



۲۵۸۱۸



دانشگاه فردوسی مشهد

دانشکده علوم

۱۱ / ۴ / ۱۳۷۸

پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی

عنوان

روشهای جدید سنتز مشتقات

تيازولو [۲.۲-ب][۴.۲.۱] تری آزول

و

۴.۲.۱- تری آزولو [۲.۲-ب][۴.۲.۱] تیادی آزین

اساتید راهنما:

جناب آقای دکتر مجید هروی

و

جناب آقای دکتر محمد رحیمی زاده

نگارش:

ابوالقاسم داودنیا

اسفندماه: ۱۳۷۵

۱۳۷۵/۴/۱۱

۲۵۸۸



## تقدیم بہ:

بارگاہ ملکوتی حضرت رضا (ع)



## تقدیم به :

### پدر و مادر مهربانم

آنانکه سوختند تا روشنی بخش راه من باشند و آنانکه با  
صداقت و راستی و ایثار و بردباری، راه درست زندگی کردن  
را به من آموختند.  
امید تا بتوانم خدمتگزار و قدردان زحمات بی دریغشان باشم.

## تقدیم به :

### برادر و خواهران عزیزم

که همواره مشوق و حامی من بودند و در راه تحصیل  
من متحمل سختیها و رنجهای فراوان شدند.  
امید تا بتوانم قدر دان آنها باشم و زحمات  
بی‌دریغشان را جبران نمایم

## تقدیر و تشکر :

### «من علمنی حرفاً فقد صیرنی عبداً»

آنکس که به من کلامی بیاموزد بیدرستی که مرا بنده خویش گردانیده است

حضرت علی (ع)

شایسته است از زحمات بی دریغ و راهنماییهای صمیمانه

اساتید ارجمندم آقایان :

#### دکتر مجید هروی و دکتر محمد رحیمی زاده

تشکر و قدردانی بنمایم. بزرگوارانی که من در محضرشان

درس تلاش، امید، صبر و پشتکار را آموختم. باشد تا

همچنان توفیق شاکردی و سعادت کسب دانش و معرفت از

محضرشان را داشته باشم.

همچنین از مساعدتهای کارشناسان و کارکنان آزمایشگاه

شیمی آلی به ویژه آقایان خسروفر و ذبیحی

سپاسگزاری می نمایم.



## فهرست مطالب

عنوان صفحه

### فصل اول

۱-۴،۲،۱- تری آزولها	۱
۱-۱- نامگذاری تری آزولها	۱
۱-۲- ساختمان و خواص فیزیکی	۲
۱-۳- روشهای تهیه مشتقات ۴،۲،۱- تری آزول	۷
۱-۴- واکنشهای ۴،۲،۱- تری آزولها	۱۳

### فصل دوم

۲- تiazولو - ۴،۲،۱- تری آزولها	۱۶
۲-۱- مقدمه	۱۶
۲-۲- تهیه تiazولو [۴،۲،۱] تری آزولها با استفاده از ماده اولیه تiazول	۱۷



صفحه	عنوان
۲۲	۲-۳- تهیه تiazولو [۴،۲،۱] تری آzولو ها با استفاده از ماده اولیه تری آzولو
۲۸	۲-۴- اثرات بیولوژیکی تiazولو [۴،۲،۱] تری آzولو ها

### فصل سوم

۳۰	۳-۴،۲،۱- تری آzولو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آzین ها
----	--

### فصل چهارم

۳۸	۴- بحث و بررسی نتایج
۳۸	۴-۱- سنتز ۵- فنیل-۳- پروپارژیل مرکاپتو- ۴،۲،۱- تری آzولو
۳۹	۴-۲- سنتز ۲- فنیل-۵- متیل تiazولو [b-۲،۳] [۴،۲،۱] تری آzولو
۴۱	۴-۳- سنتز ۵- متیل-۳- پروپارژیل مرکاپتو- ۴،۲،۱- تری آzولو
۴۲	۴-۴- سنتز ۵،۲- دی متیل تiazولو [b-۲،۳] [۴،۲،۱] تری آzولو
۴۳	۴-۵- سنتز ۳- پروپارژیل مرکاپتو- ۴،۲،۱- تری آzولو
۴۴	۴-۶- سنتز ۵- متیل تiazولو [b-۲،۳] [۴،۲،۱] تری آzولو
۴۵	۴-۷- سنتز ۴- آمینو-۳- پروپارژیل مرکاپتو- ۵- فنیل- ۴،۲،۱- تری آzولو
	۴-۸- سنتز ۳- فنیل- ۶- متیل- ۷H- ۴،۲،۱- تری آzولو [b-۲،۳] [۴،۳،۱]
۴۶	تیادی آzین
۴۷	۴-۹- سنتز ۶،۳- دی فنیل- ۷H- ۴،۲،۱- تری آzولو [b-۲،۳] [۴،۳،۱] تیادی آzین





فصل پنجم

۴۹	۵- بخش تجربی
۴۹	۵- ۱- روش تهیه ۱- بنزوئیل تیوسمی کاربازید
۴۹	۵- ۲- روش تهیه ۵- فنیل -۳- مرکاپتو - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۰	۵- ۳- روش تهیه ۵- فنیل -۳- پروپارژیل مرکاپتو - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۱	۵- ۴- روش تهیه ۲- فنیل -۵- متیل تیا زولو [b- ۲،۳] [۴،۲،۱] تری آزول
۵۲	۵- ۵- روش تهیه ۱- استیل تیوسمی کاربازید
۵۲	۵- ۶- روش تهیه ۵- متیل -۳- مرکاپتو - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۲	۵- ۷- روش تهیه ۵- متیل -۳- پروپارژیل مرکاپتو - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۳	۵- ۸- روش تهیه ۵،۲- دی متیل تیا زولو [b- ۲،۳] [۴،۲،۱] تری آزول
۵۴	۵- ۹- روش تهیه ۳- مرکاپتو - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۴	۵- ۱۰- روش تهیه ۳- پروپارژیل مرکاپتو - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۵	۵- ۱۱- روش تهیه ۵- متیل تیا زولو [b- ۲،۳] [۴،۲،۱] تری آزول
۵۶	۵- ۱۲- روش تهیه متیل ۳- بنزوئیل دی تیوکربازات
۵۶	۵- ۱۳- روش تهیه ۴- آمینو -۳- مرکاپتو -۵- فنیل - ۴،۲،۱- تری آزول
۵۶	۵- ۱۴- روش تهیه ۴- آمینو -۳- پروپارژیل مرکاپتو -۵- فنیل - ۴،۲،۱-
۵۷	تری آزول
[۴،۳،۱]	۵- ۱۵- روش تهیه ۳- فنیل -۶- متیل - ۷H - ۴،۲،۱- تری آزولو [b-۲،۳]



تیادی آزین ..... ۵۷

۵- ۱۶- روش تهیه ۳،۶-دی فنیل - ۷H - ۴،۲،۱- تری آزولو [b-۴،۳][۴،۳،۱]

تیادی آزین ..... ۵۸

---

### بخش ضمیمه

---

منابع ..... ۵۹

دستگاههای مورد استفاده ..... ۶۸

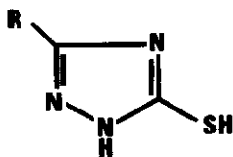
طیفهای  $^1\text{H-NMR}$ ، IR - FT و MASS ..... ۶۸



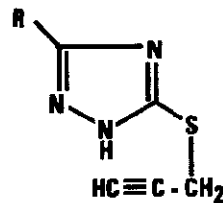
## چکیده

واکنش ۳- مرکاپتو- ۴،۲،۱- تری آزول‌های (I) با پروپارژیل برמיד، ۳- پروپارژیل

مرکاپتو- ۴،۲،۱- تری آزول‌های (II) را ایجاد نمود.



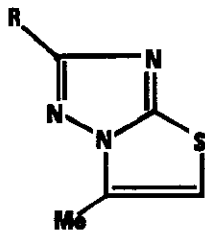
(I)



(II)

ترکیبات (II) در حضور باز قوی و یا اسید قوی به ترکیبات ۵- متیل- تiazولو

[۴،۲،۱][b-۲،۳] تری آزول‌های (III) تبدیل شدند.

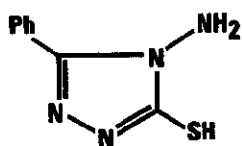


(III)

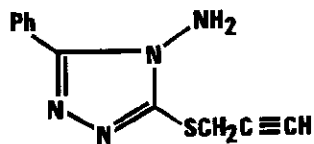
R = H, Me, Ph

واکنش ۴- آمینو- ۳- مرکاپتو- ۵- فنیل- ۴،۲،۱- تری آزول (IV) با پروپارژیل برמיד، ۴-

آمینو- ۳- پروپارژیل مرکاپتو- ۵- فنیل- ۴،۲،۱- تری آزول (V) را ایجاد نمود.



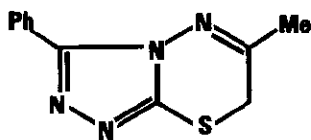
(IV)



(V)

ترکیب (V) در حضور باز قوی به ۳-فنیل-۶-متیل-۷H-۴,۲,۱-تری آزولو [b-۴,۳]

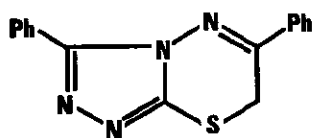
[۴,۳,۱] تیادی آزین (VI) تبدیل گردید.



(VI)

همچنین ترکیب ۶,۳-دی فنیل-۷H-۴,۲,۱-تری آزولو [b-۴,۳] [۴,۳,۱] تیادی آزین

(VII)، از واکنش ترکیب (IV) با فناسیل برمید به دست آمد.



(VII)



# فصل اول

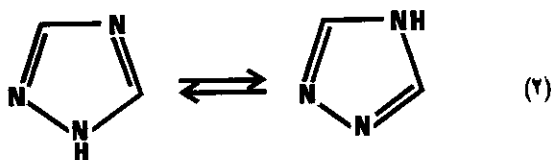
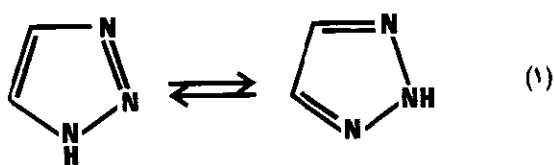
۴.۲.۱- تری آزولها



## ۱-۴.۲.۱- تری آزولها 1,2,4- Triazoles

### ۱-۱- نامگذاری تری آزولها

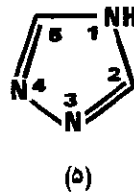
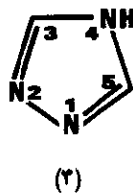
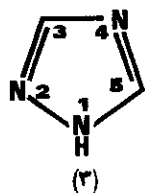
سیستمهای حلقوی ۵ عضوی شامل ۳ اتم نیتروژن، دسته جالبی از ترکیبات می باشند که تحت عنوان تری آزولها نامگذاری می شوند. تری آزولها به دو صورت (۱) و (۲) وجود دارند. تری آزولهای (۱) را ۳،۲،۱- تری آزول و یا تری آزول نامتقارن و تری آزولهای (۲) را ۴،۲،۱- تری آزول و یا تری آزول متقارن می نامند. همان طور که ملاحظه می شود هر یک از تری آزولهای (۱) و (۲) به صورت دوتاتومر وجود دارند [1].





در سال ۱۸۸۹ آندریوسی<sup>(۱)</sup>، این سیستم حلقوی را به عنوان عضوی از یک دسته ترکیبات مشابه پیرول در نظر گرفت و آن را پیرودی آزول نام نهاد. اما این نظریه رد شد و نام تری آزول مورد قبول همگان قرار گرفت [2-3].

شماره‌گذاری در روی حلقه تری آزول به روشهای مختلفی صورت می‌گیرد. شکل‌های (۳)، (۴) و (۵) سه روش برای شماره‌گذاری را نشان می‌دهد، که به ترتیب با نام‌های ۴،۲،۱- تری آزول، ۲،۱،۴- تری آزول و ۴،۳،۱- تری آزول مشخص می‌شوند [4-5].



تا قبل از سال ۱۹۴۰ در مقالات شیمی، بین ۴،۲،۱- تری آزولها، ۲،۱،۴- تری آزولها و ۴،۳،۱- تری آزولها تمایز قائل می‌شدند. اما بعد از سال ۱۹۴۰ همه اینها با نام S- تری آزولها شناخته می‌شوند.

تری آزولهای استخلاف شده بر روی اتم نیتروژن، به صورت دیگری نامگذاری می‌شوند. به عنوان مثال، مشتقات فنیل (۳) و (۴) به ترتیب با نام‌های ۱- فنیل - ۴،۲،۱- ۱H- تری آزول و ۴- فنیل - ۴،۲،۱- ۲H- تری آزول مشخص می‌شوند [1].

## ۲-۱- ساختمان و خواص فیزیکی

ساختمان قابل قبول برای ۴،۲،۱- تری آزولها باید بتواند طبیعت آمفوتری، تحرک اتم هیدروژن ایمینو، پایداری زیاد و آروماتیک بودن آن را توجیه نماید. جدول (۱-۱) مقادیر