

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد
رشته‌ی شیمی گرایش آلی

سنتز مشتقات ۲- (۲- (آریل)-۲-آلکیل و آریل-۶-اکسو-۲،۱-دی هیدرو
تیازاول [۳،۲،b] [۱،۲،۴] تری ازول-۵- (۶- یلیدین) استات و -۵- آریل-
۴،۲،۱- تری ازولیدین-۳- تیون

استاد راهنما

دکتر علی دره کردی

نگارنده

بهنام زارع زاده ابرقویی

دیماه ۱۳۹۳



دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

بهنام زارع زاده ابرقویی

سنتز مشتقات ۲- (۲- (آریل)-۲-آلکیل و آریل-۶-اکسو-

۱،۲-دی هیدرو تیازاوول [۳،۲،b] [۴،۲،۱] تری ازول-۵-

(۶)- یلیدین) استات و -۵- آریل-۴،۲،۱- تری ازولیدین-

۳- تیون

در تاریخ ۱۳۹۳/۱۰/۳۰ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه‌ی عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه	دکتر علی دره کردی	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	امضاء
۲- استاد داور داخل گروه	دکتر رضا رنجبر کریمی	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	امضاء
۳- استاد داور داخل گروه	دکتر محمد اناری عباسی نژاد	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضاء
۴- نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی ملایی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضاء

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

پاس:

خدای را که سخوران، در ستودن او مانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن توانند .

تقدیم به مادر مهربانم:

آن فرشته ای که از خواسته هایش گذشت، سختی ها را به جان خرید و خود را سپر بلای مشکلات و ناملایمات کرد تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم .

تقدیم به مقدس ترین واژه در لغت نامه دلم، همسرم:

به پاس قدر دانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که سایه مهربانش سایه ساز زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

تقدیم به استاد گرامی:

او که آموخت مرا تا بیاموزم

استاد گرامی جناب آقای دکتر علی دره کردی

چکیده:

در این تحقیق ابتدا مشتقات تیوسمی کربازون توسط واکنش بین تیوسمی کربازید با آلدهید-های متفاوت سنتز شدند، سپس این مشتقات در حضور $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ یا $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ طی یک واکنش حلقوی به ۴،۲،۱-تری ازول تبدیل شدند در انتها این ترکیبات با ۱،۳-دی الکتروفیل‌های مختلف از جمله (DMAD, DEAD) واکنش داده شده و مشتقات ۲- (۲- (آریل)-۲- آلکیل و آریل-۶- اکسو-۲،۱-دی هیدرو تیا زاول [۳،۲] [۱،۲،۴] تری ازول-۵- (۶- یلیدین) استات -۵- متیل-۵- آریل- ۴،۲،۱- تری ازولیدین-۳- تیون سنتز شد که ساختار ترکیبات حاصل به وسیله طیف‌های H-NMR , $^{13}\text{C-NMR}$, FT- IR شناسایی شده‌اند.

واژگان کلیدی: تیوسمی کربازید ، تیوسمی کربازون، کلرید آهن شش آبه، ۴،۲،۱-تری ازول.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
مقدمه	۱
۱-۱- ترکیبات هتروسیکل	۱
۲-۱- تری ازول	۲
۱-۲-۱- مختصری از تاریخچه تری ازول	۲
۳-۱- بررسی پایداری حلقه های ۴،۲،۱- تری ازول	۳
۴-۱- سنتز ۴،۲،۱- تری ازول	۳
۱-۴-۱- سنتز ۴،۲،۱- تری ازول با استفاده از ۱- فنیل سمی کربازید	۳
۲-۴-۱- سنتز N- (۵- هیدروکسی- H۱- ۴،۲،۱- تری ازول -۳- ایل) بنزآمید با استفاده از تیوسمی کربازید	۴
۳-۴-۱- سنتز ۳- فنیل- H۱- ۴،۲،۱- تری ازول با استفاده از مشتقات سمی کربازون	۵
۴-۴-۱- سنتز مشتقات جدید ایمین شامل H- ۴،۲،۱- تری ازول و حلقه تiazول	۵
۵-۴-۱- سنتز مشتقات جدید ۴،۲،۱- تری ازول شامل ۴- (۲- هالوبنزیل)- ۴،۲،۱- تری ازول	۶
ازول-۳- تیون	۶
۶-۴-۱- سنتز مشتق جدید ۴،۲،۱- تری ازول شامل ۲،۴- دی متیل- ۵- (۲- فلئورفنیل)- ۵-	۷
۴،۲،۱- فنیل- تری ازولیدین-۳- تیون	۷
۷-۴-۱- سنتز مشتقات جدید ۴،۲،۱- تری ازول شامل ۳- فنیل- ۶- (۴- متیل) - ۳- ۳a - دی هیدروایزواکسازول [۳،۴،۴،۵] [۲،۳،b] [۱،۲،۴] تری ازول	۸
۵-۱- خصوصیات و واکنش های تiazول ها	۹
۱-۵-۱- مختصری از تاریخچه کشف تiazول ها	۹
۲-۵-۱- روش های اولیه تهیه تiazول ها	۹
۳-۵-۱- خواص دارویی تiazول ها	۱۳
۴-۵-۱- تiazول در ساختمان مواد طبیعی	۱۶
۶-۱- سنتز تiazول ها	۲۰

صفحه	عنوان
۲۰	۱-۶-۱- سنتز توسط تیوآمیدها
۲۱	۱-۶-۲- سنتز هانش
۲۲	۱-۶-۳- سنتز به وسیله تیو آمیدهای N استخلاف شده
۲۲	۱-۶-۴- سنتز گابریل (Gabriel)
۲۳	۱-۶-۵- سنتز تiazولها با استفاده از تیو سمی کربازونها
۲۳	۱-۶-۶- سنتز تiazولها با استفاده از تیواوره
۲۴	۱-۶-۷- سنتز تiazولها با تیواورههای N- استخلافی با α - هالواسیدها یا استرها
۲۴	۱-۶-۸- راه سنتزی مؤثر برای تولید کینازولین ۴- تiazولیدونها
	۱-۷- سنتز و فعالیت ضد سرطان ۳,۴- دی اریل تiazول-۲- (۳H)- اونها و ۳,۴- دی اریل تiazول-
۲۵	۲- (۳H)- (ایمینها)
۲۷	۱-۸- اکسیداسیون ۴- کربوکسیلات تiazولینها به ۴- کربوکسیلات تiazولها
۲۸	۱-۹-۹- فعالیت‌های شیمیایی تiazولها
۲۹	۱-۹-۱- فرم‌های مختلفی از رزونانس تiazولهای استخلاف شده
	۱-۹-۱-۱- واکنش‌های معمول تiazولها از دست دادن پروتون شماره ۲ با افزودن
۳۰	معرف‌های گرینیار و گیلمان
	۱-۹-۱-۲- واکنش جایگزینی الکتروفیلی آروماتیک که جایگزینی در موقعیت ۵ انجام
۳۱	می‌شود
۳۱	۱-۹-۱-۳- جایگزینی نوکلئوفیلی در موقعیت ۲
۳۱	۱-۹-۲- واکنش‌های اکسیداسیون
۳۲	۱-۹-۳- واکنش‌های حلقه زایی
۳۳	۱-۹-۵- تشکیل نمک تiazولیوم
۳۳	۱-۹-۶- واکنش چی چی باین
۳۵	فصل دوم
۳۵	روش‌های تجربی

عنوان	صفحه
۱-۲- اهداف و موضوعات مورد بحث	۳۵
۲-۲- مواد و وسایل و دستگاه‌های مورد نیاز	۳۵
۱-۲-۲- مواد و حلال‌های استفاده شده	۳۵
۲-۲-۲- دستگاه‌های لازم	۳۵
۳-۲- جداسازی و شناسایی ترکیبات	۳۶
۴-۲- آزمایش‌ها	۳۶
۱-۴-۲- روش عمومی سنتز مشتقات متیل-۲- (۵-اکسو-۳-فنیل تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴])	
تری ازول-۵ (۶H)- ایلیدن) استات	۳۶
۲-۴-۲- سنتز ۵- (۴- متیل فنیل)- ۴H-۴,۲,۱- تری ازول-۳- تیول	۳۷
۳-۴-۲- سنتز ۵- (۴- دی متیل آمینو) فنیل)- ۴H-۴,۲,۱- تری ازول-۳- تیول	۳۸
۴-۴-۲- سنتز متیل-۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶-اکسو تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴]) تری ازول-۵-	
(۶H)- ایلیدن) استات	۳۸
۵-۴-۲- سنتز متیل-۲- (۶-اکسو-۲- (۴- متیل فنیل) تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴]) تری ازول-۵-	
(۶H)- ایلیدن) استات	۳۹
۶-۴-۲- سنتز متیل-۲- (۲- (۴- دی متیل آمینو) فنیل)-۶-اکسو تiazول [b-۲,۳]	
[b][۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات	۴۰
۷-۴-۲- سنتز اتیل-۲- (۳- (۴- کلرو فنیل)-۵-اکسو تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴]) تری ازول-۵-	
(۶H)- ایلیدن) استات	۴۱
۸-۴-۲- سنتز اتیل-۲- (۲- (۲- کلرو فنیل)-۶-اکسو تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴]) تری ازول-۵-	
(۶H)- ایلیدن) استات	۴۲
۹-۴-۲- سنتز اتیل-۲- (۲- (۴- متیل فنیل)-۶-اکسو تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴]) تری ازول-۵-	
(۶H)- ایلیدن) استات	۴۳
۱۰-۴-۲- سنتز اتیل-۲- (۲- (۳- نیترو فنیل)-۶-اکسو تiazول [b-۲,۳][۱,۲,۴]) تری ازول-۵-	
(۶H)- ایلیدن) استات	۴۴

صفحه	عنوان
۴۷	فصل سوم
۴۷	نتایج و بحث
۴۷	۳-۱- مقدمه
	۳-۲- واکنش حلقه‌زایی و افزایشی تیوسمی کربازون و مشتقات آن با کلرید آهن و کلرید روی شش
۵۳	آبه
۵۳	۳-۲-۱- سنتز ۵- (۴- متیل فنیل)-۴H-۴،۲،۱-تری ازول-۳- تیول (۱۵)
۵۴	۳-۲-۲- سنتز ۵- (۴- دی متیل آمینو فنیل)-۴H-۴،۲،۱-تری ازول-۳- تیول (۱۶)
۵۶	۳-۳- واکنش حلقه‌زایی و افزایشی ۴،۲،۱-تری ازول و مشتقات آن با استرهای استیلنی
	۳-۳-۱- سنتز متیل ۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴] تری ازول-۵-
۵۶	(۶H)- ایلیدن) استات (۲۳)
	۳-۳-۲- سنتز متیل ۲- (۶- اکسو-۲- (۴- متیل فنیل) تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴] تری ازول-
۵۸	۵- (۶H)- ایلیدن) استات (۲۷)
	۳-۳-۳- سنتز متیل ۲- (۲- (۴- دی متیل آمینو فنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴]
۶۰	تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات (۳۶)
	۳-۳-۴- سنتز اتیل ۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴] تری ازول-۵-
۶۱	(۶H)- ایلیدن) استات (۳۳)
	۳-۳-۵- سنتز اتیل ۲- (۲- (۲- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴] تری ازول-۵-
۶۳	(۶H)- ایلیدن) استات (۳۴)
	۳-۳-۶- سنتز اتیل ۲- (۶- اکسو-۲- (۴- متیل فنیل) تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴] تری ازول-
۶۵	۵- (۶H)- ایلیدن) استات (۳۵)
	۳-۳-۷- سنتز اتیل ۲- (۲- (۳- نیترو فنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲،۳] [۱،۲،۴] تری ازول-۵-
۶۶	(۶H)- ایلیدن) استات (۳۲)
۹۷	منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) انواع روشهای نام گذاری ترکیبات تiazولی	۲
شکل (۲-۱) سیستم تری ازول	۲
شکل (۳-۱) بررسی پایداری فرمهای رزونانسی ترکیبات ۴،۲،۱- تری ازول	۳
شکل (۴-۱) واکنش بین ۱- فنیل سمی کاربازید با اسید فرمیک	۴
شکل (۵-۱) واکنش حلقوی شدن بین ۴- بنزوئیل-۱- کربونیل-۳- تیوسمی کربازید در حضور کاتالیزور اسید سولفریک غلیظ	۴
شکل (۶-۱) سنتز ۳- فنیل- H ۱- ۴،۲،۱- تری ازول	۵
شکل (۷-۱) سنتز ایمین شامل H ۱- ۴،۲،۱- تری ازول و حلقه تiazول	۶
شکل (۸-۱) سنتز مشتقات جدید ۴- (۲- هالوبنزیل)- ۴،۲،۱- تری ازول-۳- تیون	۷
شکل (۹-۱) سنتز مشتقات جدید ۴،۲،۱- تری ازول	۷
شکل (۱۰-۱) سنتز مشتقات جدید ۴،۲،۱- تری ازول	۸
شکل (۱۱-۱) تiazول و ایزو تiazول	۹
شکل (۱۲-۱) تولید تiazول با استفاده از β, α - دی کلروپروپان با باریوم تیوسیانات و با استفاده از دی اتیل استال	۱۰
شکل (۱۳-۱) اکسایش (هیدروژناسیون) در ۲، ۵- دای هیدروتiazول و قرار دادن ایزو تiazول در برابر نور فرابنفش	۱۰
شکل (۱۴-۱) تولید تiazول با استفاده از معرف سند مایر	۱۱
شکل (۱۵-۱) شکست در حلقه تiazولی	۱۱
شکل (۱۶-۱) شکست در ۵- آلکیل تiazول‌ها	۱۲
شکل (۱۷-۱) شکست در ۲- آلکیل تiazول‌ها	۱۳
شکل (۱۸-۱) سولفاتiazول	۱۴
شکل (۱۹-۱) مشتقات آنتی بیوتیکی سفالوسپورین‌ها	۱۵
شکل (۲۰-۱) ترکیباتی که دارای اثرات ضدتریبانوزومی هستند	۱۶
شکل (۲۱-۱) ویتامین B	۱۷
شکل (۲۲-۱) مکانیزم عمل ویتامین B در بدن	۱۸
شکل (۲۳-۱) اکسیداسیون تیامین	۱۹
شکل (۲۴-۱) سنتز لوسیفرن	۱۹

عنوان	صفحه
شکل (۲۵-۱) واکنش بیولومینسانس لوسیفرن	۲۰
شکل (۲۶-۱) تولید تiazول با استفاده از تیوآمیدها	۲۰
شکل (۲۷-۱) تولید مشتقات تiazولی با استفاده از واکنش هانش	۲۱
شکل (۲۸-۱) مکانیسم واکنش هانش	۲۱
شکل (۲۹-۱) تولید تiazول های N- استخلاف شده	۲۲
شکل (۳۰-۱) تولید مشتقات تiazولی با استفاده از روش گابریل	۲۲
شکل (۳۱-۱) تولید تiazول با استفاده از تیو سمی کاربازید	۲۳
شکل (۳۲-۱) تولید ۲- آمینوتiazول با تیواوره	۲۳
شکل (۳۳-۱) تولید ۲- آمینوتiazول با تیواوره	۲۴
شکل (۳۴-۱) سنتز تiazول با تیواوره های N- تک استخلافی با α - هالواسیدها یا استرها	۲۴
شکل (۳۵-۱) تولید کینازولین ۴- تiazولیدون ها	۲۵
شکل (۳۶-۱) روش تهیه ۴،۳- دی آریل تiazول ایمین ها	۲۶
شکل (۳۷-۱) سنتز ۳،۴- دی آریل تiazول ۲- (۳H) - اون ها (ایمین ها)	۲۶
شکل (۳۸-۱) اکسیداسیون ۴- کربوکسیلات تiazولین ها به ۴- کربوکسیلات تiazول ها	۲۸
شکل (۳۹-۱) نحوه حمله نوکلوفیلی و الکتروفیلی در تiazول ها	۲۹
شکل (۴۰-۱) واکنش جانشینی الکتروفیلی	۲۹
شکل (۴۱-۱) فرمهای رزونانسی تiazول	۳۰
شکل (۴۲-۱) تشکیل نمک تiazولی	۳۰
شکل (۴۳-۱) واکنش جایگزینی الکتروفیلی در موقعیت ۵ تiazول ها	۳۱
شکل (۴۴-۱) جایگزینی نوکلئوفیلی در موقعیت ۲ تiazول ها	۳۱
شکل (۴۵-۱) اکسیداسیون در مشتقات تiazولی	۳۲
شکل (۴۶-۱) واکنش حلقه زایی در تiazول ها	۳۲
شکل (۴۷-۱) فرم نمک تiazولیوم	۳۳
شکل (۴۸-۱) واکنش چی چی باین با استفاده از تiazول ها	۳۳
شکل ۱-۳: تهیه مشتقات ۴،۲،۱- تری ازول	۴۸
شکل ۲-۳: سنتز ۵- (۴- متیل فنیل) - ۴H - ۴،۲،۱- تری ازول - ۳- تیول	۵۳
شکل ۳-۳: سنتز ۵- (۴- دی متیل آمینو فنیل) - ۴H - ۴،۲،۱- تری ازول - ۳- تیول	۵۵

- شکل ۳-۴: سنتز متیل ۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۵۶
- شکل ۳-۵: مکانیسم سنتز متیل ۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۵۷
- شکل ۳-۶: سنتز ایزومر متیل ۲- (۶- اکسو-۲- (۴- متیل فنیل) تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۵۹
- شکل ۳-۷: سنتز ایزومر متیل ۲- (۲- (۴- دی متیل آمینو) فنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۶۰
- شکل ۳-۸: سنتز اتیل ۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۶۱
- شکل ۳-۹: مکانیسم سنتز اتیل ۲- (۲- (۴- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۶۲
- شکل ۳-۱۰: سنتز اتیل ۲- (۲- (۲- کلروفنیل)-۶- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۶۴
- شکل ۳-۱۱: سنتز اتیل ۲- (۶- اکسو-۲- (۴- متیل فنیل) تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۶۵
- شکل ۳-۱۲: سنتز اتیل ۲- (۳- (۳- نیترو فنیل)-۵- اکسو تiazول [b-۲,۳] [۱,۲,۴] تری ازول-۵- (۶H)- ایلیدن) استات. ۶۷

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴۷	جدول (۱-۳) : مشتقات آلدهید استفاده شده در پروژه
۴۹	جدول (۲-۳) : حدواسطهای ۱، ۲، ۴-تری ازول سنتز شده
	جدول (۳-۳) : محصولات سنتز شده حاصل از واکنش حلقه‌زایی و افزایشی ۱، ۲، ۴-تری ازول و
۵۰	مشتقات آن با استرهای استیلنی
۵۳	جدول (۳-۴) : بهینه سازی شرایط واکنش از جمله حلال، دما، کاتالیزور، زمان

فهرست پیوست‌ها

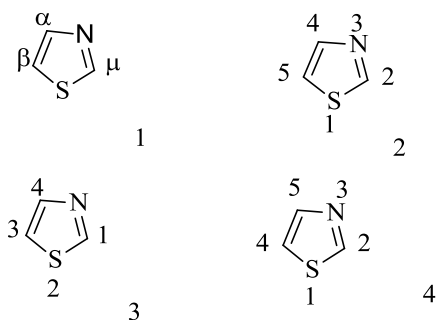
صفحه	عنوان
۷۰	طیف IR ترکیب ۱۵
۷۱	طیف ترکیب ۱۵ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۷۲	طیف ترکیب ۱۵ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۷۳	طیف IR ترکیب ۱۶
۷۴	طیف ترکیب ۱۶ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۷۵	طیف ترکیب ۱۶ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۷۶	طیف IR ترکیب ۲۳
۷۷	طیف ترکیب ۲۳ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۷۸	طیف ترکیب ۲۳ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۷۹	طیف IR ترکیب ۲۷
۸۰	طیف ترکیب ۲۷ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۸۱	طیف ترکیب ۲۷ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۸۲	طیف IR ترکیب ۲۵
۸۳	طیف ترکیب ۲۵ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۸۴	طیف ترکیب ۲۵ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۸۵	طیف IR ترکیب ۳۳
۸۶	طیف ترکیب ۳۳ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۸۷	طیف ترکیب ۳۳ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۸۸	طیف IR ترکیب ۳۴
۸۹	طیف ترکیب ۳۴ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۹۰	طیف ترکیب ۳۴ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۹۱	طیف IR ترکیب ۳۵
۹۲	طیف ترکیب ۳۵ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۹۳	طیف ترکیب ۳۵ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)
۹۴	طیف IR ترکیب ۳۲
۹۵	طیف ترکیب ۳۲ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 -400 MHz)
۹۶	طیف ترکیب ۳۲ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 -100 MHz)

فصل اول

مقدمه

۱-۱- ترکیبات هتروسیکل

شیمی ترکیبات هتروسیکل یکی از مهمترین شاخه‌های مشتق شده در شیمی آلی است. این ترکیبات با توجه به مفاهیم نظری و تنوع محصولات سنتزی و خواص فیزیولوژی و اهمیت صنعتی در شیمی هتروسیکل مورد توجه بسیار قرار گرفته اند و قابل دسترس هستند. حلقه‌های پنج عضوی آروماتیک به دلیل اهمیت هسته‌های این حلقه‌ها و موقعیت‌های مناسب برای واکنش‌های مختلف ناحیه وسیعی از شیمی هتروسیکل را به خود اختصاص داده‌اند. یکی از اعضای مهم این خانواده تiazول‌ها هستند. از دسامبر سال ۱۹۷۶ شیمی تiazول‌ها در بین شیمی‌دانان مورد توجه قرار گرفت. اولین بررسی‌ها توسط هانش و همکاران [۱] انجام شد و به عنوان سری‌های پیریدین تیوفن تعریف شد و فهرستی از تiazول‌ها منطبق بر این تعریف بیان شد [۲]. در این تعریف علامات α و β اختصاص داده شده در هر موقعیت متناظر با موقعیت‌های پیریدین نام گذاری شده است این در حالی است که موقعیت مزو μ معادلی در پیریدین ندارد (شکل ۱-۱). یکی از روش‌های معمول که در برخی مقالات و مجلات معروف برای نامگذاری این ترکیبات آورده شده است از این قرار است که: اتم سولفور با شماره ۱ اتم نیتروژن با شماره ۳ تعریف شده است که امروزه بیشتر این گونه نامگذاری مورد توجه قرار گرفته است. همچنین نامگذاری‌های دیگری نیز بررسی شده است که در شکل (۱-۱) آورده شده است.



شکل (۱-۱) انواع روش‌های نام‌گذاری ترکیبات تiazولی

۲-۱- تری ازول

حضور سه اتم نیتروژن در حلقه پنج عضوی این امکان را میدهد که سیستم‌های جالب از ترکیبات ۴،۲،۱- تری ازول و ۳،۲،۱- تری ازول^۱ را تعریف کنیم.



شکل (۲-۱) سیستم تری ازول

۱-۲-۱- مختصری از تاریخچه تری ازول

نام تری ازول به سیستم‌های کربن دار حاوی نیتروژن اولین بار توسط بلادین^۱ در سال ۱۸۸۵ مطرح شد [۴،۳]. در سال ۱۸۸۹ توسط اندروسی^۲ این ساختارها به نام پیرودیازول نام‌گذاری شد که زیر مجموعه‌ای از ترکیبات پیرول محسوب میشود. در

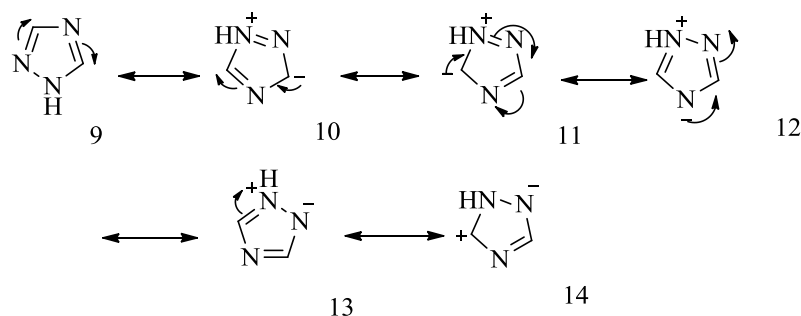
^۱Bladin

^۲Andreocci

سالهای ۱۹۲۵ تا ۱۹۴۶ دانشمندان با استفاده از تحقیقات انجام شده اندروسی، این ترکیبات را به نام ۴،۲،۱- تری ازول نام گذاری کردند [۵].

۳-۱- بررسی پایداری حلقه‌های ۴،۲،۱- تری ازول

پایداری حلقه‌های ۴،۲،۱- تری ازول برگرفته از خاصیت آروماتیکی آنها می‌باشد. در این ترکیبات شش الکترون در آروماتیسیته حلقه درگیراند دو تا پیوند π و یک زوج الکترون آزاد نیتروژن می‌باشد. بنابراین پایداری این حلقه‌ها توسط فرمهای رزونانسی بیشتر می‌شود. شکل (۳-۱) [۵].

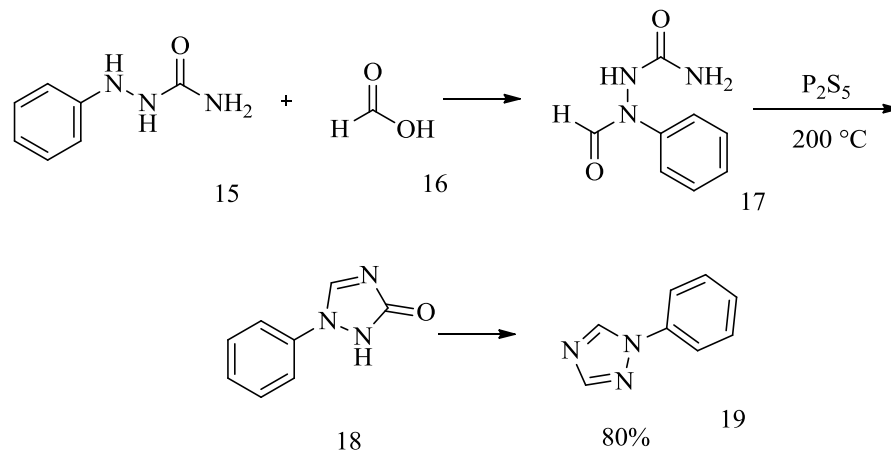


شکل (۳-۱) بررسی پایداری فرمهای رزونانسی ترکیبات ۴،۲،۱- تری ازول

۴-۱- سنتز ۴،۲،۱- تری ازول

۱-۴-۱- سنتز ۴،۲،۱- تری ازول با استفاده از ۱- فنیل سمی کاربازید

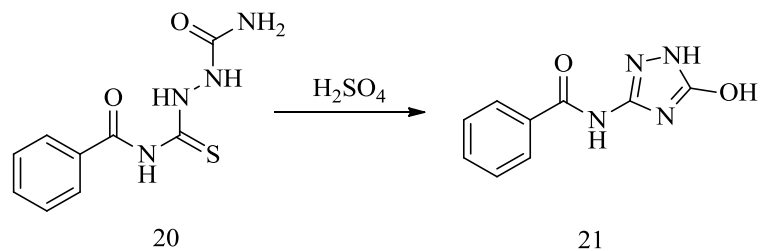
از واکنش بین ۱- فنیل سمی کاربازید (۱۵) در اسید فرمیک (۱۶) بدون آب در حال جوش، و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد در حضور کاتالیزور فسفر پنتا سولفید محصول ۱- فنیل-۱- H- ۴،۲،۱- تری ازول (۱۹) بدست می‌آید. درصد محصول در این روش ۸۰ درصد می‌باشد شکل (۴-۱) [۶].



شکل (۴-۱) واکنش بین ۱-فنیل سمی کاربازید با اسید فرمیک

۲-۴-۱- سنتز N- (۵- هیدروکسی- H۱- ۴،۲،۱- تری ازول -۳- ایل) بنز آمید با استفاده از تیوسمی کربازید

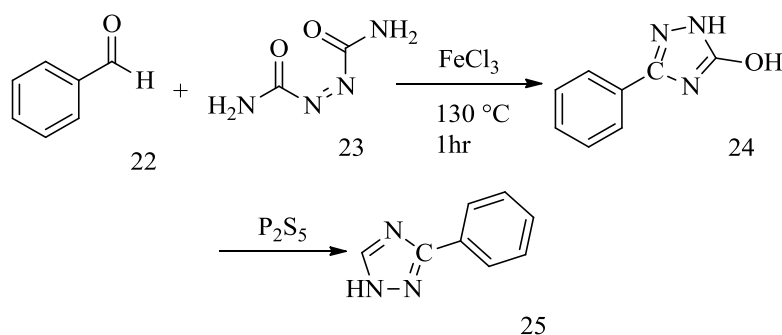
از واکنش بین ۴- بنزوئیل-۱-کربونیل-۳- تیوسمی کربازید (۲۰) در حضور کاتالیزور اسید سولفوریک غلیظ در دمای اتاق محصول N- (۵- هیدروکسی- H۱- ۴،۲،۱- تری ازول -۳- ایل) بنز آمید (۲۱) بدست می آید شکل (۵-۱) [۷].



شکل (۵-۱) واکنش حلقوی شدن بین ۴- بنزوئیل-۱-کربونیل-۳- تیوسمی کربازید در حضور کاتالیزور اسید سولفوریک غلیظ

۱-۴-۳- سنتز ۳- فنیل- H۱-۴,۲,۱- تری ازول با استفاده از مشتقات سمی کربازون

از واکنش بنز آلدهید (۲۲) با آزو دی کربامید (۲۳) در حضور کلرید آهن دردمای ۱۲۵-۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت ترکیب ۳- فنیل- H۱-۴,۲,۱- تری ازول-۵ تولید می‌شود. واکنش بین ۳- فنیل- H۱-۴,۲,۱- تری ازول-۵ اول (۲۴) در حضور کاتالیزور فسفر پنتاسولفید منجر به تولید ترکیب ۳- فنیل- H۱-۴,۲,۱- تری ازول (۲۵) می‌شود شکل (۶-۱) [۸].



شکل (۶-۱) سنتز ۳- فنیل- H۱-۴,۲,۱- تری ازول

۱-۴-۴- سنتز مشتقات جدید ایمین شامل H۱-۴,۲,۱- تری ازول و حلقه تiazول

مشتقات جدید ایمین شامل H۱-۴,۲,۱- تری ازول و حلقه تiazول از طریق واکنش تراکمی ۵-(H۱-۴,۲,۱- تری ازول-۱- ایل)متیل-۴- ترشیوبوتیل تiazول-۲-آمین(۳۰) با بنز آلدهیدهای استخلاف شده مختلف سنتز شده‌اند. فعالیت‌های تنظیمی رشد گیاهان با استفاده از اثر این ترکیبات مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج اولیه این آزمایش مشخص کرد که این ترکیبات فعالیت‌های امید بخشی را نشان می‌دهند. مولکولهای شامل سیستم‌های حلقوی تiazول بدلیل سمیت پایین و فعالیت بیولوژیکی عالی بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. قسمت‌های تiazولی هسته کلیدی و حدواسطی برای سنتز داروها هستند همچنین در شیمی زراعی بسیار اهمیت دارند. به عبارت دیگر H۱-۴,۲,۱- تری ازول‌ها مشتقاتی دارند که نقش حیاتی در بسیاری از فعالیتهای بیولوژیکی ایفا می‌کنند.