

الله أكبر

۱۴۹۸

دانشگاه یزد
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
شیمی آلی

سنتز بنزیمیدازولها در حضور کاتالیستهای
اسیدی جامد

استاد راهنما: دکتر محمد عبداللهی علی بیک

استاد مشاور: دکتر فاطمه تمدن

استاد مشاور: دکتر فاطمه تمدن

۱۳۸۸/۷/۱

پژوهش و نگارش: مرضیه موسوی فرد

مهر ۱۳۸۷

۱۲۶۸۳۹

تقدیم به

کوه صبر و استقامت، پدرم

دریای مهر و محبت، مادرم

و ستاره‌ی امید و مهربانی، بمسرم

حمد و سپاس خدای را که توان اندیشیدن را در انسان به ودیعه نهاد تا با قدرت اندیشه، هستی را بشناسد و از آفریده‌های خداوند، بیشتر و بهتر بهره‌مند گردد. اینک که به لطف و یاری پروردگار توانسته‌ام این مهم را به پایان برسانم بر خود لازم می‌دانم از کلیه‌ی کسانی که مراد طی این مسیر یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم. نخست از جناب آقای دکتر محمد عبداللہی علی بیگ، استاد محترم راهنا که در تمامی مراحل پژوهش، مراد رفیع کاستی‌ها و حرکت به سوی اندیشه‌های نوین راهنمایی نموده‌اند و در کنار درس‌های علمی نکات آموزنده اخلاقی نیز به من آموختند، کمال سپاس و قدردانی را دارم.

از استاد ارجمند سرکار خانم دکتر فاطمہ تمدن که امر مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از استادان گرامی جناب آقای دکتر امر لیلی و جناب آقای دکتر محرابی که امر داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند تشکر می‌نمایم.

هم‌چنین پدر و مادرم را سپاس می‌گویم که مرا پالاندند و با هزینه کردن بهترین سرمایه‌ی خود، عمر و جوانی، زمینه را برای پیشرفت علمی من فراهم کردند.

و در آخر از همسرم که با صبوری و مهربانی‌های مرا انگیزه‌ای دوباره برای حرکت به سوی زیبا بیست، تشکر و قدردانی می‌کنم.



مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی
دوره کارشناسی ارشد

شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خانم مرضیه موسوی فرد دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:
شیمی / شیمی آلی

تحت عنوان: سنتز بنزیمیدازولها در حضور کاتالیستهای اسیدی جامد

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۷/۷/۲۹ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۶۹ به حروف نوزده و شصت و نه صدم
و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

عنوان	نام و نام خانوادگی	امضاء
استاد / استادان راهنما:	دکتر محمد عبداللهی	
استاد / استادان مشاور:	دکتر فاطمه تمدن	
متخصص و صاحب نظر داخلی:	دکتر محمد علی امراللهی	
متخصص و صاحب نظر خارجی:	دکتر حسین مهربانی	

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)
نام و نام خانوادگی: دکتر محمد علی ایرانمنش
امضاء:

چکیده

در این پایان نامه با استفاده از مقادیر کاتالیستی پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید (TPA/PANI) و پلی آنیلین دوپه شده با فریک کلرید ($\text{FeCl}_3/\text{PANI}$) چندین مشتق ۲-آریل بنزیمیدازول از واکنش آلدهیدها و /رتو-فنیلن دی آمین بدست آمد. کاتالیست های TPA/PANI و $\text{FeCl}_3/\text{PANI}$ شامل نسبت های مختلفی از TPA و FeCl_3 تهیه شدند که با کمک تکنیک های FT-IR و XRD مشخصات آنها تعیین شد. نتایج بدست آمده به وسیله این روش ها پخش خوب ذرات TPA و FeCl_3 روی سطح پلی آنیلین با حفظ ساختار اولیه را نشان می دهد.

بهترین درصد دوپه شدن کاتالیست TPA بروی بستر پلی آنیلین ۱۸٪ وزنی و برای کاتالیست FeCl_3 ۱۹٪ وزنی بدست آمد. در حضور این کاتالیست ها واکنش آلدهیدهای آروماتیک و /رتو-فنیلن دی آمین در دمای محیط و حلال اتانول انجام شد و بنزیمیدازول های مربوطه با درصد قابل قبولی سنتز شدند. قابلیت استفاده مجدد کاتالیست های TPA/PANI و $\text{FeCl}_3/\text{PANI}$ در سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد، کاتالیست ها به دفعات بدون کاهش محسوسی در فعالیت کاتالیستی قابل استفاده مجدد هستند.

از ویژگی های این واکنش می توان به انجام آن در دمای محیط، بازده خوب، زمان کوتاه انجام واکنش ، تمیز بودن محیط واکنش و قابلیت بازیافت کاتالیست اشاره کرد. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از مزایای قابل توجه این کاتالیست ها هستند.

عنوان پایان نامه

سنتز بنزیمیدازول ها در حضور کاتالیست های اسیدی
جامد

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۲		۱-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۲- آریل بنزیمیدازولها.....
۲		۲-۱- مروری بر روش‌های سنتز ۲- آریل بنزیمیدازولها.....
		۱-۲-۱- واکنش /رتو-فنیلن دی‌آمین‌ها با کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آن برای
۳		سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها.....
		۲-۲-۱- واکنش /رتو-فنیلن دی‌آمین‌ها با ارتو استرها برای سنتز ۲-آریل
۶		بنزیمیدازولها.....
۷		۳-۲-۱- واکنش /رتو-فنیلن دی‌آمین با آلدهیدها برای سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها
۱۲		۴-۲-۱- واکنش‌های متفرقه برای سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول.....
۱۴		۳-۱- کاتالیست‌های اسیدی جامد
۱۴		۱-۳-۱- کاربرد کاتالیست‌های اسیدی جامد در سنتز آلی.....
۱۵		۲-۳-۱- بررسی ساختار پلی‌آنیلین به عنوان بستر کاتالیست.....
۱۸		۱-۲-۳-۱- پلیمر شدن با کمک اکسندها.....
۱۸		۲-۲-۳-۱- واکنش‌های تراکمی.....
۲۳		۳-۳-۱- بررسی روش‌های مختلف سنتز پلی‌آنیلین.....
۲۳		۱-۳-۳-۱- سنتز پلی‌آنیلین-سولفات با استفاده از بنزوئیل پراکسید.....
۲۳		۲-۳-۳-۱- سنتز پلی‌آنیلین-سولفات با استفاده از آمونیوم پرسولفات.....
۲۴		۳-۳-۳-۱- سنتز پلی‌آنیلین-هیدروکلراید با استفاده از پتاسیم دی‌کرومات.....
۲۴		۴-۳-۳-۱- سنتز پلی‌آنیلین-هیدروکلراید با استفاده از بنزوئیل پراکسید.....
۲۵		۵-۳-۳-۱- سنتز مستقیم پلی‌آنیلین دوپه شده به روش سایشی.....
		۴-۳-۱- بررسی واکنش‌های آلی در حضور کاتالیست‌های دوپه شده بر روی بستر
۲۵		پلی‌آنیلین.....

فصل دوم: بخش تجربی

۳۳ ۱-۲- بخش عمومی
۳۴ ۲-۲- روش سنتز بستر پلی آنیلین
۳۴ ۱-۲-۲- سنتز نمک پلی آنیلین-هیدروکلرید با استفاده از آمونیوم پرسولفات
۳۴ ۲-۲-۲- آندوپه کردن پلی آنیلین-هیدروکلرید
۳۵ ۳-۲-۲- دوپه کردن مجدد پلی آنیلین با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید
۳۵ ۴-۲-۲- دوپه کردن مجدد پلی آنیلین با فریک کلرید
۳۶ ۳-۲- سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول
 ۱-۳-۲- روش عمومی سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها از واکنش آلدهیدها و /رتو- فنیلن دی آمین در حضور مقدار کاتالیتیکی ۱۲-تنگستوفسفریک اسید
۳۶ دوپه شده بر روی پلی آنیلین-۱۸٪ در دمای محیط
 ۲-۳-۲- سنتز ۲-فنیل بنزیمیدازول از واکنش بنزالدهید و /رتو-فنیلن دی آمین در حضور ۱۲-تنگستوفسفریک اسید دوپه شده بر روی پلی آنیلین-۱۸٪ در
۳۶ دمای محیط به عنوان مثالی از روش عمومی
 ۳-۳-۲- روش عمومی سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها از واکنش آلدهیدها و ارتو- فنیلن دی آمین در حضور فریک کلرید دوپه شده بر روی بستر پلی آنیلین-
۳۷ ۱۹٪ در دمای محیط
 ۴-۳-۲- سنتز ۲- فنیل بنزیمیدازول از واکنش بنزالدهید و /رتو-فنیلن دی آمین در حضور مقدار کاتالیتیکی فریک کلرید دوپه شده بر روی بستر پلی آنیلین-
۳۷ ۱۹٪ در دمای محیط به عنوان مثالی از روش عمومی

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۴۰ ۱-۳- مقدمه
- ۲-۳- بررسی استفاده از پلی‌آنیلین به عنوان بستر جامد کاتالیزوری برای سنتز
- ۴۱ بنزیمیدازول‌ها
- ۱-۲-۳- بررسی روش سنتزی پلی‌آنیلین هیدروکلرید با استفاده از آمونیوم
- ۴۱ پرسولفات
- ۲-۲-۳- بررسی روش سنتزی پلی‌آنیلین آندوپه شده
- ۳-۲-۳- بررسی روش سنتزی پلی‌آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید...
- ۴-۲-۳- تعیین ویژگی‌های ساختاری کاتالیست پلی‌آنیلین دوپه شده با ۱۲-
- ۴۳ تنگستوفسفریک اسید به کمک تکنیک‌های XRD و FT-IR
- ۱-۴-۲-۳- بررسی طیف XRD کاتالیست پلی‌آنیلین دوپه شده با ۱۲ -
- ۴۴ تنگستوفسفریک اسید
- ۲-۴-۲-۳- بررسی طیف FT-IR کاتالیست پلی‌آنیلین دوپه شده با ۱۲-
- ۴۵ تنگستوفسفریک اسید
- ۴۷ ۵-۲-۳- بررسی روش سنتزی پلی‌آنیلین دوپه شده با فریک کلرید
- ۴۸ ۱-۵-۲-۳- بررسی طیف XRD کاتالیست پلی‌آنیلین دوپه شده با فریک کلرید...
- ۴۹ ۲-۵-۲-۳- بررسی طیف FT-IR کاتالیست پلی‌آنیلین دوپه شده با فریک کلرید.
- ۳-۳- بررسی سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول‌ها از واکنش آلدهیدها و /رتو-فنیل‌دی‌آمین
- ۵۰ در حضور پلی‌آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید در دمای محیط....
- ۱-۳-۳- بهینه کردن حلال به منظور انجام واکنش /رتو-فنیل‌دی‌آمین با
- بنزآلدهید با استفاده از کاتالیست پلی‌آنیلین دوپه شده با ۱۲-
- ۵۰ تنگستوفسفریک اسید در دمای محیط
- ۲-۳-۳- بررسی واکنش /رتو-فنیل‌دی‌آمین با بنزآلدهید در حضور کاتالیست

- پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید با درصدهای وزنی
مختلف هتروپولی اسید در دمای محیط.....
- ۳-۳-۳- بررسی سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها در حضور کاتالیست پلی آنیلین دوپه
شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید -۱۸٪ وزنی در دمای محیط..... ۵۳
- ۴-۳-۳- بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده
با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید -۱۸٪ وزنی..... ۵۷
- ۴-۳-۴- بررسی سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها از واکنش آلدهیدها و/رتو-فنیلن دی آمین
در حضور مقدار کاتالیتیکی پلی آنیلین دوپه شده با فریک کلرید در دمای
محیط..... ۵۸
- ۱-۴-۳- بررسی واکنش/رتو-فنیلن دی آمین با بنزآلدهید در حضور کاتالیست
پلی آنیلین دوپه شده با فریک کلرید با درصدهای وزنی مختلف فریک
کلرید در دمای محیط..... ۵۸
- ۲-۴-۳- بررسی سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها در حضور کاتالیست پلی آنیلین دوپه
شده با فریک کلرید-۱۹٪ در دمای محیط..... ۶۰
- ۳-۴-۳- بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده
با فریک کلرید..... ۶۴
- ۵-۳- نتیجه گیری..... ۶۵
- ۶-۳- نقاط ذوب و داده‌های طیفی ۲-آریل بنزیمیدازولها..... ۶۷
- ۷-۳- مراجع..... ۱۰۶

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۳	جدول ۱-۳- تهیه پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید با درصدهای وزنی مختلف.....
۵۰	جدول ۲-۳- انجام واکنش /رتو-فنیلن دی آمین با بنزآلدهید در حضور کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید در حلال های مختلف...
۵۱	جدول ۳-۳- واکنش /رتو-فنیلن دی آمین با بنزآلدهید در حضور کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید با درصدهای بارگذاری مختلف....
۵۵	جدول ۴-۳- سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول ها با استفاده از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید -۱۸٪ وزنی.....
۵۷	جدول ۵-۳- استفاده مجدد از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با ۱۲-تنگستوفسفریک اسید -۱۸٪ وزنی برای واکنش مدل.....
۵۹	جدول ۶-۳- واکنش /رتو-فنیلن دی آمین با بنزآلدهید در حضور کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با فریک کلرید با درصدهای بارگذاری مختلف.....
۶۱	جدول ۷-۳- سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول ها با استفاده از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده فریک کلرید در دمای محیط.....
۶۳	جدول ۸-۳- سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول با استفاده از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با اسیدهای مختلف.....
۶۴	جدول ۹-۳- استفاده مجدد از کاتالیست پلی آنیلین دوپه شده با فریک کلرید- ۱۹٪.....
۶۶	جدول ۱۰-۳- بررسی نتایج مقایسه کاتالیست های مختلف جهت سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴۵	شکل ۱-۳: طیف‌های XRD (a) پلی‌آنیلین خالص، ۱۲-تنگستوفسفریک اسید- پلی‌آنیلین (b) ۱۳٪، (c) ۱۸٪، (d) ۲۸٪ و (e) ۱۲-تنگستوفسفریک اسید خالص.....
۴۷	شکل ۲-۳: طیف‌های IR (a) پلی‌آنیلین خالص، ۱۲-تنگستوفسفریک اسید- پلی‌آنیلین (b) ۱۳٪، (c) ۱۸٪، (d) ۲۸٪ و (e) ۱۲-تنگستوفسفریک اسید خالص.....
۴۸	شکل ۳-۳: طیف‌های XRD (a) پلی‌آنیلین خالص و (b) پلی‌آنیلین دوپه شده با فریک کلرید -۱۹٪.....
۴۹	شکل ۴-۳: طیف‌های IR (a) پلی‌آنیلین خالص و (b) پلی‌آنیلین دوپه شده با فریک کلرید -۱۹٪.....

فهرست طیف‌های FT-IR

صفحه	عنوان
۷۴	طیف FT-IR ۱-۳: ۲-فنیل بنزیمیدازول.....
۷۷	طیف FT-IR ۲-۳: ۲-(۲-کلروفنیل) بنزیمیدازول.....
۷۸	طیف FT-IR ۳-۳: ۲-(۳-کلروفنیل) بنزیمیدازول.....
۸۳	طیف FT-IR ۴-۳: ۲-(۴-کلروفنیل) بنزیمیدازول.....
۸۴	طیف FT-IR ۵-۳: ۲-(۲-هیدروکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۸۵	طیف FT-IR ۶-۳: ۴-(۴-هیدروکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۸۶	طیف FT-IR ۷-۳: ۲-(۳-متوکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۸۷	طیف FT-IR ۸-۳: ۲-(۴-متوکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۹۰	طیف FT-IR ۹-۳: ۲-(۴-متیل فنیل) بنزیمیدازول.....
۹۱	طیف FT-IR ۱۰-۳: ۲-(۳-نیتروفنیل) بنزیمیدازول.....
۹۲	طیف FT-IR ۱۱-۳: ۲-(۴-نیتروفنیل) بنزیمیدازول.....
۹۳	طیف FT-IR ۱۲-۳: ۲-(۳و۵-دی متوکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۹۴	طیف FT-IR ۱۳-۳: ۲-(۲و۵-دی متوکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۹۵	طیف FT-IR ۱۴-۳: ۲-(۳و۴-دی متوکسی فنیل) بنزیمیدازول.....
۹۹	طیف FT-IR ۱۵-۳: ۲-(۴-N و N-دی متیل آمین) فنیل) بنزیمیدازول.....
۱۰۰	طیف FT-IR ۱۶-۳: ۲-(سینامیل فنیل) بنزیمیدازول.....
۱۰۱	طیف FT-IR ۱۷-۳: ۲-(فوران-۲-یل) بنزیمیدازول.....
۱۰۵	طیف FT-IR ۱۸-۳: ۲-(تیوفن-۲-یل) بنزیمیدازول.....

۷۵	طیف ^1H NMR ۱-۳: ۲-فنیل بنزیمیدازول
۷۹	طیف ^1H NMR ۲-۳: ۲-(۳-کلروفنیل) بنزیمیدازول
۸۱	طیف ^{13}C NMR ۱-۳: ۲-(۳-کلروفنیل) بنزیمیدازول
۸۸	طیف ^1H NMR ۳-۳: ۲-(۴-متوکسی فنیل) بنزیمیدازول
۹۶	طیف ^1H NMR ۳-۴: ۲-(۳ و ۴-دی متوکسی فنیل) بنزیمیدازول
۱۰۲	طیف ^1H NMR ۳-۵: ۲-(فوران-۲-یل) بنزیمیدازول
۱۰۴	طیف ^{13}C NMR ۱-۳: ۲-(فوران-۲-یل) بنزیمیدازول

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۲- آریل بنزیمیدازول‌ها

ترکیبات دارای حلقه بنزیمیدازول به ویژه بنزیمیدازول‌هایی که در موقعیت ۲ خود دارای استخلاف هستند، خواص دارویی و شیمیایی بسیاری از جمله خواص ضد ویروس ایدز [۱]، ضد ویروس آنفلانزا [۲]، ضد قارچ [۳]، ضد انگل [۴]، ضد سرطان [۵]، ضد تشنج [۶]، ضد تومور [۷] آنتی‌هیستامین [۸] و آنتی‌بیوتیکی [۹] دارند. این ترکیبات همچنین به عنوان لیگاند در سنتزهای نامتقارن [۱۰] به کار می‌آیند.

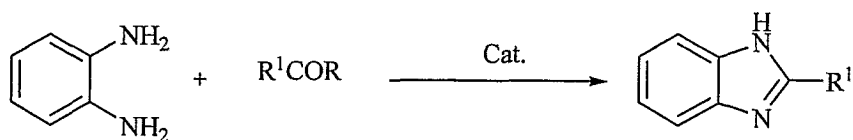
با توجه به اهمیت بیولوژیکی، شیمیایی و کاربردهای دارویی برخی از این ترکیبات، روش‌های متنوعی برای سنتز ۲- بنزیمیدازول‌ها با استفاده از مواد اولیه و کاتالیزورهای مختلف گزارش شده است که در بخشی از این پایان نامه برخی از این روش‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد.

۲-۱- مروری بر روش‌های سنتز ۲- آریل بنزیمیدازول‌ها

سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول‌ها عمدتاً از طریق واکنش /رتو- فنیل‌دی‌آمین‌های مختلف با یک ترکیب مناسب دیگر صورت می‌گیرد. بدین منظور /رتو-فنیل‌دی‌آمین همراه با ترکیباتی دارای گروه عاملی مناسب واکنش داده می‌شود تا در نهایت گروه استخلافی در موقعیت ۲ حلقه بنزیمیدازول قرار گیرد. گزارش‌های دیگری هم مبنی بر استفاده از سایر روش‌ها برای سنتز بنزیمیدازول‌ها وجود دارد که دارای اشکالاتی چون زمان زیاد واکنش، بازده کم، امکان تشکیل محصولات فرعی، سمی بودن برخی مواد اولیه و کاتالیزورها هستند.

به طور کلی روش‌های سنتزی که در آن‌ها از فنیل‌دی‌آمین به عنوان ماده اولیه استفاده

شده از فرمول کلی زیر تبعیت می‌کنند (طرح ۱-۱).



$R^1 = \text{Alkyl, Aryl, H, OH}$

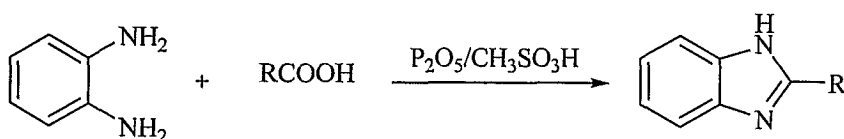
طرح ۱-۱

۱-۲-۱- واکنش /رتو-فنیلن دی آمین ها با کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آن برای سنتز ۲-آریل

بنزیمیدازول ها

تا کنون موارد زیادی از واکنش /رتو-فنیلن دی آمین با واکنشگرهای مختلفی از جمله کربوکسیلیک اسیدها گزارش شده است.

یکی از اولین روش ها برای سنتز ترکیبات بنزیمیدازول استخلاف دار، واکنش کربوکسیلیک اسیدها با /رتو-فنیلن دی آمین در حضور مخلوط P_2O_5 و CH_3SO_3H می باشد (طرح ۱-۲). این واکنش در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد انجام گرفته و نسبت کاتالیزور مصرفی به مواد اولیه ۱:۱:۰/۱ گزارش شده است. از این روش بنزیمیدازول هایی که در موقعیت ۲ خود استخلاف آروماتیک یا آلیفاتیک دارند، سنتز شده اند [۱۱].

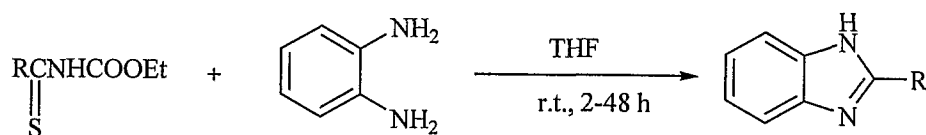


$R = \text{Alkyl, Aryl}$

طرح ۲-۱

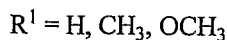
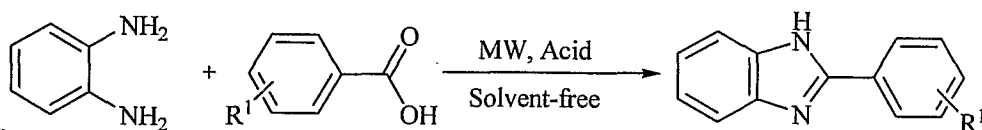
در گزارش های بعدی به جای کربوکسیلیک اسیدها، N- اتوکسی کربونیل تیو آمیدها در واکنش با /رتو- فنیلن دی آمین به کار رفته اند که محصولات بنزیمیدازول های استخلاف دار را تولید

کرده‌اند. این واکنش در حلال تتراهیدروفوران و در زمان ۲-۴۸ ساعت انجام شده است [۱۲] (طرح ۳-۱). از جمله معایب این روش خارج شدن گاز بد بوی H_2S ، گران بودن ماده اولیه آن و دشواری تهیه ترکیب تیوآمید قابل ذکر هستند.



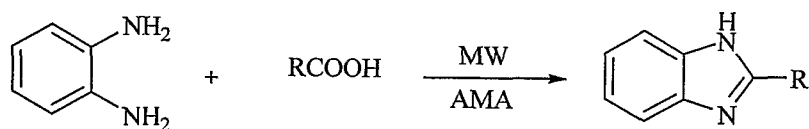
طرح ۳-۱

از واکنش کربوکسیلیک اسیدها و ارتو-فنیلن دی‌آمین در شرایط ریزموج ۲-آریل بنزیمیدازول‌های استخلاف‌دار سنتز شده است. این واکنش در شرایط بدون حلال و در حضور اسیدهای مختلف معدنی انجام شده است (طرح ۴-۱). لازم به ذکر است اسیدهای به کار رفته در غلظت‌های بالایی استفاده شده‌اند که به علت خوردگی چندان قابل توجه نیستند [۱۳].



طرح ۴-۱

از واکنش کربوکسیلیک اسیدها با/رتو-فنیلن دی‌آمین در حضور کاتالیزور آلومینامتان سولفونیک اسید (AMA) تحت تابش ریز موج نیز ۲-آریل بنزیمیدازول‌ها به دست آمده‌اند [۱۴]. از جمله معایبی که می‌توان برای این روش ذکر کرد عدم توانایی در استفاده مجدد از کاتالیزور با وجود استفاده از کاتالیست ناهمگن است (طرح ۵-۱).

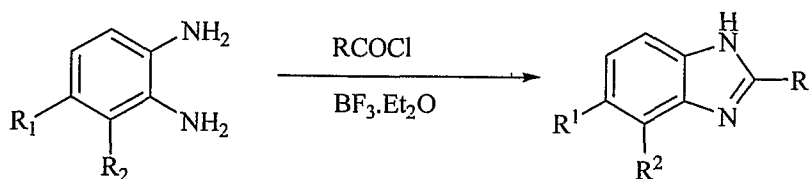


R = Alkyl, Aryl

طرح ۵-۱

از دیگر ترکیباتی که در واکنش تراکمی با فنیلن دی آمین ها برای سنتز بنزیمیدازول ها مورد استفاده قرار گرفته اند آسیل هالیدها هستند.

واکنش یک میلی مول از آسیل هالید با یک میلی مول از /رتو-فنیلن دی آمین در دمای بالا، شرایط رفلکس و حلال دی اکسان خشک منجر به تولید بنزیمیدازول های استخلاف دار شده است. این واکنش در دو مرحله انجام می شود، در مرحله اول برای تولید حد واسط N-آسیل- /رتو-فنیلن دی آمین واکنش در دمای اتاق و بدون حضور کاتالیزور صورت می گیرد اما مرحله دوم که در آن بنزیمیدازول تولید می شود در شرایط رفلکس و در حضور کاتالپست $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ انجام شده است (طرح ۶-۱) [۱۵].



$R^1 = R^2 = \text{H}$
 $R^1 = \text{Cl}, R^2 = \text{H}$
 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Cl}$
 $R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{H}$

طرح ۶-۱