌های آلی برای پیش بردن واکنش مناسب هستند. به همین دلیل این واکنش در دسته واکنش‌های غیر حساس قرار می‌گیرد. در این جا به سراغ واکنش‌های کاتالیز شده با مس (I)، بویژه واکنش‌های حلقه‌زایی آزید و آلکین کاتالیز شده با مس 6CuAAC می‌رویم [9].

2-1 مکانیسم واکنش هویزگن کاتالیز شده با مس (I)

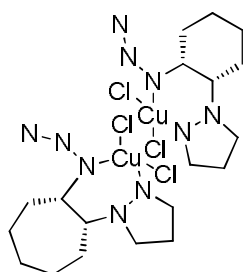
نقش مس در کاتالیز کردن فرایند تری آزول‌ها موضوع بسیاری از پژوهش‌های مربوط به این واکنش حلقه‌زایی بوده است. به منظور روشن ساختن مکانیسم واکنش باید اطلاعات موجود درباره کئوردینه شدن استیلید به مس (I) را بررسی کرد [10]. بیش از 35 ساختار شامل گروه استیلنی کئوردینه شده به مس گزارش شده است. در بیشتر کمپلکس‌های گزارش شده مانند شمای (3-1) هر پیوند سه گانه کربن-کربن به 3 اتم مس کئوردینه شده است. عدد کئوردیناسیون و زاویه پیوند C-C-Cu نشان می‌دهند که الکترون‌های I آلکین به مس (I) کئوردینه شده‌اند و کربن نوع دوم بار مثبت جزئی پیدا کرده است [11-13].

[†]Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition



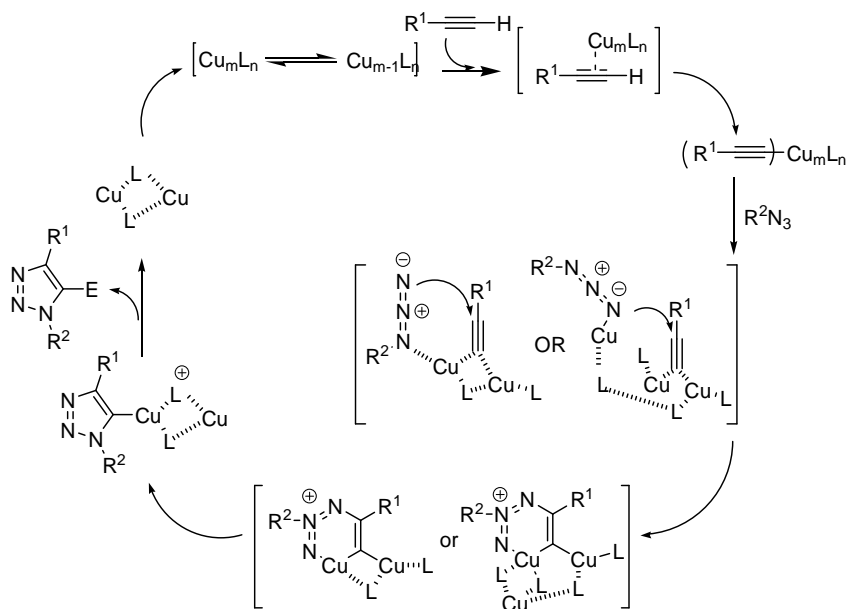
شمای 3-1 کئوردینه شدن استیلید به مس (I)

از طرف دیگر، آزیدها به دو صورت به مس کئوردینه می شوند. اگر نیتروژن انتهایی به مس کئوردینه شود، زاویه ایجاد شده در حدود 180 درجه خواهد بود و اگر نیتروژن داخلی به مس کئوردینه شود زاویه تشکیل شده در حدود 120 درجه خواهد بود. در شمای (4-1) مثالی از این کمپلکس آورده شده است.



شمای 4-1 مثالی از کئوردینه شدن آزید به مس

مس (I) خالص بهتر واکنش می دهد و شرایط بهینه واکنش با نسبت آلکین به مس (I) بیشتر از 10 حاصل می شود. مقادیر زیاد مس سرعت واکنش را کاهش می دهد [14,15].



شماى 1-5 مکانیسم واکنش 1,3-دوقطبی هویزگن کاتالیز شده با مس (I)

ابتدا یک کمپلکس II بین آلکین انتهایی و مس (I) ایجاد می‌شود. بدین ترتیب pK_a آلکین انتهایی کاهش پیدا می‌کند تحت این شرایط، مشتق استیلنی به اندازه‌ای اسیدی می‌شود که پروتون آن در محیط آبی به راحتی کنده می‌شود. استیلید مس به وجود آمده به عنوان هسته دوست به آزید آلی حمله کرده و در ادامه حلقه زایی درون مولکولی اتفاق می‌افتد. با پروتون دار شدن محصول، کاتالیزگر آزاد می‌شود و 1,4-دی آلکیل تری آزول به دست می‌آید.

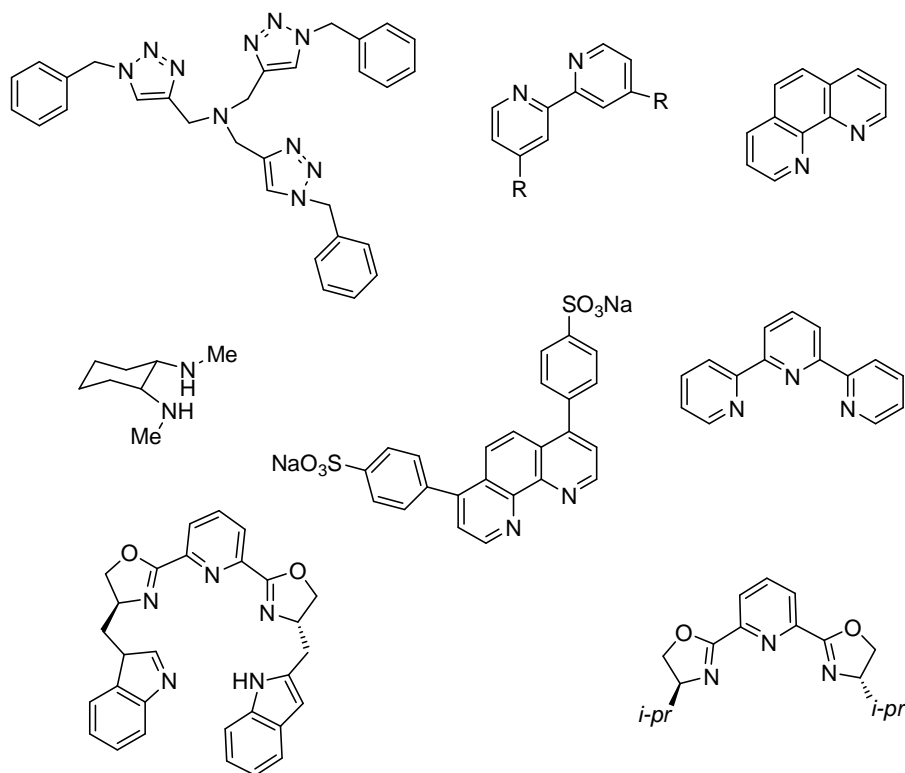
3-1 منابع مس (I)

تشکیل تری آزول از آزید و آلکین انتهایی کاتالیز شده با مس، واکنش مهمی می‌باشد که در شرایط مختلف با مس (I) انجام پذیر است [16-19]. اگر در شرایط واکنش تسهیم نامتناسب یا اکسید شدن به مس (II) اتفاق نیفتد واکنش با بازده بالا پیش خواهد رفت. به نظر می‌آید که مهمترین فاکتور، دوام مس (I) در محیط واکنش برای مدت طولانی می‌باشد [20,21]. به همین دلیل، استفاده از مس (II) همراه با مقدار زیادی از عامل احیا کننده امکان انجام واکنش در مجاورت هوا را فراهم می‌کند.

سازد. در محیط آبی از مس (II) سولفات و سدیم آسکوربات به عنوان احیا کننده استفاده می شود. زمانی که از مس سولفات استفاده می شود نیازی به استفاده از باز نمی باشد، در حالی که هنگام به کار بردن مس یدید بازهای آلی معمول مانند تری اتیل آمین یا دی ایزوپروپیل اتیل آمین استفاده می شوند [22].

4-1 تاثیر لیگاند بر روی واکنش

اگر چه لیگاندها در اصل برای سنتز تری آزول نقش دارند، اما برای بالا بردن سرعت واکنش و محافظت مس (I) در برابر اکسایش به وسیله اکسیژن هوا مفید واقع می شوند. نمونه هایی از لیگاند-های متداول، در شمای (6-1) نمایش داده شده است [23-26].



شمای 6-1 نمونه لیگاندهای استفاده شده در واکنش های کاتالیز شده با مس (I)