

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز مستقیم آلدوکسیم‌ها به نیتریل‌ها با استفاده از $\text{PPh}_3 \cdot \text{Br}_2$

سنتز مشتق جدید TTF از نوع D- σ -A

سید مسعود عرفانی

اساتید راهنما:

دکتر فاطمه درویش

دکتر برهمن موثق

تقدیم بہ:

پدر و مادر عزیزم



تأییدیه هیأت داوران

شماره:

تاریخ:

هیأت داوران پس از مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاع از پایان نامه تهیه شده تحت عنوان :

سنتز مستقیم الیوکسیم ها به نیتریل ها با استفاده از $\text{PPh}_3 \cdot \text{Br}_2$

سنتز مشتق جدید TTF از نوع D-σ-A

توسط سید مسعود عرفانی، صحت و کفایت تحقیق انجام شده را برای اخذ درجه کارشناسی

ارشد رشته شیمی گرایش آلی در تاریخ ۱۳۸۹/۱۱/۲۷ مورد تأیید قرار می دهند.

۱- استاد راهنما

سرکار خانم دکتر فاطمه درویش

امضاء

نام و نام خانوادگی

۲- استاد راهنما

جناب آقای دکتر برهمین موثق

امضاء

نام و نام خانوادگی

۳- ممتحن داخلی

سرکار خانم دکتر شهناز رستمی زاده

امضاء

نام و نام خانوادگی

۴- ممتحن خارجی

جناب آقای دکتر مرتضی شیری

امضاء

نام و نام خانوادگی

۵- نماینده تحصیلات

سرکار خانم دکتر شهناز رستمی زاده

امضاء

تکمیلی دانشکده

نام و نام خانوادگی



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
تاسیس ۱۳۰۷

اظهار نامه دانشجو

تاریخ :
شماره :
پیوست :

اینجانب سید مسعود عرفانی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی - گرایش آلی

دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی گواهی می نمایم که تحقیقات ارائه شده

در پایان نامه با عنوان :

سنتز مستقیم الیوکسیم ها به نیتریل ها با استفاده از $\text{PPh}_3 \cdot \text{Br}_2$

سنتز مشتق جدید TTF از نوع D- σ -A

با راهنمایی استاد محترم سرکار خانم دکتر فاطمه درویش و جناب آقای دکتر برهمن موثق توسط شخص

اینجانب انجام شده و صحت و اصالت مطالب نگارش شده در این پایان نامه مورد تأیید می باشد و در مورد

استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است . بعلاوه گواهی می نمایم که مطالب

مندرج در پایان نامه تاکنون برای

دریافت هیچ نوع مدرک و یا امتیاز توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در

تدوین متن پایان نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده ام .

امضاء دانشجو:

تاریخ :

۱۹/۱۱/۲۷



شماره:

تاریخ:

حق طبع و نشر و مالکیت نتایج

۱- حق چاپ و تکثیر این پایان نامه متعلق به نویسنده آن می باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل

پایان نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده علوم

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می باشد.

ضمناً متن این صفحه نیز باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد.

۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می باشد و بدون

اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.

همچنین استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مراجع مجاز نمی باشد.

* توجه:

این فرم می بایست پس از تکمیل، در نسخ تکثیر شده قرار داده شود.

تقدیر و تشکر

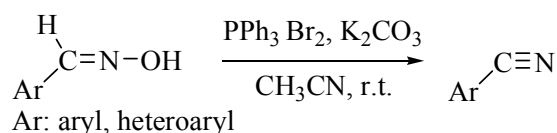
اعتراف می‌کنم که نه زبان شکر تو را دارم و نه توان تشکر از بندگان تو، اما بر حسب وظیفه از کلیه اساتید ارجمندم در طول سالهای به یاد ماندنی شاگردیشان، تشکر می‌نمایم. از اساتید ارجمند سرکار خانم دکتر فاطمه درویش و جناب آقای دکتر برهمن موثق برای راهنمایی، مشاوره و هدایت این پایان‌نامه خاضعانه سپاسگزارم.

همچنین از سرکار خانم دکتر شهناز رستمی زاده و جناب آقای دکتر مرتضی شیری که زحمت بازخوانی و داوری پایان‌نامه را بر عهده داشتند سپاسگزارم.

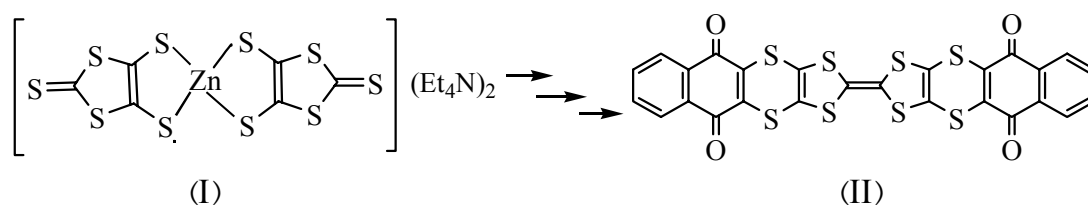
و در پایان از پدر، مادر، تمامی دوستان و همه فرشتگانی که بالهای محبت خود را گسترانیدند و با تحمل دشواری‌ها، سبب شدند تا در کمال آسودگی خیال و فراغت بال، شوق آموختن در من زنده بماند صمیمانه سپاسگزارم و این نیست جز جلوه‌ای از لطف و رحمت پرودگاری که از ادای شکر حتی یک نعمت او ناتوانم.

چکیده

ارگانونیتریل‌ها اهمیت زیادی در سنتز ترکیبات آلی دارند، زیرا این ترکیبات می‌توانند به عنوان حد واسط در سنتز آمین‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، استرها و کتون‌ها به کار روند و همچنین به عنوان ماده‌ی اولیه جهت تولید فرآورده‌های دارویی، کشاورزی و رنگینه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در فصل اول پروژه، یک روش جدید و مناسب برای سنتز نیتریل‌ها با آب زدایی از آلدوکسیم‌ها با استفاده از تری فنیل فسفین دی برمید در حلال استون نیتریل و در دمای اتاق ارائه شد. گونه‌های مختلفی از آلدوکسیم‌های آروماتیک و هتروآروماتیک بوسیله‌ی این روش به نیتریل‌های مربوطه تبدیل شدند.



برهمکنش الکترونی بین مولکول‌های دهنده الکترون (D) و پذیرنده الکترون (A) موضوع مهمی در شیمی است که در زمینه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. تتراتیافلوالان (TTF) و مشتقات آن، ملکول‌های منحصر به فردی هستند که تا به حال برای سیستم‌های مختلفی مانند D-σ-A و D-π-A مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در فصل دوم پروژه، سنتز یک مشتق جدید TTF از نوع D-σ-A (II) معرفی شده است. این محصول توسط یک واکنش چند مرحله‌ای از ترکیب (I) به عنوان ماده شروع کننده، تهیه شد.



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل ۱ سنتز مستقیم آلدوکسیمها به نیتریلها با استفاده PPh ₃ .Br ₂
۲	بخش ۱ بخش تئوری
۳	۱-۱-۱. مقدمه
۴	۱-۱-۲. روشهای سنتز نیتریلها
۴	۱-۲-۱-۱. سنتز نیتریلها از الکلها
۴	۲-۲-۱-۱. سنتز نیتریلها از آمینها
۶	۳-۲-۱-۱. سنتز نیتریلها از آلکیل هالیدها
۶	۴-۲-۱-۱. سنتز نیتریلها از نیتروآلکانها
۷	۵-۲-۱-۱. سنتز نیتریلها از آلدهیدها
۸	۶-۲-۱-۱. سنتز نیتریلها از آلدوکسیمها
۱۵	۳-۱-۱. معرفی واکنشگر تری فنیل فسفین دی برماید و برخی از واکنشهای مربوط به آن...
۱۶	۱-۳-۱-۱. تهیه آلکیل، آلیل و آریل برماید
۱۷	۲-۳-۱-۱. باز شدن حلقه آزیریدین
۱۷	۳-۳-۱-۱. سنتز وینیل برماید
۱۷	۴-۳-۱-۱. تبدیل TBDMS و THP اترها به برمایدها
۱۸	۵-۳-۱-۱. تهیه استرها
۱۸	۶-۳-۱-۱. تهیه <i>N</i> -نیتروز آمینها و آزیدها

۱۹ ۷-۳-۱-۱. اکسیداسیون الکل ها

۱۹ ۸-۳-۱-۱. نیتراسیون آمین های آروماتیک

۱۹ ۹-۳-۱-۱. اکسیژن زدایی از سولفو کسیدها

بخش ۲ بخش تجربی ۲۱

۲۲ ۱-۲-۱. اطلاعات عمومی

۲۲ ۲-۲-۱. روش تهیه صفحه های مورد نیاز برای کروماتوگرافی صفحه ای

۲۳ ۳-۲-۱. روش عمومی برای تهیه اکسیم ها

۲۴ ۴-۲-۱. روش عمومی برای تهیه تری فنیل فسفین دی برماید (TPPDB)

۲۴ ۴-۲-۱. روش عمومی تهیه نیتریل ها از آلدو کسیم ها با استفاده از PPh_3Br_2

بخش ۳ بحث و نتیجه گیری ۲۶

۲۷ ۱-۳-۱. بحث و نتیجه گیری

۳۵ ۲-۳-۱. خصوصیات فیزیکی و اطلاعات طیفی برخی از نیتریل های حاصل در جدول ۱-۵...۳۵

بخش ۴ پیوست ها ۳۸

۳۹ پیوست ۱: طیف IR نیتریل ها

۵۴ پیوست ۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ نیتریل ها

۵۸ پیوست ۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ نیتریل ها

بخش ۵ مراجع ۶۲

فصل ۲ سنتز مشتق جدید TTF از نوع D-σ-A

بخش ۱ بخش تئوری

۶۸

۶۹-۱-۲. تتراتیافلوالن، مقدمه.....

۷۵-۱-۲. ملکولهای حاوی TTF، و گروههای الکترون پذیرنده و الکترون دهنده.....

۷۸-۱-۲. روش های سنتز TTF و مشتقات آن.....

۷۸-۱-۳-۱-۲. تشکیل پیوند دوگانه مرکزی.....

۷۹-۱-۳-۱-۲. سنتز TTF توسط حذف دو پروتون.....

۷۹-۱-۳-۱-۲. سنتز TTFها توسط حذف تک پروتون.....

۸۲-۱-۳-۱-۲. سنتز TTFها از طریق حذف یک یا دو هترواتم.....

۸۸-۱-۳-۱-۲. سنتز از طریق ساختار TTF.....

۹۱-۱-۲. کاربرد TTF.....

۹۳-۱-۲. روش های مورد استفاده در سنتز مشتقات ۱، ۳-دی تایول ۲-تایون.....

۹۳-۱-۵-۱-۲. تغییر هترواتم موجود بر روی کربن شماره دو.....

۹۴-۱-۵-۱-۲. واکنش تبادل بین مشتقات استیلنی و اتیلن تری تایو کربنات.....

۹۴-۱-۵-۱-۲. واکنش آلکیل دار کردن DMIT.....

بخش ۲ بحث و نتیجه گیری

۹۷

۹۷-۱-۲-۲. بحث و بررسی سنتز مشتقات جدید از TTF با استفاده از خصلت نوکلئوفیلی

۹۸..... گوگرد.....

۱۰۳-۲-۲. خصوصیات فیزیکی و داده های طیفی محصول سنتز شده.....

بخش ۳ بخش تجربی

۱۰۴

- ۱-۳-۲. اطلاعات عمومی ۱۰۵
- ۲-۳-۲. روش تهیه صفحه های مورد نیاز برای کروماتوگرافی صفحه ای ۱۰۵
- ۳-۳-۲. روش سنتز ترکیب ۴، ۵- بیس (۲- سیانو اتیل تایو) - ۱، ۳- دی تیول - ۲- تیون ... ۱۰۶
- ۴-۳-۲. روش سنتز ترکیب ۴، ۵- بیس (۲- سیانو اتیل تایو) - ۱، ۳- دی تیول - ۲- آن ۱۰۷
- ۵-۳-۲. روش سنتز ۲، ۳، ۶، ۷- تتراکیس (۲- سیانو اتیل تایو) - تتراتیافولوالن ۱۰۸
- ۶-۳-۲. واکنش ۲، ۳، ۶، ۷- تتراکیس (۲- سیانو اتیل تایو) تتراتیوفولوالن با ۲، ۴- دی کلرو
 -۴، ۱- نفتو کوئینون ۱۰۸

بخش ۴ پیوست ها

- ۱۱۰
- پیوست ۱: طیف IR ۱۱۱
- پیوست ۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۱۱۳
- پیوست ۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۱۱۵
- پیوست ۴: طیف جرمی ۱۱۷

بخش ۵ مراجع

۱۱۹

فصل اول:

سنتز مستقیم آلدو کسیم ها به نیتریل ها

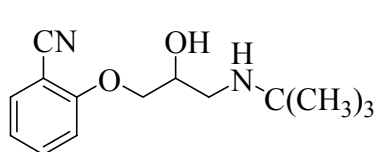
با استفاده از $\text{PPh}_3 \cdot \text{Br}_2$

بخش اول:

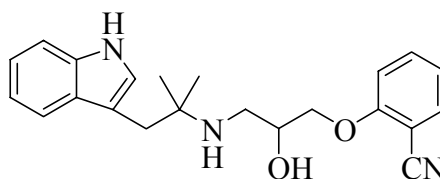
تئوری

۱-۱-۱. مقدمه

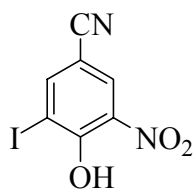
نیتریل، یک جزء کلیدی در بسیاری از فرآورده‌های طبیعی است و همچنین نقش مهمی را به‌عنوان ترکیب واسطه برای سنتز مواد شیمیایی قابل استفاده در صنایع دارویی و زراعی بازی می‌کند. این محصولات حد واسطه‌های مهم و کاربردی برای تهیه محصولات سنتزی دارویی و مواد طبیعی اند که از این میان می‌توان به دسته ترکیبات طبیعی بوسیندولول^۱ (۱) [۱] به‌عنوان داروی ضد افسردگی و داروی درمان سکتة قلبی، بونیترولول^۲ (۲) [۲] به‌عنوان داروی تنظیم‌کننده ضربان قلب و ضد گلودرد، کلروثالونیل^۳ (۳) [۳] به‌عنوان ضد باکتری و قارچ کش گل و گیاه، دی‌کلونیل^۴ (۴) [۴] به‌عنوان علف کش و همچنین نیتروکسینیل^۵ (۵) [۵] به‌عنوان داروی ضد کرم روده اشاره کرد.



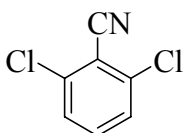
۲



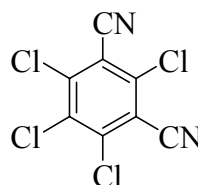
۱



۵



۴



۳

در این بخش به برخی روش‌های سنتز نیتریل‌ها اشاره می‌کنیم.

¹ Bucindolol

² Bunitrolol

³ Chlorothalonil

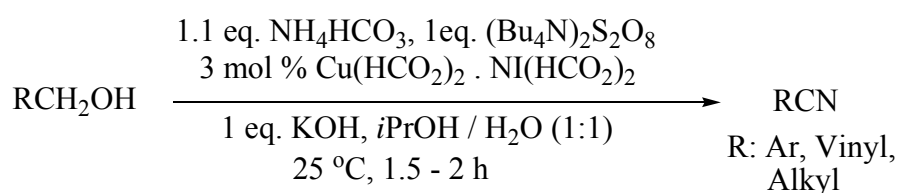
⁴ Dichlobenil

⁵ Nitroxylin

۲-۱-۱. روش‌های سنتز نیتریل‌ها

۱-۲-۱-۱. سنتز نیتریل‌ها از الکل‌ها

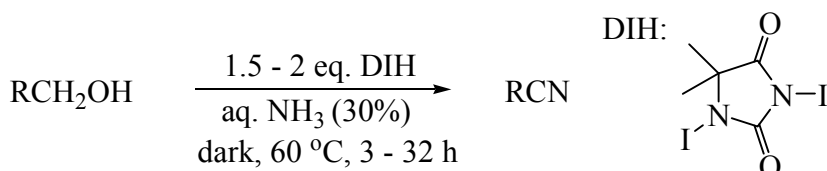
اکسیداسیون کاتالیز شده با نیکل الکل‌های نوع اول با تترابوتیل‌آمونیم پروکسی دی سولفات در حضور آمونیم هیدروژن کربنات در محیط آبی قلیایی منجر به دستیابی به نیتریل‌های مختلف آلیفاتیک، آروماتیک و هتروسیکل با راندمان و درجه خلوص بالا شد (شمای ۱) [۶].



شمای ۱

الکل‌های نوع اول به روش اکسیداسیون با ۳،۱-دی‌یدو-۵،۵-دی‌متیل‌هیدانتوئین (DIH) در

محلول آبی آمونیاک در دمای ۶۰°C به نیتریل‌های مربوطه تبدیل شدند (شمای ۲) [۷].

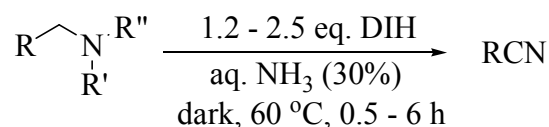


شمای ۲

۲-۲-۱-۱. سنتز نیتریل‌ها از آمین‌ها

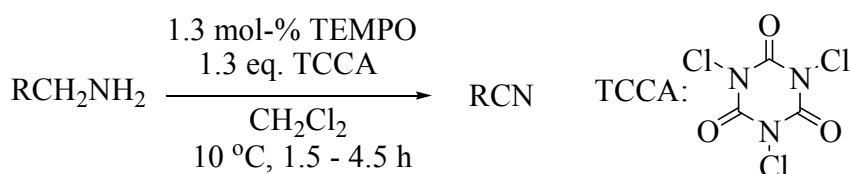
آمین‌های نوع اول، نوع دوم و نوع سوم مختلف به روش اکسیداسیون با ۳،۱-دی‌یدو-۵،۵-دی‌متیل‌هیدانتوئین (DIH) در محلول آبی آمونیاک در دمای ۶۰°C به نیتریل‌های مربوطه تبدیل شدند

(شمای ۳) [۷].



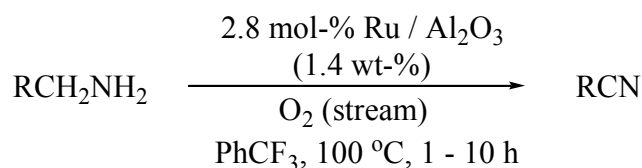
شمای ۳

تبدیل اکسایشی آمین‌های نوع اول به نیتریل‌های مربوطه با استفاده از تری کلرو ایزوسیانونوریک اسید در حضور کاتالیزور TEMPO، به عنوان روشی انتخابی برای سنتز نیتریل‌های مختلف آلیفاتیک، آروماتیک و هتروسیکل با راندمان بالا ارائه شد (شمای ۴) [۸].



شمای ۴

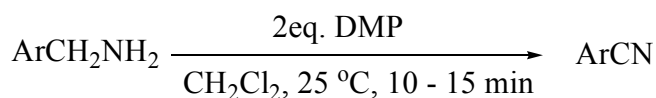
از روتنیوم تثبیت شده بر سطح آلومینیوم اکسید به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای اکسایش آمین‌های فعال به نیتریل‌ها یا ایمین‌های مربوطه، تحت ۱ atm O₂ یا هوا استفاده شد (شمای ۵) [۹].



شمای ۵

در میان نمونه‌های گزارش شده از واکنش‌پذیری واکنشگر DMP (دس-مارتین پریدینان)^۱، یکی از واکنش‌ها، اکسیداسیون مستقیم و یک مرحله‌ای آمین‌های نوع اول و بنزلی به نیتریل‌های مربوطه است (شمای ۶) [۱۰].

¹ Dess-Martin periodinane

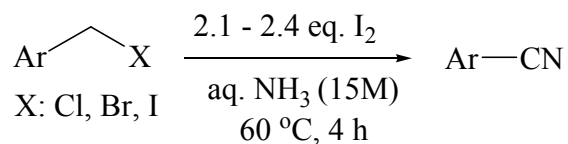


شمای ۶

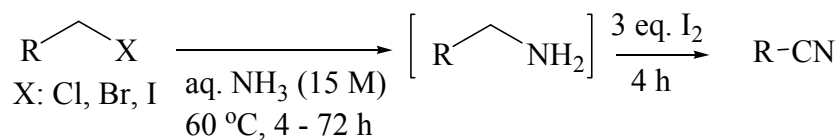
۳-۲-۱-۱. سنتز نیتریل‌ها از آلکیل هالیدها

تبدیل مستقیم آلکیل هالیدهای مختلف بنزینی و نوع اول به نیتریل‌های مربوطه، به سهولت در

محلول آبی آمونیاک و در حضور ید مولکولی به عنوان اکسنده انجام گرفته است (شمای ۷ و ۸) [۱۱].



شمای ۷



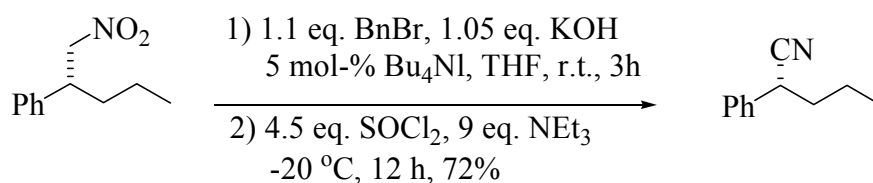
شمای ۸

۴-۲-۱-۱. سنتز نیتریل‌ها از نیترو آلکان‌ها

یک روش مناسب و دوستدار محیط زیست برای سنتز آلدوکسیم‌های فعال و نیتریل‌ها از

نیترو آلکان‌های کایرال توسط سزکلیوس^۱ ارائه شده است (شمای ۹) [۱۲].

^۱ Czkelius



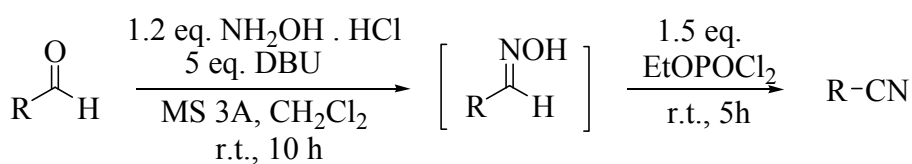
شمای ۹

۵-۲-۱-۱. سنتز نیتریل‌ها از آلدهیدها

یک واکنش هیدروژن‌زدایی از حد واسط‌های آلدوکسیم با استفاده از اتیل‌دی‌کلروفسفات/DBU

از آلدهیدها، روشی مناسب و تک‌ظرفی برای تبدیل آلدهیدهای مختلف به نیتریل‌های مربوطه تحت

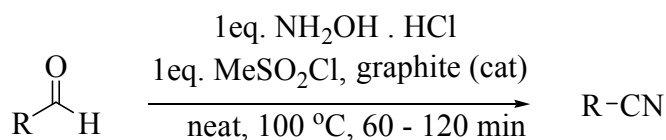
شرایط ملایم ارائه می‌دهد (شمای ۱۰) [۱۳].



شمای ۱۰

تبدیل آلدهیدها به نیتریل‌ها با راندمان بالا با استفاده از کاتالیزور گرافیت انجام شد (شمای ۱۱)

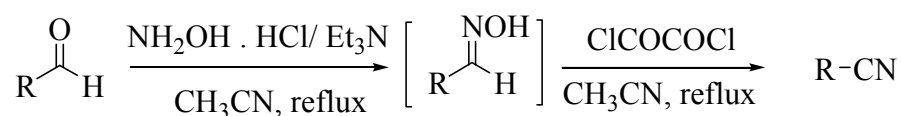
[۱۴].



شمای ۱۱

روش دیگر تهیه نیتریل‌ها از آلدهیدها با راندمان بالا با استفاده از اگزالیل کلراید انجام شد (شمای

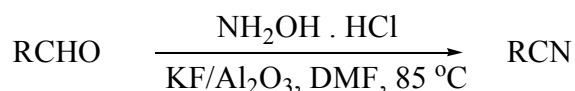
[۱۵] (۱۲).



شمای ۱۲

همچنین تبدیل آلدئیدها به نیتریل‌ها با استفاده از کاتالیزور $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با راندمان بالا انجام شد

(شمای ۱۳) [۱۶].

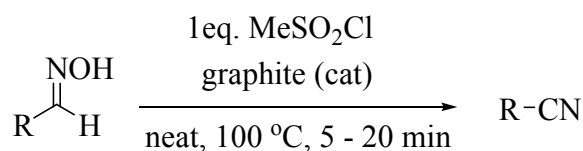


شمای ۱۳

۱-۱-۲-۶. سنتز نیتریل‌ها از آلدوکسیم‌ها

تبدیل آلدوکسیم‌ها به نیتریل‌ها نیز با راندمان بالا با استفاده از کاتالیزور گرافیت انجام شد

(شمای ۱۴) [۱۴].



شمای ۱۴

کتوکسیم‌های مختلف، که از کتون‌های مربوطه به دست آمده‌اند، نوآرایی بکمن را در دمای

اتاق با راندمان بالا و با استفاده از ۲،۶،۴-تری کلرو [۵،۳،۱] تریازین (TCT) در N,N -دی متیل

فرمامید انجام می‌دهند. نیتریل‌ها نیز با استفاده از همین روش از آلدوکسیم‌ها تهیه می‌شوند (شمای ۱۵)

[۱۷].