



دانشگاه بلوچستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

# مطالعه واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها در واکنش‌های سه جزئی

استاد راهنما:

دکتر رضا حیدری

استاد مشاور:

دکتر مسعود کیخوائی

تحقیق و نگارش:

ناهید نخعی

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

شهریور ۱۳۹۰

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعه واکنش بنزوئیل ایزوتیوسانات ها در واکنش های سه جزیی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو ناهید نخعی 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.

ناهید نخعی  
امضا

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

دکتر رضا حیدری

استاد راهنما:

استاد راهنما:

دکتر مسعود کیخوائی

استاد مشاور:

دکتر نورالله حاضری

داور ۱:

دکتر حمیده سراوانی

داور ۲:

نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر محمد انصاری فرد



### تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب ناهید نخعی 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: ناهید نخعی

امضاء

تقدیم به:

## پدر دلسوز و مادر مهربانم

پدر و مادری که دعای خیرشان بدرقه ی راهم و دست نوازشگرشان تسلای دلم می باشد. آنانکه وجودم باریست بر دوششان و وجودشان باریست بر دوشم.

و

## تقدیم به همسر عزیزم و خواهر و برادرانم

که همیشه مشوق و همراه من بوده اند

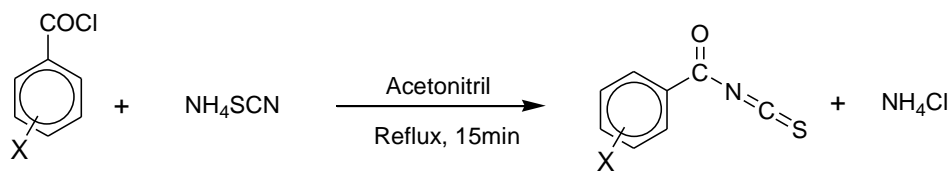
## سپاسگزاری

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. اینک که به یاری پروردگار توفیق به پایان رساندن این تحقیق فراهم گشته است، بر خود لازم می دانم از زحمات بی دریغ و راهنمایی های ارزشمند استاد گرامی جناب آقای دکتر رضا حیدری در راستای انجام این پروژه تشکر و قدردانی نماییم. و نیز از جناب آقای دکتر مسعود کیخوایی استاد مشاور گرانمایه، کمال تشکر را دارم.

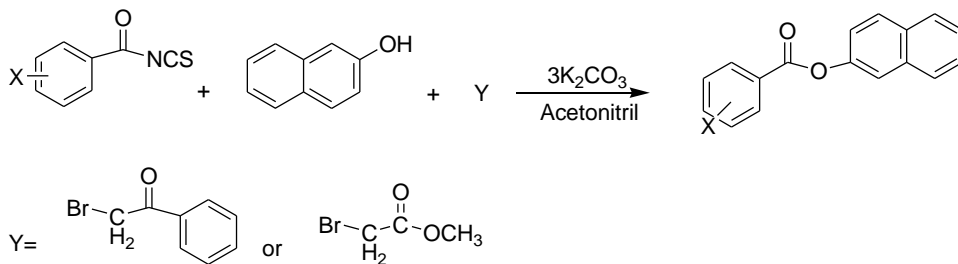
از دوستان عزیزم خانمها زهرا عزیزی ، سمانه خالقی، بهجت بنا نژاد ، زهرا یکه قاسمی و دیگر دانشجویان آزمایشگاه تحقیقات شیمی که من را در این راه یاری کرده اند، صمیمانه متشکرم.

### چکیده:

در این تحقیق، واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ۲- نفتول و ۲- برمواستوفنون یا متیل برمواستات در حضور پتاسیم کربنات مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده، تشکیل مشتقات ۲- نفتیل بنزوآت به عنوان محصولات واکنش را نشان می دهد.



X=H,CH<sub>3</sub>,OCH<sub>3</sub>,Cl,Br



X=H,CH<sub>3</sub>,OCH<sub>3</sub>,Cl,Br

کلمات کلیدی: بنزوئیل ایزو تیوسیانات- بتا نفتول- ۲- نفتیل بنزوآت

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه .....
۲	۱-۱- مقدمه .....
۳	۲-۱- برخی روش های تهیه ایزوتیوسیانات ها .....
۳	۱-۲-۱- سنتز اندریش - کالوزا ( Andreasch-kaluza ) .....
۴	۲-۲-۱- روش هوفمن- دلپین ( Hofmann-Delepine ) .....
۴	۳-۲-۱- روش ون براون ( Von braun ) .....
۵	۴-۲-۱- روش اسلوتا- درسler ( Slotta-Dressler ) .....
۵	۵-۲-۱- سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفینیمین ها ( Phosphinimines ) .....
۶	۶-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه .....
۶	۷-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه .....
۷	۱-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها .....
۷	۲-۲-۱-۹- تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ .....
۸	۲-۲-۱-۱۰- تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر .....
۸	۲-۲-۱-۱۱- برخی روش های دیگر سنتز ایزوتیوسیانات ها .....
۱۱	۳-۱- واکنش های ایزوتیوسیانات ها .....
۱۱	۱-۳-۱- نوآرایی ایزوتیوسیانات ها .....
۱۲	۲-۳-۱- واکنش های افزایشی دارای گروه آمینو یا آمیدو .....
۱۲	۱-۲-۳-۱- واکنش با آمینو اسید ها و آمینو اسید نیتریل ها .....
۱۲	۲-۲-۳-۱- واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها .....
۱۳	۳-۲-۳-۱- واکنش با هیدرازین ها و هیدرازید ها .....
۱۴	۴-۲-۳-۱- واکنش با گروه آمیدی .....

- ۱۴ ..... واکنش با آمین دارای دو نوکلئوفیل ..... ۵-۳-۳-۱
- ۱۴ ..... واکنش با آمینو و آمیدو هالو پیریدین ها ..... ۶-۳-۳-۱
- ۱۵ ..... تشکیل تیوکربامات ها ..... ۳-۳-۳-۱
- ۱۶ ..... واکنش با کربوکسیلیک اسید ها ..... ۴-۳-۳-۱
- ۱۶ ..... واکنش با مونو و دی کربوکسیلیک اسید ها ..... ۱-۴-۳-۱
- ۱۶ ..... واکنش با N - آسیل آمینواسید ها ..... ۲-۴-۳-۱
- ۱۷ ..... سنتز های شامل باز مزدوج اسید های کربنی و ایلید ها ..... ۵-۳-۳-۱
- ۱۷ ..... واکنش با باز های کربنی ..... ۱-۵-۳-۱
- ۱۸ ..... واکنش با ایلید ها ..... ۲-۵-۳-۱
- ۱۸ ..... واکنش های دارای یک پیوند فعال  $C = C$  ..... ۶-۳-۳-۱
- ۱۸ ..... واکنش با انامین ها ..... ۱-۶-۳-۱
- ۱۹ ..... واکنش های شامل حلقه های هترو سیکلی ..... ۲-۶-۳-۱
- ۱۹ ..... سنتز  $H^4$ -[۱,۳] دی تیولو [b-۴,۵] پیرول ها ..... ۷-۳-۳-۱
- ۱۹ ..... واکنش ۲- آمینو بنزوتیازول ها با بنزوئل ایزو تیو سیانات ..... ۸-۳-۳-۱
- ۲۰ ..... حلقه زایی بنزوئل ایزو تیو سیانات تحت شرایط فریدل- کرافتس ..... ۹-۳-۳-۱
- ۲۱ ..... واکنش دیازو متان با بنزوئل ایزو تیو سیانات ..... ۱۰-۳-۳-۱
- ۲۲ ..... واکنش غیر فضا گزین ۲- آمینو-۲- تیازولین و بنزوئیل ایزو تیو سیانات ..... ۱۱-۳-۳-۱
- ۲۳ ..... آسیل ایزو تیو سیانات ها به عنوان واکنش گر های مؤثر ناقل تیو سیانات ..... ۱۲-۳-۳-۱
- ۲۴ ..... واکنش بین آسیل ایزو تیو سیانات ها و  $\beta$ - دی کتون های حلقوی ..... ۱۳-۳-۳-۱
- ۲۴ ..... واکنش بنزوئیل ایزو تیو سیانات با هیدرازون ها ..... ۱۴-۳-۳-۱
- ۲۵ ..... حلقه زایی ..... ۱۵-۳-۳-۱
- ۲۵ ..... حلقه زایی [۲+۲] ..... ۱-۱۵-۳-۳-۱
- ۲۵ ..... حلقه زایی [۳+۲] ..... ۲-۱۵-۳-۳-۱
- ۲۶ ..... حلقه زایی [۴+۱] و [۴+۲] ..... ۳-۱۵-۳-۳-۱
- ۲۶ ..... کاربرد ایزوتیوسیانات ها ..... ۴-۱-۳-۳-۱



۲۷	..... فصل دوم: بخش تجربی
۲۸	..... ۱-۲- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در شناسایی محصولات
۲۹	..... ۲-۲- روش کار عمومی سنتز بنزوئیل ایزوتیوسیانات ها
۳۰	..... ۳-۲- روش کار عمومی جهت واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ۲-نفتول و متیل
۳۰	..... برومو استات یا ۲-برومو استو فنون
۳۱	..... ۴-۲- ترکیب ۲- نفتیل بنزوات
۳۲	..... ۵-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۲-متیل بنزوات
۳۳	..... ۶-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۴-کلرو بنزوات
۳۴	..... ۷-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۴-کلروبنزوات
۳۵	..... ۸-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۴-متیل بنزوات
۳۶	..... ۹-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۴-متوکسی بنزوات
۳۷	..... ۱۰-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۲-برومو بنزوات
۳۸	..... ۱۱-۲- ترکیب ۲- نفتیل ۲-برومو بنزوات

۴۰	..... فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۱	..... ۱-۳- نتیجه گیری
۴۳	..... ۲-۳- پیشنهاد برای آینده
۴۴	..... پیوست ها
۹۴	..... مراجع

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳۹	جدول ۱-۲. نتایج آزمایشگاهی واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با بتا نفتول .....

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱. سنتز اندریش - کالوزا
۴	شکل ۲-۱. سنتز هوفمن - دلپین
۴	شکل ۳-۱. سنتز ون براون
۵	شکل ۴-۱. سنتز اسلوتا - درسلا.
۵	شکل ۵-۱. سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفینیمین ها
۶	شکل ۶-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه
۶	شکل ۷-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه
۷	شکل ۸-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بوسیله تجزیه تیواوره ها
۷	شکل ۹-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتیگ
۸	شکل ۱۰-۱. تبدیل ترکیب گوگرد دار به ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفر
۸	شکل ۱۱-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله ی واکنش تیوهیدانتوین با آروئیل کلرید
۹	شکل ۱۲-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله واکنش بین آمین ها و تیوکربامات ها
۹	شکل ۱۳-۱. واکنش ترسیو الکل ها با اگزالیک اسید و NaSCN در حضور ید
۱۰	شکل ۱۴-۱. $\alpha$ -سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از ۳-
۱۰	آمینو - ۱ و ۲ و ۴ دی تیاژول - ۵ - تیون
۱۱	شکل ۱۵-۱. نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
۱۱	شکل ۱۶-۱. نوآرایی ایزوتیوسیانات ها
۱۲	شکل ۱۷-۱. واکنش با آمینو اسیدها و آمینواسیدنیتریل ها
۱۲	شکل ۱۸-۱. واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها
۱۳	شکل ۱۹-۱. $\alpha$ - واکنش آمینو سیکلو هگزانول اکسیم ها با ایزوتیوسیانات ها

- شکل ۱-۲۰. تراکم هیدرازین ها با ایزوتیوسیانات ها ۱۳
- شکل ۱-۲۱. واکنش هیدرازیدها با ایزوتیوسیانات ها ۱۳
- شکل ۱-۲۲. واکنش با گروه آمیدی ۱۴
- شکل ۱-۲۳. واکنش با آمین دارای دو نوکلئوفیل ۱۴
- شکل ۱-۲۴. واکنش با آمینو و آمیدو هالوپیریدین ها ۱۴
- شکل ۱-۲۵. تشکیل تیوکربامات ها ۱۵
- شکل ۱-۲۶. واکنش با کربوکسیلیک اسید ها. ۱۶
- شکل ۱-۲۷. واکنش با N-آسیل آمینو اسید ها ۱۶
- شکل ۱-۲۸. واکنش آریل ایزو تیو سیانات ها با آنیون دی آنیون دی کتون ۱۷
- شکل ۱-۲۹. واکنش با ایلید ها ۱۸
- شکل ۱-۳۰. واکنش با انامین ها ۱۸
- شکل ۱-۳۱. واکنش های شامل حلقه های هتروسیکلی ۱۹
- شکل ۱-۳۲. واکنش بنزوئیل ایزو تیو سیانات با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها در حضور  $\text{Ph}_3\text{P}$  ۱۹
- شکل ۱-۳۳. واکنش ۲- آمینو بنزوتیازول ها با بنزوئیل ایزو تیو سیانات ۲۰
- شکل ۱-۳۴. واکنش حلقه زایی بنزوئیل ایزو تیو سیانات تحت شرایط فریدل- کرافتس ۲۰
- شکل ۱-۳۵. واکنش دیازو متان با بنزوئیل ایزو تیو سیانات ۲۱
- شکل ۱-۳۶. مکانیسم واکنش دیازو متان با بنزوئیل ایزو تیو سیانات ۲۱
- شکل ۱-۳۷. واکنش غیر فضا گزین ۲- آمینو-۲- تیازولین و بنزوئیل ایزو تیو سیانات ۲۱
- شکل ۱-۳۸. حالت گذار تبدیل ۱- بنزوئیل-۳- (۲- تیازولین-۲- ایل)-۲- تیا اوره به نمک ۲- بنز آمیدو-۲- تیازولین تیو سیانیک اسید ۲۲
- شکل ۱-۳۹. مکانیسم تولید ترکیب ۷،۶- دی هیدرو-۲- فنیل- $\text{H}^4$ - تیازولو[۲،۳- $\alpha$ ]تری آزین-۴- تیون. ۲۳
- شکل ۱-۴۰. بنزوئیل ایزو تیو سیانات به عنوان ناقل تیو سیانات ۲۳
- شکل ۱-۴۱. مکانیسم پیشنهادی برای واکنشی که بنزوئیل ایزو تیو سیانات به عنوان ناقل ۲۴

- ۲۴ تیوسیانات عمل می کند
- ۲۴ شکل ۱-۴۲ . واکنش بین آسیل ایزو تیوسیانات ها و  $\beta$ -دی کتون های حلقوی
- ۲۴ شکل ۱-۴۳ . دو مثال از واکنش بنزوئیل ایزو تیوسیانات با هیدرازون ها
- ۲۵ شکل ۱-۴۴ . حلقه زایی  $[2+2]$
- ۲۵ شکل ۱-۴۵ . حلقه زایی  $[2+2]$
- ۲۶ شکل ۱-۴۶ . حلقه زایی  $[4+1]$  و  $[4+2]$

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۹ شکل ۲-۱ . واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استونیتریل
- ۳۰ شکل ۲-۲ . واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ۲-نفتول و ۲-برمو استو فنون یا متیل برومو استات
- ۳۰
- ۳۱ شکل ۲-۳ . ترکیب ۲-نفتیل بنزوات.
- ۳۲ شکل ۲-۴ . ترکیب ۲-نفتیل ۲-متیل بنزوات
- ۳۳ شکل ۲-۵ . ترکیب ۲-نفتیل ۴-کلرو بنزوات
- ۳۴ شکل ۲-۶ . ترکیب ۲-نفتیل ۴-کلرو بنزوات
- ۳۵ شکل ۲-۷ . ترکیب ۲-نفتیل ۴-متیل بنزوات
- ۳۶ شکل ۲-۸ . ترکیب ۲-نفتیل ۴-متوکسی بنزوات
- ۳۷ شکل ۲-۹ . ترکیب ۲-نفتیل ۲-برومو بنزوات
- ۳۸ شکل ۲-۱۰ . ترکیب ۲-نفتیل ۲-برومو بنزوات

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۱ شکل ۳-۱ . فرم های رزونانسی آنیون تیوسیانات
- ۴۲ شکل ۳-۲ . واکنش مشتقات بنزوئیل کلرید و آمونیوم تیوسیانات در حلال استونیتریل.
- ۴۲ شکل ۳-۳ . واکنش مشتقات بنزوئیل ایزوتیوسیانات با ۲-نفتول و ۲-برمو استو فنون یا متیل برومو استات.
- ۴۲ شکل ۳-۴ . مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز ۲-نفتیل بنزوات

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

ایزوتیوسیانات ها حدواسط های مهمی هستند که به خانواده ی هترو کیومولن ها (Heterocumulenes) تعلق دارند. این ترکیبات بر اساس گروه R ( $R - N \equiv C \equiv S$ ) 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 نقطه 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. آنها در مدت زمان طولانی، پلیمریزه شده و به صورت جامد تیره در می آیند.

تعدادی از آسیل ایزوتیوسیانات ها بوی تند ناخوشایند دارند.

آسیل ایزوتیوسیانات ها در بسیاری از حلال های آلی محلول هستند و به راحتی متحمل واکنش های افزایش هسته دوستی و حلقه افزایی می شوند.

طیف جذبی مادون قرمز آسیل ایزوتیوسیانات ها به طور جزئی بررسی شده است. ارتعاشات کششی  $NCS^-$  به صورت زیر می باشد [۱]:

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

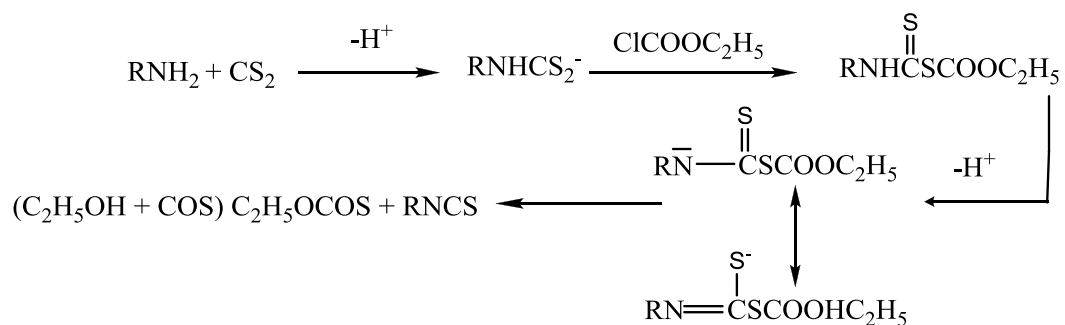


## ۲-۱- برخی روش های تهیه ایزو تیوسیانات ها

ایزوتیوسیانات ها به روش های مختلف سنتز می شوند و انتخاب روش به مولکول هدف بستگی دارد.

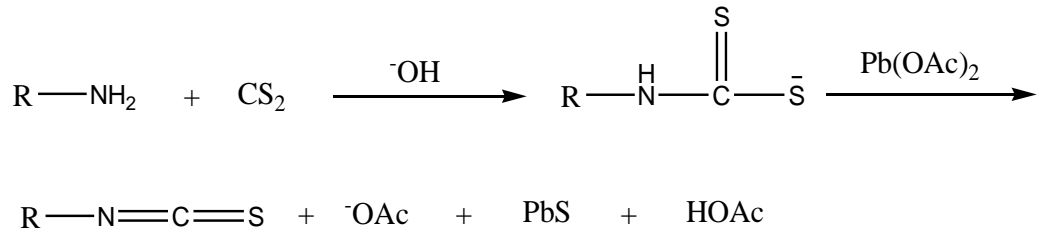
### ۱-۲-۱- سنتز اندریش - کالوزا ( Andreasch-kaluza )

در این روش از واکنش آمین با کربن دی سولفید در حضور باز دی تیو کربامات متناظر حاصل می گردد که با اتیل کلرو کربنات برای تهیه کربو اتوکسی دی تیو کربامات وارد واکنش می شود. کربو اتوکسی دی تیو کربامات به عنوان حدواسط بر اثر انشقاق به اتانول، کربن اکسی سولفید و R-NCS تبدیل می گردد [۲-۳].



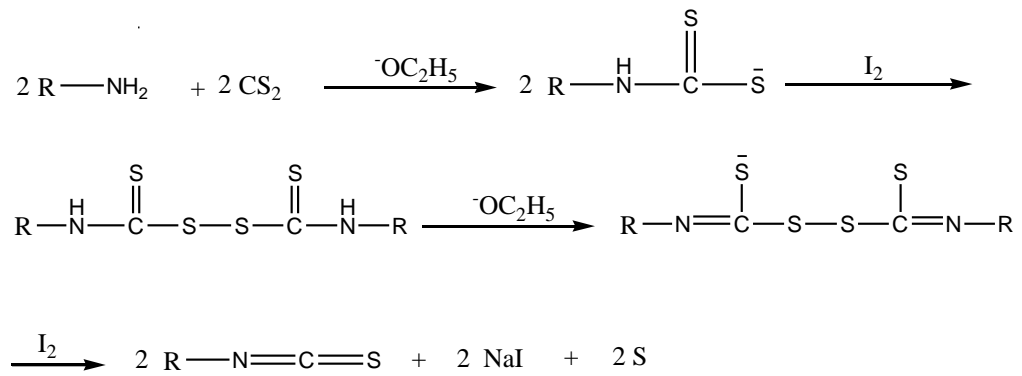
شکل ۱-۱ . سنتز اندریش - کالوزا

۲-۲-۱- روش هوفمن- دلپین (Hofmann-Delepine) [۲-۳]



شکل ۱-۲. سنتز هوفمن- دلپین

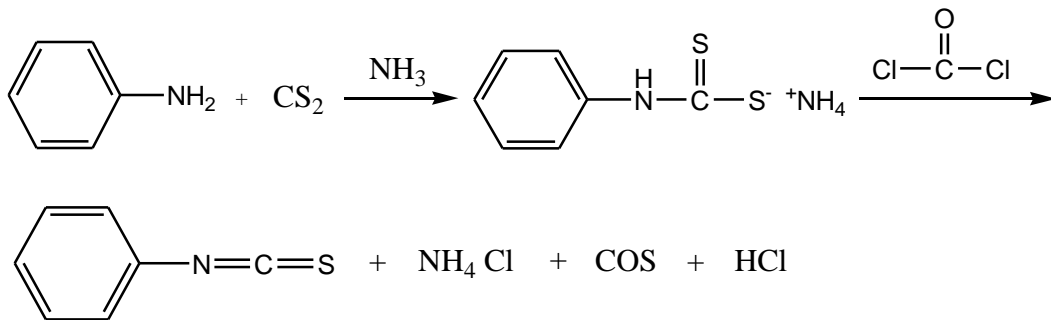
۳-۲-۱- روش ون براون (Von braun) [۲-۳]



شکل ۱-۳. سنتز ون براون

۴-۲-۱- روش اسلوتا-درسler (Slotta-Dressler) [۲-۳]

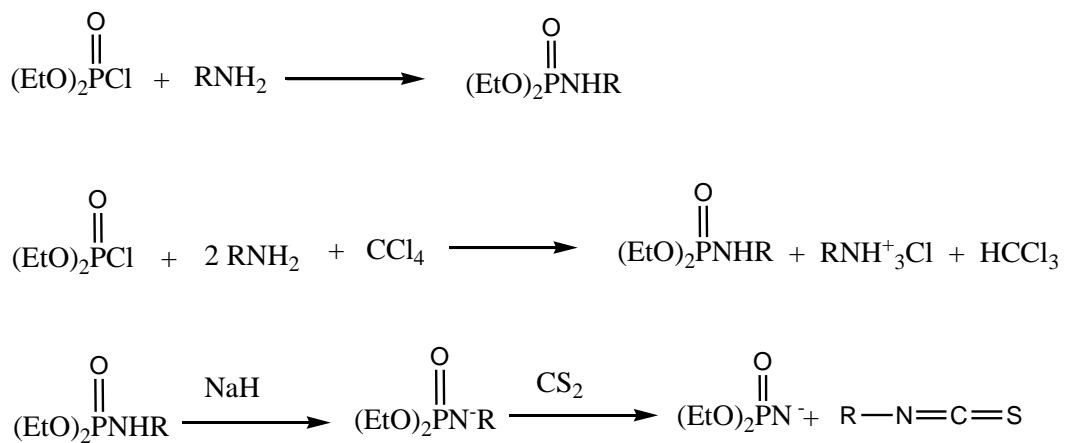
این روش فقط برای آمین های آروماتیک بکار رفته است.



شکل ۱-۴ . سنتز اسلوتا-درسler

۵-۲-۱- سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفینیمین ها (Phosphinimines) [۴]

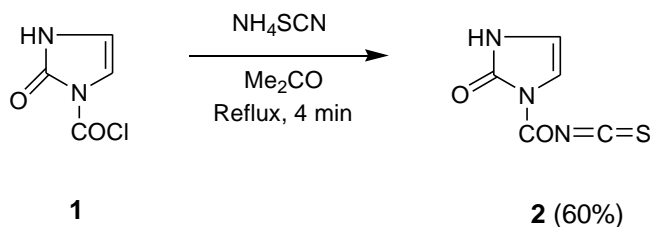
فسفینیمین ها حدواسط های مهمی در تهیه ترکیبات اشباع نشده نیتروژنی می باشند.



شکل ۱-۵ . سنتز ایزوتیوسیانات ها با استفاده از فسفینیمین ها

۶-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه

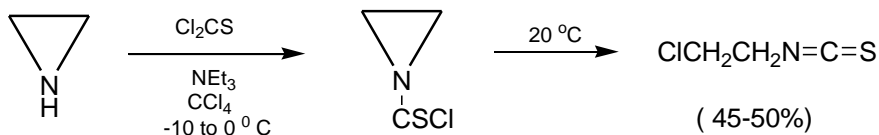
۲-اکسو-۴-ایمیدازولین-۱-کربونیل کلرید با آمونیوم تیوسیانات در استون در حال جوش واکنش می دهد و (۲-اکسو-ایمیدازولینیل) کربونیل ایزوتیوسیانات را تولید می کند (شکل ۶-۱) [۵].



شکل ۶-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها بدون باز شدن حلقه

۷-۲-۱- تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه

به طور کلی نیتروژن و اکسیژن و هترو سیکل های نیتروژن دار به راحتی در واکنش با تیو فسژن حلقه را باز می کنند، در نتیجه محصول ۲-کلرواتیل ایزوتیوسیانات را با بازدهی ۴۵-۵۰ درصد تولید می کند (شکل ۷-۱) [۵].



شکل ۷-۱. تهیه ایزوتیوسیانات ها با باز شدن حلقه