



دانشگاه تربیت معلم سبزوار

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی آلی

بکارگیری روش‌های جدید جهت سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها

استاد راهنما :

دکتر بهروز ملکی

استاد مشاور:

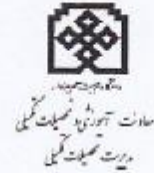
دکتر مصطفی قلی‌زاده

نگارش :

حافظه صالح آبادی

خرداد ماه 1389

صلى الله عليه وسلم



بسمه تعالی

شماره:
تاریخ:

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تلاوت آیاتی چند از کلام ا... مجید جلسه دفاع از پایان نامه خانم حافظه صالح آبادی دانشجوی رشته شیمی آلی با عنوان به کارگیری معرف های جدید جهت سنتز ۲- آریل بنزوتیازول در ساعت ۱۲:۳۰ روز چهارشنبه مورخ ۸۹/۳/۱۲ در محل دانشکده علوم پایه تشکیل گردید.
پس از استماع گزارش ارائه شده توسط دانشجو و استاد راهنما هیات داوران و حاضران سئوالاتی را مطرح و خانم حافظه صالح آبادی به دفاع از موضوع پرداخت و به سئوالات آنها پاسخ گفت.
سپس پایان نامه توسط هیات داوران مورد ارزشیابی قرار گرفت و نمره ۷۵ را با درجه بسیار برقرار برای آن تعیین گردید.
به این ترتیب ضمن تصویب پایان نامه مزبور از این تاریخ خانم حافظه صالح آبادی بعنوان کارشناس ارشد در رشته شیمی آلی شناخته می شود.

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
۱	دکتر بهروز ملکی	استاد راهنما	
۲	دکتر مصطفی قلی زاده	استاد مشاور	
۳	دکتر علی کیوانلو	استاد داور	
۴	دکتر سیده فاطمه حجتی	استاد داور	
۵	دکتر سعید نظری	نماینده تحصیلات تکمیلی	

نام و نام خانوادگی وامضای مدیر گروه

رونوشت

- ۱- معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه جهت اطلاع
- ۲- معاونت پژوهشی دانشگاه جهت اطلاع
- ۳- آموزش دانشکده جهت درج در پرونده دانشجو
- ۴- دانشجو

پروردگارا!

ای هستی بخش وجود، مرابه نعمت بی کرانت توان شکر نیست. ذره ذره وجودم برای تو نزدیک تر شدن
به تومی تپد. الهی! مرلددکن تادانش کم نه زردبانی باشد برای فزونی غرور و تکبر، نه حلقه ای برای
اسارت و نه دستمایه ای برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و معالی ساختن زندگی خود و
دیگران.

اگر شایسته باشد...

لقدیم به

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

که وجودشان برایم همه مهر است و وجودم برایشان همه رنج،
توانشان رفت تا به توانایی رسم و مویشانشان سپید کشت تا رو سپید بانم.
در برابر وجود مقدسشان زانوی ادب بر زمین می‌نهم و بر خاک پایشان بوسه می‌زنم.

همسر فهیم و مهربانم

که همدلی و همراهی ایشان سردی و سنگینی لحظات سخت را بر من کرم و آسان نمود.

استاد ارجمندم

که دانایی‌شان، علم

کلاشان، روشنی

و ساگردیشان، غرور را برایم به همراه داشت.

مشکر و قدردانی

باسپاس به دگاه خداوند مهربان که فرصت و توان تعلیم را به من عطا فرمود تا از چشمه نانتناهی علم و معرفتش قطره‌ای هر چند ناچیز را توشه راه نمایم. در دبی کران بر دو چشمه زلال صفا و پاکی، پدر و مادر عزیزم که در تمامی مراحل زندگی سخاوتمندانه یار و پشتیبان من بودند. مشکر خالصانه ام را به همسر عزیز و مهربانم تقدیم میدارم، او که همواره با خوبی و محبت هایش، هر روز پیش از پیش مرا شیفته خود می‌سازد. از خواهران دوست داشتنی و برادر عزیزم که مهربانانه در این راه مشوقم بودند، به پاس محبت‌های بی‌دریغشان مشکر می‌نمایم. سپاس ویژه‌نثار استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر بهروز کلکی که در طول این دوره علاوه بر دانش و تجربه، فروتنی و اخلاق رانیز به من آموختند. از اساتید محترم آقای دکتر کیوانلو و خانم دکتر حجتی به خاطر تسکین زحمت مطالعه و تصحیح پایان‌نامه پاسکزاری می‌نمایم. از استاد مشاورم آقای دکتر قلی‌زاده قدردانی می‌کنم. همچنین از تمامی اساتید گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم سبزوار که در طول این دوره افتخار کسب دانش و معرفت از محضرشان را داشته‌ام مشکرم.

از تمامی کسانی که در این مدت یاریم کردند، به ویژه دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی خانم باخداوردیان مقدم، قربانی، حق دوست، حکم آبادی، اخلاقی‌نیا، شفیع‌زاده، ابراهیم‌پور، چروی و آقایان ایلی‌کیان و ممدوی صمیمانه تقدیر می‌نمایم. مشکر و قدردانی می‌کنم از کلیه اساتید و معلمانم، انسان‌های سخت‌کوش و آزاده‌ای که هر یک به نحوی مرا مورد لطف خود قرار داده و در نیل به این هدف مریاری نمودند و ذکر نشان در این مجال نمی‌کنند.

خرداد ۱۳۸۸

حافظه صالح آبادی

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

- 1-1-1- مقدمه.....1
- 2-1-2- خصوصیات بیولوژیکی 2-آریل بنزوتیازولها و کاربرد آنها در صنعت.....2
- 3-1-3- بررسی روش های متنوع جهت سنتز 2-آریل بنزوتیازولها.....4
- 1-3-3-1- بررسی سنتز 2-آریل بنزوتیازولها از طریق تراکم 2-آمینو تیوفنول با آلدهیدها.....5
- 2-3-3-1- بررسی سایر روش ها برای سنتز 2-آریل بنزوتیازولها.....12
- 4-1-4- بررسی معرف های مورد استفاده در پروژه تحقیقاتی.....19
- 1-4-1-3-1- دی برمو -5,5- دی متیل هیدانتوئین (DBH).....20
- 2-4-1-2- اگزالیک اسید و کاربرد آن در سنتزهای آلی.....24
- 3-4-1-3- DDQ و کاربردهای آن در سنتزهای آلی.....26
- 4-4-1-4- آمونیوم کلراید (NH_4Cl).....28
- 5-4-1-5- سیانوریک کلراید (TCT).....31
- 6-4-1-6- $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$33
- 7-4-1-7- گوگرد.....34
- 8-4-1-8- کلرید آلومنیوم 6آبه ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....36

فصل دوم: کارهای تجربی انجام شده

- 1-2-1- مقدمه.....38
- 2-2-2- اطلاعات عمومی دستگاه ها.....39
- 3-2-3- ورقه های TLC.....39
- 4-2-4- مشخصات مواد استفاده شده.....39

- 40 سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها
- 40..... 1-5-2- روش عمومی جهت سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها در حضور کلرید آمونیوم (NH_4Cl)
- 41..... 1-1-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) توسط NH_4Cl
- 42..... 2-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها به کمک گوگرد در شرایط بدون حلال
- 43..... 1-2-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول بوسیله گوگرد
- 44..... 3-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها توسط معرف 2,4,6-تری کلرو-5,3,1-تری آزین (TCT)
- 44..... 1-3-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) به کمک TCT در دمای اتاق
- 45..... 4-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها به کمک معرف $\text{Al}_3\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$
- 46..... 1-4-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) در حضور $\text{Al}_3\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$
- 47..... 5-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها به کمک معرف اگزالیک اسید
- 47..... 1-5-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) در حضور اگزالیک اسید
- 48..... 6-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها به کمک $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$
- 49..... 1-6-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) توسط معرف $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$
- 50..... 2-6-5-2- روش ساخت معرف $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$
- 51..... 7-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول توسط معرف 2,3-دی کلرو-5,6-دی سیانو پارابنزو کینون (DDQ)
- 51..... 1-7-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) به کمک DDQ
- 52..... 8-5-2- روش عمومی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها توسط معرف 1,3-دی برم -5,5-دی متیل هیدانتوئین (DBH)
- 52 1-8-5-2- سنتز 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) به کمک DBH در دمای اتاق

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- 54..... 1-3- مقدمه
- 54..... 2-3- بررسی سنتز 2-آریل بنزوتیازول ها

- 56.....1-2-3-معرف‌های اسیدی.....
- 68.....1-1-2-3- بررسی سنتز ترکیب 2- (4- متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a).....
- 68.....2-1-2-3- بررسی سنتز ترکیب 2- فنیل بنزوتیازول (2e).....
- 69.....3-1-2-3- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ترکیبات 2- آریل بنزوتیازول توسط معرف‌های اسیدی.....
- 70.....2-2-3- استفاده از کلرید آمونیوم جهت سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها.....
- 72.....1-2-2-3- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها به کمک کلرید آمونیوم.....
- 73.....3-2-3- سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها به کمک دی‌برموهیدانتوئن (DBH).....
- 76.....1-3-2-3- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها به کمک DBH.....
- 77.....4-2-3- سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها توسط گوگرد.....
- 79.....1-4-2-3- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها توسط گوگرد.....
- 80.....5-2-3- سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها در حضور DDQ.....
- 83.....1-5-2-3- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها به کمک DDQ.....
- 84.....6-2-3- سنتز بیس بنزوتیازول‌ها.....
- 85.....3-3- بررسی طیفی ترکیبات سنتز شده.....
- 86.....1-3-3- طیف‌های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{CNMR}$ و IR ترکیب 2- فنیل بنزوتیازول (2e).....
- 88.....2-3-3- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب 2- (4- متیل فنیل) بنزوتیازول (2d).....
- 89.....5-3- طیف‌های IR چند نمونه از ترکیبات سنتز شده در این پروژه.....
- 93.....5-3- نتیجه‌گیری.....
- 95.....مراجع.....

فهرست جداول

- جدول (3-1): مواد اولیه به کار برده شده جهت سنتز 2-آریل بنزوتیازولها.....56
- جدول (3-2): بهینه سازی شرایط برای سنتز 2-فنیل بنزوتیازول (2e) توسط $H_2SO_4.SiO_2$ از طریق تراکم 2-آمینوتیوفنول (1/2 میلی مول) با بنزآلدئید (1 میلی مول).....59
- جدول (3-3): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها به کمک معرف $H_2SO_4.SiO_2$ در دمای اتاق.....60
- جدول (3-4): بهینه سازی شرایط برای سنتز 2-فنیل بنزوتیازول (2e) بوسیله $AlCl_3.6H_2O$62
- جدول (3-5): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها توسط معرف $AlCl_3.6H_2O$ در دمای اتاق.....63
- جدول (3-6): بهینه سازی شرایط جهت سنتز 2-فنیل بنزوتیازول (2e) به کمک اگزالیک اسید.....64
- جدول (3-7): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها در حضور اگزالیک اسید تحت شرایط رفلاکس.....65
- جدول (3-8): بهینه سازی شرایط جهت سنتز 2-فنیل بنزوتیازول از طریق تراکم 2-آمینوتیوفنول با بنزآلدئید (1e) در شرایط دمای اتاق به کمک TCT.....66
- جدول (3-9): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها در حضور معرف TCT.....67
- جدول (3-10): سنتز ترکیب 2-(4-متوکسی فنیل) بنزوتیازول (2a) بوسیله معرف های اسیدی.....68
- جدول (3-11): سنتز ترکیب 2e به کمک معرف های اسیدی.....69
- جدول (3-12): بهینه سازی شرایط برای سنتز 2-فنیل بنزوتیازول (1e) با معرف NH_4Cl71
- جدول (3-13): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها در حضور معرف کلرید آمونیوم.....72
- جدول (3-14): بهینه سازی شرایط برای سنتز 2-آریل بنزوتیازولها به کمک DBH.....74
- جدول (3-15): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها در حضور معرف DBH.....75
- جدول (3-16): بهینه سازی شرایط برای سنتز 2-آریل بنزوتیازولها به کمک گوگرد.....77
- جدول (3-17): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها در حضور معرف گوگرد.....78
- جدول (3-18): بهینه سازی شرایط برای سنتز 2-آریل بنزوتیازولها بوسیله معرف DDQ.....82
- جدول (3-19): سنتز 2-آریل بنزوتیازولها در حضور معرف DDQ.....83

جدول (20-3): سنتز 1,4-دی بنزودی تiazول-2-ایل-بنزن (2n)..... 85

جدول (21-3): اطلاعات طیفی ^{13}C NMR ترکیب (2e)..... 86



دانشگاه تربیت مدرس

فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره تحصیلات تکمیلی

دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام خوانوادگی دانشجو: صالح آبادی	نام : حافظه	ش دانشجویی : 8613961018
استاد راهنما: دکتر بهروز ملکی	استاد مشاور: دکتر مصطفی قلی‌زاده	
دانشکده : علوم پایه	رشته : شیمی	گرایش : شیمی آلی
مقطع : کارشناسی ارشد	تاریخ دفاع: 89/3/12	تعداد صفحات: 98

عنوان پایان‌نامه:

بکارگیری روش‌های جدید جهت سنتز 2- آریل بنزوتیازول‌ها

کلید واژه‌ها: 2-آریل بنزوتیازول‌ها، سیانوریک کلراید، اگزالیک اسید، آمونیوم کلراید، DBH، DDQ، TCT،

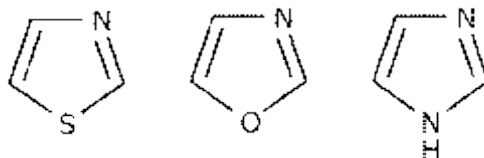
چکیده:

2-آریل بنزوتیازول‌ها، دسته بسیار مهمی از ترکیبات هتروسیکلی با فعالیت بیولوژیکی هستند. این ترکیبات جالب در صنعت و داروسازی بسیار مورد توجه می‌باشند که در این پروژه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. روش‌های زیادی برای سنتز 2-آریل بنزوتیازول‌ها وجود دارد. گرچه بسیاری از آن‌ها دارای معایبی هستند. در این کار تحقیقاتی از آمونیوم کلراید (NH_4Cl)، اگزالیک اسید، کلرید آلومنیوم 6 آب ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سولفوریک اسید تثبیت شده روی سطح سیلیکا، 2،4،6-تری‌کلرو-1،3،5-تری‌آزین (TCT یا سیانوریک کلراید)، گوگرد، 2،3-دی‌کلرو-5،6-دی‌سیانو پارابنزوکینون (DDQ) و 3،1-دی‌برمو-5،5-دی‌متیل‌هیدانتوئین (DBH) به عنوان کاتالیست‌های جدید، غیرسمی و مؤثر جهت بهبود تراکم آلدهیدها با 2-آمینوتیوفنول استفاده شده‌اند. واکنش‌ها در دمای اتاق و تحت شرایط حرارتی انجام شده، و 2-آریل بنزوتیازول‌ها با بازده‌های خوب تا عالی حاصل شده‌اند. در نتیجه مزایای روش‌های بکار گرفته شده در این تحقیق عبارتند از: (1) استفاده از کاتالیست‌های ارزان، قابل دسترس و غیر سمی (2) جداسازی آسان محصولات (3) بهبود راندمان محصولات (4) استفاده از حلال‌هایی که بطور نسبی آلودگی زیست محیطی ندارند (5) روش آسان انجام واکنش (6) کاهش آلودگی (انجام واکنش در شرایط بدون حلال).

1-1- مقدمه

3،1-آزولها دسته‌ای از ترکیبات آلی هتروسیکل ساده هستند که از 5 عضو شامل سه اتم کربن و

دو هترو اتم (S,O,N) که در موقعیت‌های 1،3 قرار دارند، تشکیل شده‌اند (شکل 1-1) [1].



تيازول

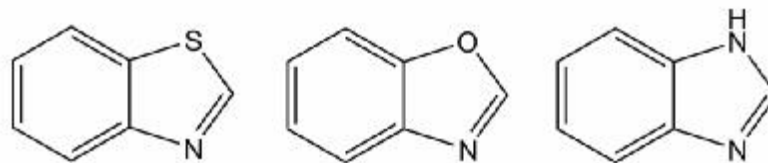
اکسازول

ایمیدازول

(شکل 1-1)

از اتصال 3،1-آزولها به حلقه بنزی، ترکیبات هتروسیکلی بزرگتر مانند بنزایمیدازول، بنزاکسازول و

بنزوتیازولها تشکیل می‌شوند (شکل 2-1).



بنزوتیازول

بنزاکسازول

بنزایمیدازول

(شکل 1-2)

این ترکیبات دسته مهمی از مولکول‌های فعال زیستی را تشکیل می‌دهند و در صنایع شیمیایی و دارویی کاربرد فراوانی دارند، لذا سنتز آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است.

روش‌های متعددی برای سنتز این ترکیبات وجود دارد، اما اغلب این روش‌ها دارای یک یا چند مورد از معایب زیر است:

بالا بودن دما، طولانی بودن زمان واکنش، انجام واکنش در چند مرحله، راندمان کم، نیاز به مقادیر زیاد کاتالیست، استفاده از کاتالیست‌های گران‌قیمت حساس به هوا و آلودگی زیست محیطی. با توجه به معایب ذکر شده، مطالعه و یافتن واکنشگرهای سالم‌تر و مناسب‌تر و همین‌طور بررسی روش‌های جدید جهت سنتز این دسته از ترکیبات ضروری به نظر می‌رسد.

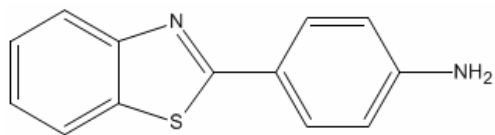
بدین منظور در این پایان نامه سعی شده با استفاده از معرف‌هایی نظیر $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ ، NH_4Cl ، سیانوریک کلراید (TCT)، Oxalic acid، 2,3-دی‌کلرو-5,6-دی‌سیانوبنزوکینون (DDQ)، S و 1,3-دی‌برمو-5,5-دی‌متیل‌هیدانتوئین (DBH)، ترکیبات بنزوتیازولی را سنتز نموده که در این روش از تراکم 2-آمینوتیوفنول با آلدهیدهای آروماتیک بهره جستیم.

1-2- خصوصیات بیولوژیکی 2-آریل‌بنزوتیازول‌ها و کاربرد آن‌ها در صنعت

2-آریل‌بنزوتیازول‌ها دسته مهمی از ترکیبات در صنایع شیمیایی و دارویی هستند، این ترکیبات بخشی از ساختار اساسی داروهایی را تشکیل می‌دهند که در درمان امراضی چون تومورهای سرطانی، انواع عفونت‌ها، بیماری پارکینسون [2]، تشنج [3] و تشخیص آلزایمر [4] کاربرد دارند.

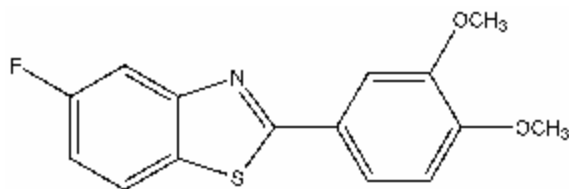
به‌عنوان مثال 2-(4-آمینوفنیل) بنزوتیازول یک آنتی‌تومورقوی است که در درمان سرطان سینه، روده،

ریه و کلیه کاربرد دارد (شکل 1-3) [5].



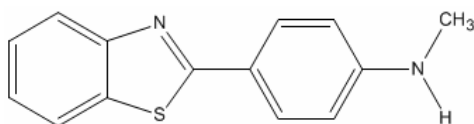
(شکل 1-3)

ترکیب 2- (3,4- دی متوکسی فنیل)-5- فلورو بنزوتیازول دارویی است که برای درمان سرطان‌های سینه، روده و کبد مورد استفاده قرار گرفته است (شکل 1-4) [6].



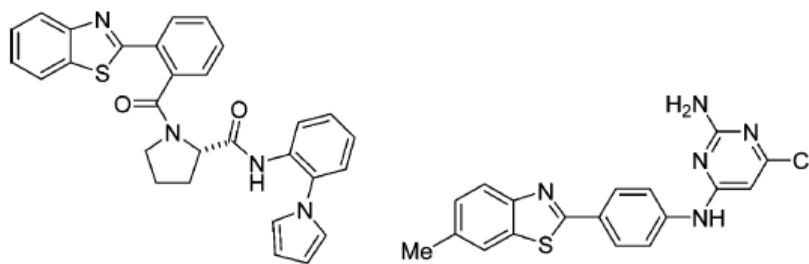
(شکل 1-4)

همچنین ترکیب 2-(4-N-متیل آمینوفنیل) بنزوتیازول که برای درمان بیماری آلزایمر استفاده می‌شود (شکل 1-5) [7].



(شکل 1-5)

اخیراً تحقیقات انجام شده روی بنزوتیازول‌ها منجر به ایجاد داروهای جدیدی شده که از آن میان می‌توان به ماده آنتی‌باکتریال و داروی کم‌کننده اشتها اشاره کرد (شکل 1-6) [8].



(شکل 1-6)

از جمله کاربردهای صنعتی این مواد می‌توان به نقش آن‌ها به عنوان مواد آنتی اکسیدانت، شتاب دهنده جوش برقی¹ در صنایع لاستیک سازی و فلزات [9]، بعضی از ترکیبات فوتوکرومیک [10]، تغلیظ کننده نور در دستگاههای الکترولومینسانس [11] اشاره کرد.

همچنین لازم به ذکر است که بنزوتیازول یک عنصر کلیدی در ساختار یکسری پلیمرهای مقاوم حرارتی است که دارای قدرت و ضریب کشسانی بالا هستند [12]. به عنوان مثال پلی(پارافیلن بنزوتیازول) یک پلیمر محکم با پایداری حرارتی و مقاومت اکسایشی بالاست [13].

با توجه به خواص بیولوژیکی و کاربرد فراوان این دسته از ترکیبات در صنعت، بررسی روش‌های جدید و ملایم‌تر برای سنتز مشتقات بنزوتیازول امری ضروری است.

1-3- بررسی روش‌های متنوع جهت سنتز 2-آریل بنزوتیازول‌ها

جهت سنتز بنزوتیازول‌ها دو مسیر اصلی گزارش شده است که عبارتند از:

الف) تراکم 2-آمینوتیوفنول با آلدهیدها [14]، کربوکسیلیک اسیدها [15]، اسید کلریدها [16]، استرها

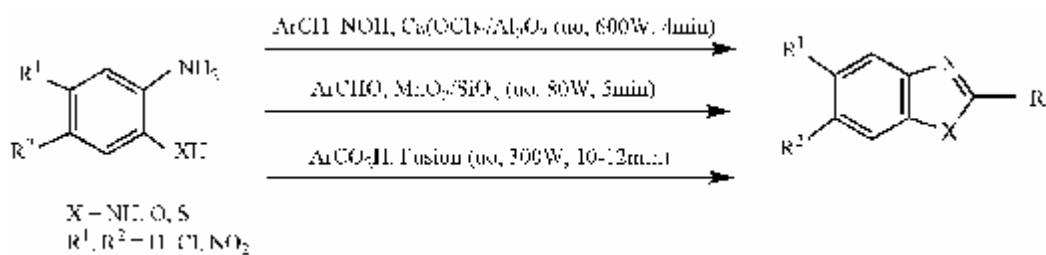
[17] و همچنین از طریق حلقه‌ای شدن تیوبنزآنیلیدها [18].

1. vulcanization accelerators

ب) واکنش 2-آمینوتیوفنول با β -کلروسینامالدهیدها تحت شرایط میکروویو [19]، کوپل شدن سوزوکی 2- برموبنزوتیازولها با آریل برونیک اسیدها توسط کاتالیست پالادیم [20]، کوپل شدن بنزوتیازولها با آریل برومیدها و نیز واکنش بین تیوفنولها و نیتریل‌های آروماتیک [21].

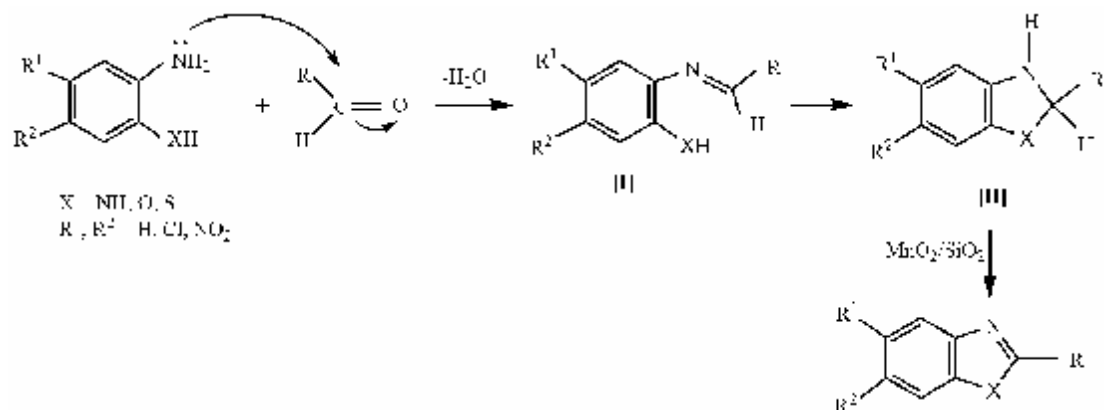
1-3-1- بررسی سنتز 2-آریل بنزوتیازولها از طریق تراکم 2-آمینوتیوفنول با آلدهیدها

بوگرین¹ و همکارانش روش جدیدی را برای سنتز مشتقات 1،3-آزولها روی سطوح معدنی مانند $\text{Ca}(\text{OCl})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ و یا به وسیله ذوب در شرایط خشک ارائه کردند، این واکنشها تحت شرایط میکروویو صورت گرفت و زمان بسیار کوتاه، بازده بالا و ایجاد محصولات خالص از مزایای این روش است (شمای 7-1).



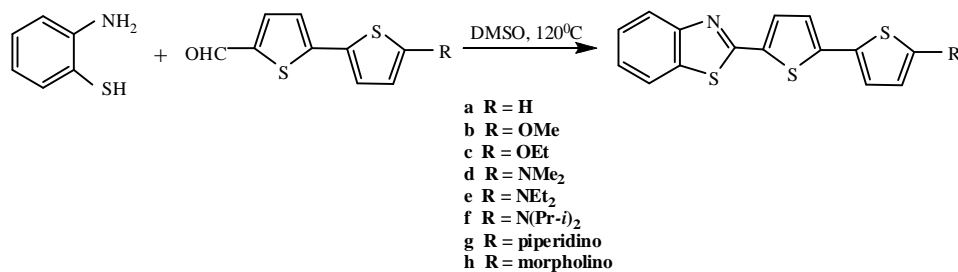
(شمای 7-1)

مکانیسم پیشنهادی برای سیستم $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ به این صورت است که ابتدا حمله نوکلئوفیلی NH_2 به $\text{C}=\text{O}$ آلدهید صورت می‌گیرد و تولید ایمین (I) را می‌کند، سپس حلقه بسته شده و محصول (II) تولید می‌گردد و بوسیله اکسایش با $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ محصول نهایی تولید می‌شود (شمای 8-1) [14e].



(شماى 1-8)

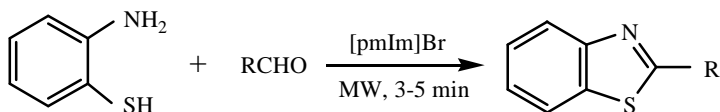
مشتقات گوناگون بی‌تینیل-1,3-بنزوتیازول‌ها از طریق تراکم ترکیبات 5-فرمیل-*N,N*-5-دی‌آلکیل‌آمینو-2,2-تیوفن‌ها با 2-آمینوتیوفنول با بازده بالا حاصل شده‌اند. بررسی‌ها نشان داده که این مواد دارای فلورسانت بالا در ناحیه 450-600 nm هستند (شماى 1-9) [14a].



(شماى 1-9)

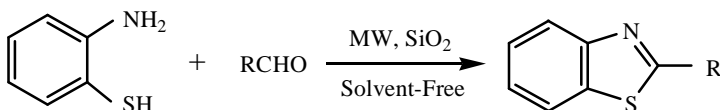
جهت سنتز 2-آریل‌بنزوتیازول‌ها یک فرآیند مؤثر و سالم از لحاظ محیط زیست توسعه یافته که عبارت است از تراکم 2-آمینوتیوفنول با آلدهیدهای آروماتیک در یک مایع یونی ارزان قیمت به نام 1-فنیل-3-متیل‌ایمیدازولیم برماید، [pmIm]Br، تحت شرایط میکروویو و بدون حضور کاتالیست. لازم به

ذکر است که مایع یونی می‌تواند مجدداً برای انجام واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد (شمای 10-1) [14b].



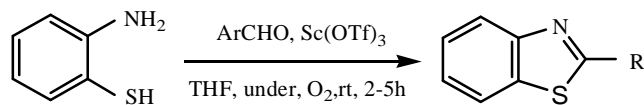
(شمای 10-1)

مشتقات بنزوتیازول‌ها از طریق تراکم 2-آمینوتیوفنول با آلدهیدهای آلیفاتیک و آروماتیک در حضور سیلیکاژل و در شرایط بدون حلال، تحت تابش مایکروویو سنتز شده‌اند، در این واکنش می‌توان سیلیکاژل را به آسانی بازیافت نمود و برای انجام واکنش‌های بعدی بدون آن‌که از فعالیت آن کاسته شود، مورد استفاده قرار داد (شمای 11-1) [14d].



(شمای 11-1)

در سال 2004، آیتو¹ و همکارانش واکنش تراکمی بین 2-آمینوتیوفنول و آریل آلدهیدها را گزارش کردند، در این واکنش ابتدا واسطه ایمینی در حضور کاتالیست اسیدی اسکاندینم تریفلات $Sc(OTf)_3$ تشکیل شده و سپس حلقه بسته می‌شود و نهایتاً به وسیله اکسیژن یا هیدروژن پراکساید ترکیب آروماتیک می‌گردد و بنزوتیازول‌ها را با بازده بالا تولید می‌کند (شمای 12-1) [14c].

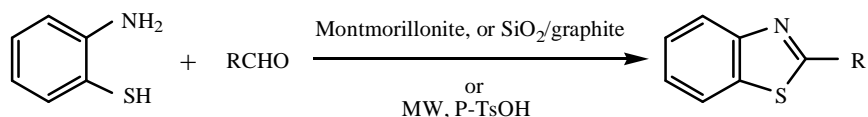


(شمای 12-1)

در سال 2005 رستمی‌زاده و همکارانش، موفق به سنتز 2-آریل‌بنزوتیازول‌ها از طریق تراکم 2-

آمینوتیوفنول با آلدهیدها در حضور p -TsOH و گرافیت جذب شده روی سطوح جامد معدنی شدند، که این

واکنش تحت تابش مایکروویو انجام شد (شمای 13-1) [14i].

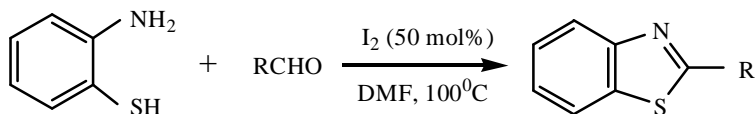


(شمای 13-1)

از ید جهت تراکم 2-آمینوتیوفنول با آلدهیدها در حلال DMF استفاده شده است، شرایط ملایم و

قابل کنترل، استفاده از اکسیدان با قابلیت دسترسی بیشتر و نیز زمان کوتاه انجام واکنش از مزایای برجسته این

روش است (شمای 14-1) [14f].



(شمای 14-1)

از معایب واکنش بالا می‌توان به وجود حلال سنگین، دمای بالا و سمی بودن ید اشاره کرد.