

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ





**Vali-e-Asr University of Rafsanjan**  
**Faculty of science**  
**Department of Chemistry**

**Investigation of nucleophilec substitution reactinos of trifluoracetimidoyl chloride  
with different amides**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Science (MSc) in Organic Chemistry**

**Supervisor**

**Dr. Ali Darehkordi**  
**&**  
**Dr. Hojjat Toiserkani**

**By**

**Maryam Kashefi fard**

**March 2014**









دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده‌ی علوم پایه

گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی‌ارشد

رشته‌ی شیمی گرایش آلی

عنوان پایان‌نامه

بررسی واکنش‌های نوکلئوفیلی تری‌فلوئورواستیمیدوئیل کلرید

با آمیدهای مختلف

استاد راهنما

دکتر علی دره‌کردی

دکتر حجت تویسرکانی

نگارنده

مریم کاشفی‌فرد

اسفند ۹۲











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

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد  
رشته‌ی شیمی گرایش آلی

مریم کاشفی فرد

عنوان پایان نامه

بررسی واکنش‌های نوکلئوفیلی تری فلونئورواستیمیدوئیل کلرید با  
آمیدهای مختلف

در تاریخ ۹۲/۱۲/۲۱ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه‌ی خوب به تصویب نهایی رسید.

- |                             |                            |                          |       |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|-------|
| ۱- استاد راهنمای پایان نامه | دکتر علی دره کردی          | با مرتبه‌ی علمی دانشیار  | امضاء |
| ۲- استاد راهنمای پایان نامه | دکتر حجت تویسرکانی         | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۳- استاد داور داخل گروه     | دکتر محمد اناری عباسی نژاد | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۴- استاد داور داخل گروه     | دکتر حسین مهرابی نژاد      | با مرتبه‌ی علمی دانشیار  | امضاء |
| ۵- نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی | دکتر وحید مظفری            | با مرتبه‌ی علمی دانشیار  | امضاء |

تمامی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای  
حاصل از پژوهش موضوع این پایاننامه، متعلق به دانشگاه  
ولیعصر (عج) رفسنجان است.

پاسکزاری

سپاس و ستایش مرخصی راجل و جلالت که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت  
او در دل شب تابان در فشان. آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا  
فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت یاری نماید.

با تقدیر و درود فراوان خدمت پدر و مادر بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته تجربه نوش جام تعلیم و تربیت  
، فضیلت و انسانیت آنها بوده ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی ها و مشکلات بوده است  
با تقدیر و شکر شایسته از استاد فریخته و فرزانه جناب آقای دکتر علی دره کردی که با نکته های دلاویز و گفته های  
بلند، صحیفه های سخن را علم پرور نمود و همواره راهبنا و راه گشای اینجانب در اتمام و اكمال پیمان نامه بوده اند.  
با سپاس بی دریغ خدمت دوست گرانمایه ام خانم مهین رمضانیکه مرا صمیمانه و مشتاقانه یاری داده اند.  
با شکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مراد به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند

تقدیم

ماحصل آموخته بايم راتقديم مي كنم به آنان كه مهر آساني شان آرام بخش آلام زميني ام است.

به استوارترين تكيه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترين نگاه زندگيم، چشمان سبز مادرم

كه هرچه آموختم در مكتب عشق شما آموختم و هرچه بگوختم قطره اي از درياي بي گران مهربانيتان را پاس توانم  
بگويم.

امروز، هستي ام به اميد شماست و فردا گلديد باغ بهستم رضاي شما

ره و روي گران سنگ تر از اين ارزان نداشتم تا به خاک پايان نثار كنم، باشد كه حاصل تلاشم نسيم كونه، غبار

مستگيتان را بزدايد.

بوسه بر دستان پر مهرتان

## چکیده:

امروزه حدود ۱۰ درصد از داروهای تجاری شامل یک یا چند اتم فلئور هستند که به طور قابل توجهی باعث افزایش فعالیت بیولوژیکی آنها شده است. گروه تری فلئورومتیل در ترکیبات آلی نقش مهمی به عنوان یک گروه کلیدی در عملکرد دارو، مواد شیمیایی کشاورزی و مواد الکترونیکی مانند کریستال‌های مایع دارد. تری فلئورواستیمیدوئیل‌ها لیدها ترکیبات مفید و قابل اعتمادی هستند که برای سنتز ترکیبات آلی فلئوردار مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پروژه ابتدا مشتقات تری فلئورواستیمیدوئیل‌ها لیدها با استفاده از تری فلئورواستیک اسید، تری فنیل فسفین و تترا کلرید کربن تولید و سپس این ترکیبات با سدیم ساخارین واکنش داده شد و مشتقات ۲- (۲،۲-تری فلئورو-۱-آریل آمین) اتیل) بنزو [d] ایزوتیازول-۳-(2H)-۱،۱-اون دی‌اکساید با بازده بالا بدست آمد که بوسیله ستون کروماتوگرافی خالص سازی شد و ساختار آنها توسط تکنیک‌های طیف‌سنجی مانند IR،  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$  مورد شناسایی قرار گرفت.

واژگان کلیدی: تری فلئورواستیمیدوئیل کلرید، سدیم ساخارین









فهرست مطالب

صفحه	عنوان
..... ۱	فصل اول
..... ۱	مقدمه
..... ۱	۱-۱-استیمیدوئیل هالیدها
..... ۲	۱-۱-۱-تهیه ی تری فلئوئورواستیمیدوئیل هالیدها
..... ۲	۱-۱-۱-۱-روش اول : واکنش تری فلئوئورواستیمیدهای N-استخلافی با پنتاکلروفسفر
..... ۲	۱-۱-۱-۲-روش دوم: واکنش حرارتی پرفلئوئوروالکیل یداید با ایزوسیانیدها در حضور
..... ۴	کاتالیزور مس
..... ۴	۱-۱-۱-۳-روش سوم: سنتز یک مرحله ای تری فلئوئورواستیمیدوئیل هالیدها
..... ۵	۱-۱-۱-۴-روش چهارم: سنتز یک مرحله ای تری فلئوئورواستیمیدوئیل کلریدها
..... ۸	۱-۱-۱-۵-روش پنجم: واکنش N-آسیل سولفونامید با پنتا کلرو فسفر
..... ۹	۱-۱-۲-سنتز مشتقاتی از ۲،۲،۲،تری فلئوئورواستیمیدوئیل کلرید
..... ۱۱	۱-۱-۳-واکنش های تری فلئوئورواستیمیدوئیل هالیدها
..... ۱۱	۱-۱-۳-۱-واکنش تری فلئوئورواستیمیدوئیل کلریدها با کربن نوکلئوفیل
..... ۱۱	۱-۱-۳-۲-واکنش با ترکیبات حاوی متیلن فعال
..... ۱۲	۱-۱-۳-۳-واکنش با دی متیل مالونات
..... ۱۲	۱-۱-۳-۴-کوپل شدن ایمیدوئیل هالیدهای فلئوئوردار با آلکین های انتهایی
..... ۱۳	۱-۱-۴-واکنش تری فلئوئورواستیمیدوئیل کلریدها با اکسیژن نوکلئوفیل
..... ۱۳	۱-۱-۴-۱-واکنش استیمیدوئیل کلریدها با الکل ها
..... ۱۴	۱-۱-۴-۲-واکنش قندهای ۱- هیدروکسی با تری فلئوئورواستیمیدوئیل کلرید
..... ۱۶	۱-۱-۵-واکنش با نیتروژن نوکلئوفیل
..... ۱۶	۱-۱-۵-۱-واکنش ایمیدوئیل کلرید با سدیم آزید
..... ۱۷	۱-۱-۵-۲-واکنش تری فلئوئورواستیمیدوئیل کلرید با سوکسینیمید و فتالیمید
..... ۱۸	۱-۱-۵-۳-واکنش استیمیدوئیل کلریدها با پی پیرازینیل کینولون ها
..... ۲۱	۱-۱-۶-واکنش با معرف گرینیارد
..... ۲۱	۱-۱-۶-۱-واکنش حلقه زایی گرینیارد N-۲-(برموآلکیل)فنیل ایمیدوئیل کلرید
..... ۲۲	فلئوئوروالکیله
..... ۲۲	۱-۱-۷-کاربرد ایمیدوئیل کلریدها در سنتز

صفحه	عنوان
۲۳	۱-۷-۱-۱- تهیه ایمیدازولها با استفاده از ایمیدوئیل هالیدها
۲۳	۱-۷-۱-۱- سنتز ۳-فلوئورو-۲-(دی اتوکسی فسفریل) ایمیدازو [۱,۲-a] پیریدین
۲۳	۱-۷-۱-۱- سنتز یک مرحله‌ای ۲-فلوئورو آلکیل ۱,۳-ایمیدازولینها و ۱,۳-اکسازولینها
۲۳	از طریق حدواسطهای ایمیدوئیل هالید
۲۳	۱-۷-۱-۱- سنتز یک مرحله‌ای بنزو-۱,۳-دی آزولهای ۲-تری فلوئورومتیل و ۲-
۲۴	دی فلوئورومتیل
۲۴	۱-۷-۱-۱- سنتز آمیدینهای $\alpha$ -فلوئورو استخلاف شده از ایمیدوئیل کلریدها و برخی از
۲۸	کاربردهای آنها
۲۹	۱-۷-۱-۱- سنتز بنزوئیل‌های نامتقارن با استفاده از کاربن N-هتروسیکلی
۳۰	۱-۷-۱-۱- اکسایش الکترونی تری فلوئورواستیمیدوئیل هالیدها
۳۰	۲-۱- ساختارین
۳۱	۱-۲-۱- روشهای سنتز ساختارین
۳۱	۱-۲-۱- حلقه زایی اکسیداتیو از N-آلکیل-O-متیل آرن سولفونامیدها
۳۱	۱-۲-۱- اکسیداسیون مستقیم از N-آلکیل-O-متیل آرن سولفونامیدها به مشتقات
۳۱	ساختارین
۳۲	۱-۲-۱-۳- اکسیداسیون N-ترسیو-بوتیل-O-آرن سولفونامیدها به مشتقات ساختارین
۳۳	۱-۲-۲- واکنشهای مشتقات ساختارین
۳۳	۱-۲-۲-۱- واکنش دی آمیناسیون الکتروفیلی آلکنها با استفاده از N-کلروساختارین
۳۳	۱-۲-۲-۱- واکنش ساختارین با NBP (N-بروموفتالیمید) یا NBS (N-)
۳۴	بروموسوکسینیمید و DBU
۳۶	۱-۲-۲-۳- آمیناسیون درون مولکولی آرنها با استفاده از ساختارین و کاتالیزور پالادیم
۳۷	فصل دوم
۳۷	روشهای تجربی
۳۷	۱-۲- اهداف و موضوعات مورد بحث
۳۷	۱-۲- مواد و وسایل و دستگاههای مورد نیاز
۳۷	۱-۲-۲- مواد و حلالهای استفاده شده
۳۷	۱-۲-۲- دستگاههای لازم