





دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

بررسی واکنش چند جزئی ایزوسیانیدها با آمین‌های نوع اول و دوم در حضور

کربن دی سولفید

استاد راهنما:

دکتر محمد اناری عباسی نژاد

استاد مشاور:

دکتر حسین مهرابی نژاد

دانشجو:

نادیا کریمی

شهریور ۱۳۹۱








دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان
دانشکده‌ی علوم پایه
گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی
خانم نادیا کریمی با عنوان

بررسی واکنش چند جزئی ایزوسیانیدها با آمین‌های نوع اول و دوم در حضور

کربن دی سولفید

در تاریخ ۹۱/۶/۳۰ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

 امضاء	دکتر محمد اناری عباسی نژاد	با مرتبه‌ی علمی استادیار	۱- استاد راهنمای پایان‌نامه
 امضاء	دکتر حسین مهرابی نژاد	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	۲- استاد مشاور پایان‌نامه
 امضاء	دکتر علی دره کردی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	۳- استاد داور داخل گروه
 امضاء	دکتر کاظم سعیدی	با مرتبه‌ی علمی استاد	۴- استاد داور خارج از گروه
 امضاء	دکتر حسین علایی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	۵- نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های

حاصل از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق

به دانشگاه ولیعصر(عج) رفسنجان می‌باشد.

و بعد از مدت ها، پس از پی نمودن راه های فراوان که با حضور شیرین اساتید عزیزم، با راهنمایی ها و

دغدغه های فراوانشان و شیطنت های زیبای آن دوران، نگاه های پر مادرم، با چشم های پر از برق

شوق، و زیبایی حضور خواهرم در کنارم، که هستگی های این راه را به امید و روشنی راه تبدیل کرده و

امیدوارم بتوانم در آینده ی نزدیک جواب گوی این همه محبت آنها باشم...

از استاد گرامیم جناب آقای دکتر اناری عباسی نژاد بسیار سپاسگذارم چرا که راهنمایی های بی

چشمداشت ایشان بسیاری از سختی ها را برایم آسان تر نمودند.

تقدیم به پدر و مادرم

که با صبر و پشتیبانی همیشگی خود در تمامی دوران های زندگی ام امید موفقیت را در من زنده نگاه داشتند

تقدیم به خواهرانم

که بدون یاری آن ها اتمام این پایان نامه امکان پذیر نبود

و تقدیم به همسر عزیزم محمد

همو که حس تعهد و مسؤلیت را در زندگی مان تلالوینی خدایی داده است

چکیده :

تیواوره و مشتقات آن یک گیرنده خنثی برای انواع آنیون‌ها هستند. این ترکیبات خنثی با ساختار محدود به دلیل تعداد زیاد فعالیت‌های بیولوژیکی، در زراعت و کشاورزی بعنوان ضدقارچ و علف‌کش و سنتز ترکیبات هتروسیکل اهمیت فوق‌العاده‌ای دارند. و همچنین دی‌تیوکاربامات‌ها به دلیل استفاده گسترده در شیمی دارویی و کاربرد آن به عنوان آنتی‌باکتریال در درمان سل مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر مشتقات تیواوره به عنوان کاتالیست‌های نامتقارن و لیگاند در واکنش‌های کاتالیست فلزی در صنعت و آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفته است. بنابراین سنتز این ترکیبات به دلیل اهمیت شیمیایی و بیولوژیکی در ارجحیت قرار گرفته است. و به همین دلیل در این تحقیق تولید یک سری از مشتقات تیواوره با خلوص و راندمان بالا با استفاده از آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک نوع اول و کربن دی‌سولفید در حضور ایزوسیانید در حلال اتانول مورد بررسی قرار گرفت، سپس ساختمان ترکیبات به دست آمده با استفاده از نقطه ذوب و FT-IR و مطالعه تحقیقات پیشین اثبات شده است و مورد تایید قرار گرفت. و همچنین از واکنش آمین‌های نوع دوم با کربن دی‌سولفید و الکیل ایزوسیانیدها در حلال اتانول نمک‌های آمیدینیوم سنتز شده است. که ساختمان ترکیبات به دست آمده با استفاده از تکنیک‌های مختلف طیف سنجی از جمله $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR اثبات شده است و مورد تایید قرار گرفت.

واژگان کلیدی : آمین‌های نوع اول، آمین‌های نوع دوم، ایزوسیانید، تیواوره، کربن دی‌سولفید، نمک آمیدینیوم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول

مقدمه	۱
۱-۱- تاریخچه کشف ایزوسیانید	۲
۲-۱- تهیه ایزوسیانیدها به روش‌های اولیه	۳
۱-۲-۱- سنتز ایزوسیانید با روش یوگی	۳
۲-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از فرم‌آمید در حضور تری‌فنیل‌فسفین	۳
۳-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از اپوکسید و تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور یون فلئور	۴
۴-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از اکسیم و متیل‌فرمات	۴
۵-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از آمینو‌الکل‌ها	۵
۶-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از الکل‌ها	۵
۳-۱- ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی ایزوسیانیدها	۵
۴-۱- طیف IR	۷
۵-۱- طیف جرمی	۸
۶-۱- سمیت ایزوسیانیدها	۹
۷-۱- واکنش‌های ایزوسیانیدها	۹
۱-۷-۱- واکنش با الکترون‌دوست‌ها	۱۰
۱-۱-۷-۱- هالوژن‌ها	۱۰

- ۱۰-۱-۷-۲- هالیدهای هیدروژن..... ۱۰
- ۱۱-۱-۷-۳- اسیدکلریدها..... ۱۱
- ۱۱-۱-۷-۴- اسیدهای کربوکسیلیک..... ۱۱
- ۱۲-۱-۷-۵- هیدروژن آزید..... ۱۲
- ۱۲-۱-۷-۶- بنزاین..... ۱۲
- ۱۳-۱-۷-۲- واکنش های تراکمی چند جزئی..... ۱۳
- ۱۳-۱-۷-۲-۱- واکنش یوگی..... ۱۳
- ۱۴-۱-۷-۲-۲- واکنش پاسرینی..... ۱۴
- ۱۵-۱-۷-۳-۲- واکنش دانیشفسکی..... ۱۵
- ۱۵-۱-۷-۳-۳- واکنش ایزوسیانیدها با هسته دوستها..... ۱۵
- ۱۶-۱-۷-۳-۱- واکنش ایزوسیانیدهای آروماتیک با الکلها..... ۱۶
- ۱۶-۱-۷-۳-۲- هیدرولیز اسیدی ایزوسیانیدها..... ۱۶
- ۱۷-۱-۷-۳-۳- واکنش ایزوسیانیدها با واکنشگرهای آلی - فلزی..... ۱۷
- ۱۸-۱-۷-۴- واکنش های چند جزئی ایزوسیانیدها..... ۱۸
- ۱۸-۱-۷-۴-۱- واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی..... ۱۸
- ۱۹-۱-۷-۲-۴- واکنش ایزوسیانیدها و دی‌متیل‌استیلن‌دی‌کربوکسیلات در مجاورت کربن اسیدها..... ۱۹
- ۲۱-۱-۷-۳-۴- واکنش ایزوسیانیدها با دی‌متیل‌استیلن‌دی‌کربوکسیلات در مجاورت الکلها..... ۲۱
- ۲۲-۱-۷-۴-۴- واکنش ایزوسیانیدها با DMAD یا DEAD در حضور N-H اسیدها..... ۲۲
- ۲۳-۱-۷-۸- واکنش های دیگر از ایزوسیانیدها..... ۲۳
- ۲۳-۱-۷-۱-۸- واکنش با کاربنها..... ۲۳

- ۲۴-۸-۲- واکنش اکسایش ایزوسیانید..... ۲۴
- ۲۴-۸-۳- احیای ایزوسیانیدها..... ۲۴
- ۲۵-۸-۴- تجدید آرایش ایزوسیانیدها..... ۲۵
- ۲۵-۸-۵- واکنش افزایش آب بر ایزوسیانیدها..... ۲۵
- ۲۵-۸-۶- واکنش ایزوسیانید با استرهای استیلنی و مشتقات ایزوسیانات..... ۲۵
- ۲۷-۸-۷- سنتز مشتقات تری فلوئورومتیل فوران..... ۲۷
- ۲۷-۸-۸- واکنش ایزوسیانیدها با آمینهای نوع اول در حضور اکسو تیو کربوکسیلیک اسیدها..... ۲۷
- ۲۸-۸-۹- واکنش ایزوسیانیدها با استرهای استیلنی در حضور نمک‌های فسفونیم..... ۲۸
- ۲۹-۸-۱۰- واکنش ایزوسیانیدها با ایزوکینولین و اسیدهای C-H..... ۲۹
- ۳۱-۸-۱۱- واکنش سیکلوایزوسیانید و آلدهیدهای آروماتیک در حضور اورتوفنیلن دی آمین..... ۳۱
- ۳۲-۸-۱۲- واکنش ایزوسیانیدها و مشتقات نیتروبنزآلدهیدها در حضور β -آلانین..... ۳۲
- ۳۲-۸-۱۳- واکنش ایزوسیانیدها با مشتقات بنزآلدهیدهای آروماتیک در حضور مالونونیتریل..... ۳۲
- ۳۴-۹-۱- واکنش‌های دیگر از ایزوسیانیدها..... ۳۴
- ۳۴-۹-۱- سنتز آمینواسیدها به کمک ایزوسیانیدها..... ۳۴
- ۳۴-۹-۲- سنتز هتروسیکل‌های دیگر..... ۳۴
- ۳۵-۱۰-۱- دی‌تیوکاربامات..... ۳۵
- ۳۶-۱۰-۱- ساختار دی‌تیوکاربامات‌ها..... ۳۶
- ۳۶-۱۰-۲- تاریخچه سنتز دی‌تیوکاربامات‌ها..... ۳۶
- ۳۷-۱۰-۳- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی دی‌تیوکاربامات‌ها..... ۳۷
- ۳۷-۱۰-۳-۱- خصوصیات فیزیکی..... ۳۷

- ۳۷-۱-۱-۳-۲- خصوصیات شیمیایی.....
- ۳۸-۱-۱-۴- کاربردهای دی تیوکاربامات.....
- ۳۸-۱-۱-۵- روش های سنتز N,N-دی الکیل دی تیوکاربامات.....
- ۳۹-۱-۱-۶- مروری بر تحقیقات انجام شده و روش های از سنتز تیوکاربامات ها.....
- ۳۹-۱-۱-۶-۱- سنتز دی تیوکاربامات با استفاده از الکیل هالیدها.....
- ۳۹-۱-۱-۶-۲- سنتز دی تیوکاربامات با استفاده از الکیل وینیل اترها.....
- ۴۰-۱-۱-۶-۳- سنتز دی تیوکاربامات ها در حضور KF/Al_2O_3
- ۴۰-۱-۱-۶-۴- سنتز تیاژولین اتیون.....
- ۴۱-۱-۱-۱-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده و روش های از سنتز تیواوره.....
- ۴۱-۱-۱-۱-۱-۱- سنتز تیواوره در سطح آلومینا تحت پرتومایکروویو.....
- ۴۱-۱-۱-۱-۲- سنتز تیواوره با آمین ها در حضور کربن دی سولفید.....
- ۴۲-۱-۱-۱-۳- سنتز تیواوره در حضور مولیبیديوم.....

فصل دوم

- ۴۳-۱-۲- مواد و وسایل و دستگاه های مورد نیاز.....
- ۴۳-۱-۲-۱- مواد مورد نیاز.....
- ۴۳-۱-۲-۲- دستگاه های مورد نیاز.....
- ۴۴-۲-۲- آزمایش ها.....
- ۴۴-۱-۲-۲- روش عمومی برای سنتز مشتقات تیواوره.....
- ۴۴-۱-۲-۲-۱- سنتز ۳،۱-دی بنزیل تیواوره.....

- ۴۵ سنتز ۱،۳-دی فنیل تیواوره ۲-۱-۲-۲
- ۴۵ سنتز ۱،۳-دی-پارا-تولیل تیواوره ۳-۱-۲-۲
- ۴۶ سنتز ۱،۳-بیس (۴-کلروفنیل) تیواوره ۴-۱-۲-۲
- ۴۷ سنتز ۱،۳-دی سیکلو هگزیل تیواوره ۵-۱-۲-۲
- ۴۷ سنتز هگزا هیدرو-۱-بنزو [d] ایمیدازول-۲ (H^۳) -تین ۶-۱-۲-۲
- ۴۸ سنتز ۱-بنزو [d] ایمیدازول-۲ (H^۳) -تین ۷-۱-۲-۲
- ۴۹ سنتز ۱،۳-دی (نفتالن-۱-یل) تیواوره ۸-۱-۲-۲
- ۵۰ روش عمومی برای سنتز نمک‌های آمیدنیوم دی تیوات ۲-۲-۲
- ۵۱ سنتز ۴-((ترسیوبوتیل آمینو) متیلن) پیرولیدین -۱-ام - پیرولیدین -۱- کربودی تیوات ۱-۲-۲-۲
- ۵۲ سنتز ۱-((سیکلو هگزیل آمینو) متیلن) پیرولیدین -۱-ام - پیرولیدین -۱- کربودی تیوات ۲-۲-۲-۲
- ۵۳ سنتز ۱-((π-بوتیل آمینو) متیلن) پیرولیدین -۱-ام - پیرولیدین -۱- کربودی تیوات ۳-۲-۲-۲
- ۵۴ سنتز ۴-((ترسیوبوتیل آمینو) متیلن) مورفولین -۴-ام - مورفولین -۴- کربودی تیوات ۴-۲-۲-۲
- ۵۵ سنتز ۴-((سیکلو هگزیل آمینو) متیلن) مورفولین -۴-ام - مورفولین -۴- کربودی تیوات ۵-۲-۲-۲
- ۵۶ سنتز ۱-((ترسیوبوتیل آمینو) متیلن) -۴-متیل پی پیریدین-۱-ام -۴-متیل پی پیریدین -۱- کربودی تیوات ۶-۲-۲-۲
- ۵۶ کربودی تیوات کربودی تیوات

فصل سوم

- ۵۹ مقدمه ۵۹
- ۶۰ سنتز ۱،۳-دی بنزیل تیواوره ۱-۳-۳
- ۶۱ سنتز ۱،۳-دی فنیل تیواوره ۲-۳-۳

- ۳-۳- سننز ۳،۱-دی-پارا-تولیل تیواوره..... ۶۲
- ۳-۴- سننز ۳،۱-بیس (۴-کلروفنیل) تیواوره..... ۶۲
- ۳-۵- سننز ۳،۱-دی سیکلو هگزیل تیواوره..... ۶۳
- ۳-۶- سننز هگزاہیدرو- H_1 -بنزو[d] ایمیدازول-۲ (H۳) -تیا..... ۶۴
- ۳-۷- سننز H_1 -بنزو[d] ایمیدازول-۲ (H۳) -تیا..... ۶۴
- ۳-۸- سننز ۳،۱-دی (نفتالن-۱-ایل) تیواوره..... ۶۵
- ۳-۹- سننز ۴-((ترسیوبوتیل آمینو) متیلن) پیرولیدین-۱-ام-پیرولیدین-۱-کربودی تیوات..... ۶۶
- ۳-۱۰- سننز ۱-((سیکلوہگزیل آمینو) متیلن) پیرولیدین-۱-ام-پیرولیدین-۱-کربودی تیوات..... ۶۷
- ۳-۱۱- سننز ۱-((π -بوتیل آمینو) متیلن) پیرولیدین-۱-ام-پیرولیدین-۱-کربودی تیوات..... ۶۸
- ۳-۱۲- سننز ۴-((ترسیوبوتیل آمینو) متیلن) مورفولین-۴-ام-مورفولین-۴-کربودی تیوات..... ۶۹
- ۳-۱۳- سننز ۴-((سیکلوہگزیل آمینو) متیلن) مورفولین-۴-ام-مورفولین-۴-کربودی تیوات..... ۷۰
- ۳-۱۴- سننز ۱-((ترسیوبوتیل آمینو) متیلن) -۴-متیل پی پیریدین -۱-ام -۴-متیل پی پیریدین -۱-کربودی تیوات..... ۷۱
- منابع..... ۷۳
- پیوست‌ها (طیف‌ها)..... ۸۰

فصل اول

مقدمه و تئوری

فصل اول

مقدمه

از کشف خواص ایزوسیانیدها^۱ بیشتر از صد سال می‌گذرد؛ ایزوسیانیدها، تنها دسته‌ای از ترکیبات آلی پایدارند که در آن‌ها کربن دو ظرفیتی وجود دارد، و به دلیل وجود همین کربن دو ظرفیتی می‌توانند در واکنش‌های گوناگونی مخصوصاً در واکنش‌های حلقه‌زایی مثل [۴+۱] و واکنش‌های چند جزئی که دو تا از آن‌ها عبارتند از واکنش یوگی^۲ و واکنش پاسرینی^۳ شرکت کنند. در این واکنش‌ها کربن دو ظرفیتی ایزوسیانیدها به کربن چهار ظرفیتی تبدیل می‌شود و البته افزایش هسته دوست و الکترون دوست هر دو بر روی همین کربن دو ظرفیتی صورت می‌گیرد.

گزارش روش‌های تهیه بیوسنتزی بعضی از ایزوسیانیدها و اثرات آن‌ها بر روی موجودات زنده، زمینه‌ی جدیدی بین بیوشیمی و بیولوژی به وجود آورده است. همین‌طور به علت توانایی شرکت ایزوسیانیدها در واکنش‌های چند جزئی روش‌های جدیدی برای سنتز ترکیبات نیتروژن دار به‌ویژه در تهیه پپتیدها و مشتقات α -آمینواسیدها فراهم شده است. بسیاری از ایزوسیانیدها، مستقیماً به عنوان دارو، نظیر آنتی‌بیوتیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و برخی دیگر به عنوان ماده‌ی اولیه در سنتز آنتی‌بیوتیک‌هایی نظیر β -لاکتام‌ها به کار می‌روند.

¹ Isocyanides

² Ugi

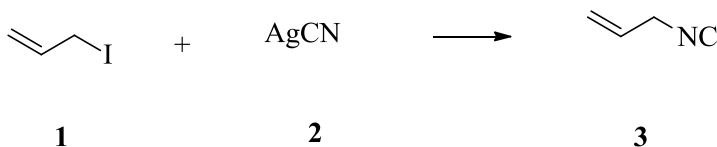
³ Passerini

موارد کاربرد سنتزی ایزوسیانیدها نیز بسیار زیاد می‌باشد و روند توسعه چشمگیری را داراست. به عنوان مثال به کمک ایزوسیانیدها می‌توان مشتقات پیروول، ایندول و اکسازول را تهیه نمود.

بنابر اهمیتی که ایزوسیانیدها دارند در چند سال گذشته مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند و نتایج جالب و جدیدی گزارش شده است. شایسته است ایزوسیانیدها جزء طبقه‌ای خاص از سری ترکیبات آلی طبقه‌بندی شوند.

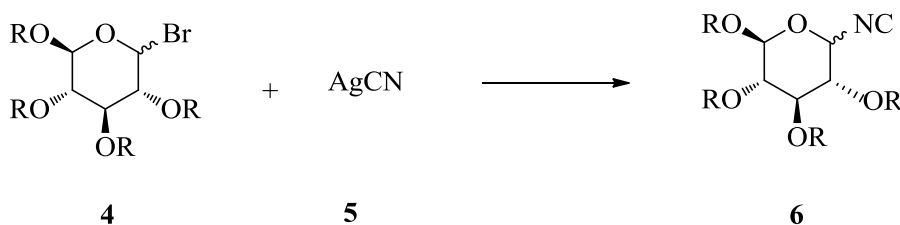
۱-۱- تاریخچه‌ی کشف ایزوسیانید

تاریخچه‌ی ایزوسیانید به سال‌هایی برمی‌گردد که ایزوسیانیدها به صورت ترکیبات طبقه‌بندی شده‌ی مجزا شناخته نشده بودند. اولین ایزوسیانید، الیل ایزوسیانید است که در سال ۱۸۵۹ توسط لایک^۴ از واکنش بین الیل یدید و سیانید نقره تهیه شد [۱]. به‌طور معمول الکیل‌دار کردن فلز قلیایی، سیانور می‌دهد که یک نیتریل است اما یون نقره از کربن سیانید محافظت می‌کند.



شکل ۱-۱: سنتز با الیل یدید و سیانید نقره

در سال ۱۸۶۶، مایر^۵ انجام واکنش زیر را گزارش کرد بدون آن‌که متوجه باشد ایزوسیانید به‌دست آورده است [۲].

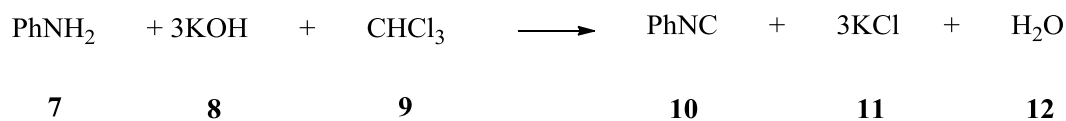


شکل ۲-۱: سنتز ایزوسیانید از روش مایر

در سال ۱۸۶۷ گاتیر^۶ بر اساس نتایج هیدرولیز نشان داد که این ترکیب بدبو، ایزومری از ایزوسیانید است. در حقیقت روش سیانید نقره که اغلب به عنوان روش گاتیر به آن اشاره می‌شود اولین بار به‌وسیله مایر و لایک انجام شده است [۳].

در همان سال‌ها هافمن^۷ چندین ایزومر از جمله فنیل ایزوسیانید را از واکنش آمین‌ها با کلروفرم و هیدروکسید پتاسیم به‌دست آورد [۴].

⁴ Like
⁵ Meyer
⁶ Gautier
⁷ Hoffiman

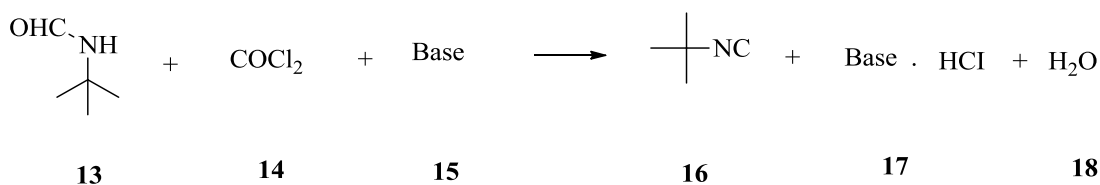


شکل ۳-۱: سنتز با آنیلین در حضور هیدروکسید پتاسیم

۲-۱- تهیه ایزوسیانیدها به روش‌های اولیه

۱-۲-۱- سنتز ایزوسیانید با روش یوگی

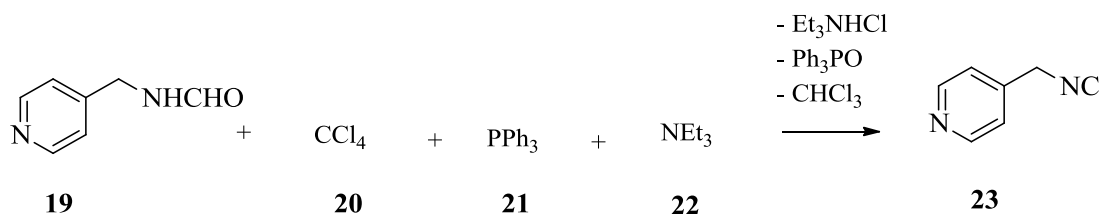
در سال ۱۹۵۶ یوگی واکنش زیر را جهت تهیه‌ی ایزوسیانید در حضور باز انجام داد [۵].



شکل ۴-۱: سنتز با روش یوگی

۲-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از فرم‌آمید در حضور تری‌فنیل‌فسفین

در سال ۱۹۷۱ اپل^۸ واکنش زیر را انجام داد [۶].

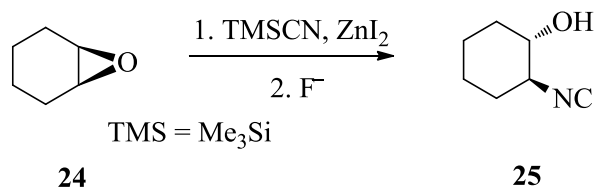


شکل ۵-۱: سنتز از فرم‌آمید در حضور تری‌فنیل‌فسفین

۳-۲-۱- سنتز ایزوسیانید از اپوکسید و تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید در حضور یون فلوئور

در سال ۱۹۸۲ گاسمن^۹ واکنش زیر را انجام داد [۷].

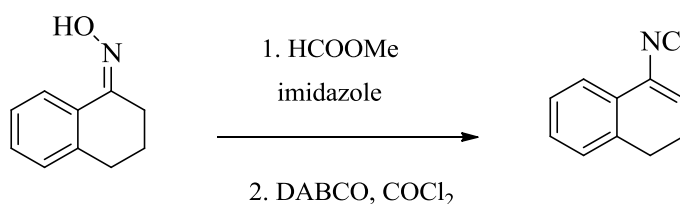
⁸ Apple
⁹ Gassman



شکل ۱-۶: سنتز ایزوسیانیید از اپوکسید و تری‌متیل‌سیلان در حضور یون فلئور

۱-۲-۴- سنتز ایزوسیانیید از اکسیم و متیل فرمات

در سال ۱۹۸۸ بارتون^{۱۰} این واکنش را انجام داد [۸].

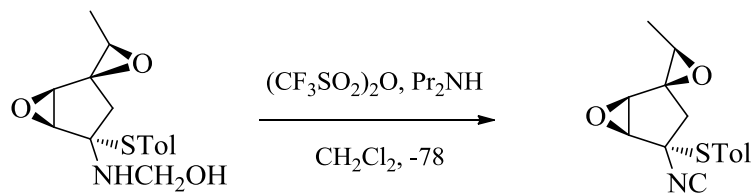


DABCO = 1, 4-diazabicyclo [2, 2, 2] octane

شکل ۱-۷: سنتز ایزوسیانیید از اکسیم و متیل فرمات

۱-۲-۵- سنتز ایزوسیانیید از آمینو الکلها

در سال ۱۹۹۰ بالدوین^{۱۱} واکنش زیر را انجام داد [۹].



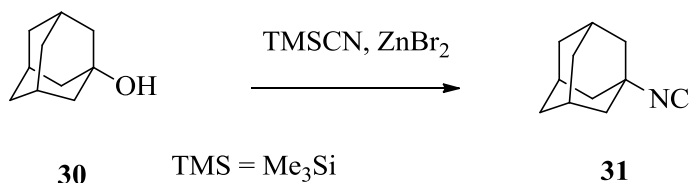
Tol = tolyl

شکل ۱-۸: سنتز از آمینو الکلها

۱-۲-۶- سنتز ایزوسیانیید از الکلها

در سال ۱۹۹۸ کیتانو ایزوسیانیید را به روش زیر از الکلها سنتز کرد [۱۰].

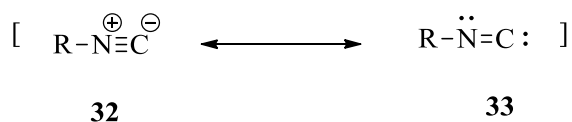
¹⁰ Barton
¹¹ Baldwin



شکل ۱-۹: سنتز ایزوسیانیید از الکل‌ها

۳-۱- ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی ایزوسیانیدها

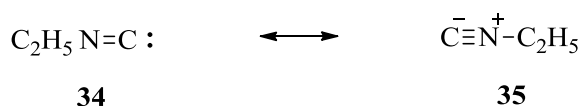
ایزوسیانیدها با دو ساختار رزونانسی، یکی با پیوند سه گانه بین نیتروژن و کربن و دیگری با پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن، توضیح داده می‌شوند.



شکل ۱-۱۰: ساختارهای رزونانسی ایزوسیانیید

ساختار اول، نیتروژن با بار مثبت و کربن با بار منفی، یکی از مهمترین و نزدیکترین ارتباطات را با هیبرید رزونانس توصیف می‌کند.

لازم به ذکر است که گاتیر و هافمن در این رابطه دست به یک سری مطالعات طولانی زدند و گاتیر ایزوسیانیدها را به عنوان همولوگهای هیدروسیانیک اسید گزارش کردند [۱۱]. آنها بر اساس نتایج هیدرولیز، دو ساختار فرمولی (۳۴) و (۳۵) را برای اتیل ایزوسیانیید پیشنهاد کردند که توسط نف^{۱۲} در ۲۵ سال قبل از آن مورد بحث قرار گرفته بود [۱۲].



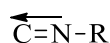
شکل ۱-۱۱: ساختارهای رزونانسی اتیل ایزوسیانیید

نف بر مبنای واکنش‌های افزایش α بر روی کربن ایزوسیانیید، ساختار اشباع نشده (۳۳) را که کربن انتهایی خصلت دو ظرفیتی دارد را مورد تایید قرار داد [۱۳].

در سال ۱۹۳۰ ساختار دو قطبی (۳۲) توسط لیندمان^{۱۳} و ویگرب^{۱۴} برای ایزوسیانیید پیشنهاد شد [۱۴]. این ساختار بر اساس ساختار پیشنهادی لنگمیر^{۱۵} برای منوکسیدکربن، مطرح شد که بهترین تطبیق را با قاعده هشت‌تایی داشت [۱۵].

¹² Nef
¹³ Lindeman
¹⁴ Wiegrebe
¹⁵ Langmir

در همان سال‌ها، هامیک^{۱۶} و همکارانش [۱۶] نشان دادند جهت گشتاور دو قطبی در گروه ایزوسیانیید، CN- بر خلاف جهت گشتاور دو قطبی در گروه سیانید CN- است.



36

پس از گذشت دو دهه، از طرح ساختار پیشنهادی لیندمن و ویگرب، بر اساس مطالعات گسترده‌ای که با روش ریز موج (میکروویو) انجام شد، ساختار (۳۲) تایید گشت [۱۷]. نتایج محاسبات بر اساس مطالعات ریز موج نشان داد سیستم پیوند C-N-C خطی است. مختصات مولکولی متیل ایزوسیانیید و متیل سیانید بر اساس این محاسبات در جدول زیر آمده است.

	dCH(A ⁰)	dCC(A ⁰)	dCN(A ⁰)	dNC(A ⁰)	<HCH(deg)
CH ₃ NC	1.094	-	1.427	1.167	109.8
CH ₃ CN	1.092	1.460	-	1.158	109.8

جدول (۱-۱): مشخصات مولکولی CH₃NC و CH₃CN بر اساس مطالعات میکروویو

ایزوسیانییدها در برابر بازهای قوی پایدار هستند (اغلب در شرایط بازی قوی تهیه می‌شوند)؛ اما آن‌ها نسبت به اسیدها حساس هستند. در حضور اسید آبی، ایزوسیانییدها به فرم‌آمید هیدرولیز می‌شوند. با وجود این بعضی ایزوسیانییدها در حضور اسیدها پلیمریزه می‌شوند و هم‌چنین از ایزوسیانییدها به‌عنوان کاربونیوئید (شبه کاربن) یاد می‌شود، زیرا مانند منوکسید کاربن خصلت کاربینی دارد.

۱-۴- طیف IR

طول پیوند سه‌گانه در ایزوسیانیید بلندتر از سیانید است؛ در CH₃NC، $d(\text{N}\equiv\text{C}) = 1.167\text{Å}$ [۱۸] و در CH₃CN، $d(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.157\text{Å}$ [۱۹] می‌باشد و ثابت نیرو در گروه ایزوسیانیید (N≡C) کمی کمتر از (C≡N) K در سیانیدهاست که توسط دانکن^{۱۷} گزارش شده است.

¹⁶ Hammick

¹⁷ Duncan