

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت کارشناسی ارشد شیمی آلی

تهیه تیواسترها توسط پلیمر حاوی سدیم تیو بنزوات

استاد راهنما

دکتر محمدعلی کریمی زارچی

استاد مشاور

دکتر محمد عبداللهی علی بیک

پژوهش و نگارش

مژگان نجابت

شهریور ۱۳۸۹

تقدیم به

به نام او که کوهر عشق و کمال را به انسان ارزانی داشت

تقدیم به نور دیدگانم:

پدر عزیزم: کوه صبر و استقامت

آن که عشقش ره توشه زندگی دیروز و امید زندگی فردایم است

مادر عزیزم: دریای عشق و محبت

آن که وجود گرم و دریای محبتش بزرگترین پشتوانه زندگی ام است که هر چه دارم از اوست

به پاس همه ایثارها و محبت‌هایی که جبران آن‌ها برایم ممکن نیست.

سپاسگزاری

اولین سپاس به پیشگاه حضرت دوست که موهبت چگونگی اندیشیدن را به من آموخت.

حمد و سپاس از دردمندان را که با الطاف بیکران خود طلیعه علم آموزی را در وجودم نهاد و اشتیاق پوسیدن این راه نه چندان سهل را در سایه محبت های بیکران پدر و مادری دانا و صبور به من عنایت فرمود و نیز همسر م که همواره مشوق و حامی من در زندگی بوده و هست. خواهر و برادرم آنان که همواره نگاه پر مهرشان امید بخش روزهای درس و تحصیل بوده است.

به رسم ادب و احترام و وظیفه خود می دانم که از همه عزیزانی که در اجزای نوشتن این پایان نامه با من همکاری کرده اند کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم:

جناب آقای دکتر کریمی که راهنمایی پایان نامه را بر عهده داشتند.

جناب آقای دکتر عبداللهی که مشاوره این پایان نامه بودند.

سرکار خانم دکتر میرحلیلی که داور بی خارجی پایان نامه را قبول فرمودند.

سرکار خانم دکتر تهرن که زحمات داور بی داخلی این پایان نامه بر عهده ایشان بود.

از مجموعه اساتید گروه شیمی دانشگاه یزد به خصوص مجموعه شیمی آلی تشکر و قدردانی می کنم و از خدای منان برای یکایک این عزیزان طلب خیر و برکت را دارم



مدیریت تحصیلات تکمیلی






صورتجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی
دوره کارشناسی ارشد

شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خانم مژگان نجابت دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:
شیمی / شیمی آلی

تحت عنوان: تهیه تیواسترها توسط پلیمر حاوی سدیم تیوبنزوات

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۹/۶/۳۱ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۸۵ به حروف نوزده و هشتاد و پنج صدم و
درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

<u>عنوان</u>	<u>نام و نام خانوادگی</u>	<u>امضاء</u>
استاد/ استادان راهنما:	دکتر محمدعلی کریمی	
استاد/ استادان مشاور:	دکتر محمد عبداللہی علی بیک	
متخصص و صاحب نظر داخلی:	دکتر فاطمه تمدن	
متخصص و صاحب نظر خارجی:	دکتر بی بی فاطمه میر جلیلی	
	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر) نام و نام خانوادگی: دکتر اکبر دھقان نژاد امضاء:	

چکیده

تیواسترها دسته‌ای از ترکیبات آلی هستند که نقش مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی مثل استیل کوانزیم A و S استیل دی هیدرو لیپولیک دارند و به عنوان حدواسط‌هایی در سنتز ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های متعددی برای تهیه تیواسترها گزارش شده است که در مقدمه به آن‌ها می‌پردازیم. از آن‌جا که روش‌های موجود معایب و محدودیت‌هایی همچون استفاده از حلال‌های گران و نامطلوب مثل DMF، HMPT و DMSO اثرات زیست محیطی، زمان طولانی واکنش، دماهای بالا دارند. در طی سال‌های اخیر استفاده از سیستم‌های هتروژن برای سنتز ترکیبات آلی به دلیل مزیت‌هایی همچون جداسازی راحت محصولات، امکان بازیافت و استفاده مجدد از واکنشگرها و غیره مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به این مزایا در این پروژه سعی شده است که با استفاده از واکنشگر پلیمری یک سیستم هتروژن برای تهیه تیواسترها فراهم شود. بنابراین از پلی(۴-وینیل پیریدین) استفاده شده و آن را با متیل یدید واکنش داده و پلیمر حاوی متیل یدید تهیه شده است. سپس پلیمر حاوی متیل یدید با سدیم تیوبنزوات و یا سدیم تیواستات واکنش داده و پلیمر حاوی تیوبنزوات و یا تیواستات به دست آمده است. در مرحله بعد از واکنش نوکلئوفیلی یون تیوبنزوات و یا تیواستات متصل به پلیمر با آلکیل هالیدها تیواسترهای مختلف حاصل شده اند. این پلیمرها قابل بازیافت بوده و تا چندین مرتبه می‌توان آن‌ها را بازیابی کرد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
۱-۱- اهمیت تیواسترها.....	۲
۱-۱-۱- اهمیت تیواسترها در سنتز.....	۲
۲-۱- مروری بر روش‌های تهیه تیواسترها.....	۲
۱-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیوآمیدها.....	۳
۲-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیوآمیدها در شرایط بدون حلال.....	۳
۳-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیو متوکسی فنیل استیلن.....	۴
۴-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از آسیل کلریدها و دی سولفیدها در حضور $Zn/AlCl_3$	۴
۵-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از سزیم فلوئورید و تیول‌ها در حضور سزیم فلوئورید قرار گرفته بر بستر سلیت.....	۵
۶-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیوبنزوئیک اسید و آلکن در حضور مونتموریلونیت کا-	۶
.....۱۰	۶
۷-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از واکنش کاتالیز شده آریل یدید و تیوبنزوئیک	۷
اسید.....	۷
۸-۲-۱- سنتز تیواسترها از کربوکسیلیک اسیدها و تیول‌ها در حضور (۲-۱-H- بنزوتری	۸
آزول - ۱- ایل) ۱,۱,۳,۳- تترافلورو یورونیوم) تترافلوروبورات.....	۸
۹-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از ۲- مرکاپتو بنزوتیازول‌ها.....	۱۰
۱۰-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از کربونیل سولفید به عنوان عامل تیوکربوکسیله	۱۰
کننده.....	۱۰
۱۱-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از دس- مارتین پریدینات	۱۱
۱۲-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از آرن دی آزونیوم اورتوبنزن دی سولفون ایمیدها.....	۱۱
۱۳-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از آریل هالید و پتاسیم تیواستات در حضور کاتالیست	۱۱

۱۲pd(dba) ₃ -xantphos
۱۲ سنتر تیواسترها با استفاده از تری فنیل فسفین و N-هالوسوکسین امید
 سنتر تیواسترها از آلکیل هالیدها و سدیم تیواستات در حضور کاتالیست پلی اتیلن
۱۳ گلیکول ۴۰۰
۱۴ سنتر تیواسترها با استفاده از یک بستر جامد پلیمری
 سنتر تیولها از طریق متانولیز تیواسترها در حضور پالادیوم و پلیمر حاوی
۱۵ بوروهیدرید
۱۶ سنتر تیواسترها با استفاده از پلیمر حاوی تیواستات
۱۷ معرفهای پلیمری
۲۱ فصل دوم
۲۱ ۱-۲ مواد و وسایل مورد نیاز
 ۲-۲ تهیه تیواسترها با استفاده از نمک چهارتایی پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم)
۲۱ تیوبنزوات
۲۱ ۱-۲-۲ سنتر نمک چهارتایی پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم) دید
۲۱ ۲-۲-۲ تهیه پلیمر حاوی یون تیوبنزوات با استفاده از [P ₄ -VP]I
۲۲ ۳-۲-۲ تست تشخیص یون دید
 ۴-۲-۲ انتخاب حلال مناسب برای واکنش پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم)
۲۲ تیوبنزوات با آلکیل هالیدها
 ۵-۲-۲ انتخاب مناسبترین مقدار پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم) تیوبنزوات به ازای
۲۳ ۱ mmol آلکیل هالید
 ۶-۲-۲ روش عمومی تهیه تیواسترها با استفاده از پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم)
۲۳ تیوبنزوات
۲۳ ۷-۲-۲ تهیه S-۴- متیل بنزیل تیوبنزوات: یک روش نمونه

۲۳	پیریدینیوم) تیواستات.....	۸-۲-۲	تهیه پلیمر حاوی یون تیواستات با استفاده از پلی (N- متیل- ۴- وینیل
۲۴	تست تشخیص یون یدید.....	۹-۲-۲	
۲۴	تیواستات با آلکیل هالیدها.....	۱۰-۲-۲	انتخاب حلال مناسب برای واکنش پلی (N- متیل- ۴- وینیل پیریدینیوم)
۲۵	به ازای ۱ mmol آلکیل هالید.....	۱۱-۲-۲	انتخاب مناسب‌ترین نسبت مولی پلی (N- متیل- ۴- وینیل پیریدینیوم) تیواستات
۲۵	تیواستات.....	۱۲-۲-۲	روش عمومی تهیه تیواسترها با استفاده از پلی (N- متیل- ۴- وینیل پیریدینیوم)
۲۵	سنتز S- (۴- متیل بنزیل) تیواستات: یک روش نمونه.....	۱۳-۲-۲	
۲۶	نقاط ذوب و داده‌های طیفی FT-IR و ¹ H NMR و ¹³ C NMR.....	۳-۲	
۳۳	فصل سوم		
۳۴	بحث و نتیجه گیری.....	۱-۳	
۳۵	تعیین ظرفیت پلیمر حاوی یون تیوبنزوات.....	۲-۳	
۳۷	تعیین شرایط بهینه واکنش پلیمر حاوی تیوبنزوات با آلکیل هالیدها.....	۳-۳	
۳۷	انتخاب مناسب‌ترین حلال در واکنش پلیمر حاوی تیوبنزوات با α- برم پارازایلن	۱-۳-۳	
۳۹	بهینه سازی مقدار پلیمر در واکنش پلیمر حاوی یون تیوبنزوات α- برم پارازایلن	۲-۳-۳	
۴۱	تعیین ظرفیت پلیمر حاوی یون تیواستات.....	۴-۳	
۴۴	تعیین شرایط بهینه واکنش پلیمر حاوی تیواستات با آلکیل هالیدها.....	۵-۳	
۴۴	انتخاب حلال مناسب در واکنش پلیمر حاوی تیواستات با ۱ mmol α- برم پارازایلن ..	۱-۵-۳	
۴۵	بهینه سازی مقدار پلیمر در واکنش پلیمر حاوی تیواستات با آلکیل هالیدها	۲-۵-۳	
۴۷	بازیافت پلیمر.....	۶-۳	
	مقایسه روش ارائه شده در این تحقیق برای تهیه تیواسترها با روش های گزارش	۷-۳	
۴۸	شده در منابع علمی.....		

۵۰ نتیجه گیری.....	۳-۸-
۵۰ شناسایی طیفی S-۴-متیل بنزیل تیوبنزوات.....	۳-۹-
۷۴ منابع و مأخذ.....	

فهرست جداول

- ۳-۱- تیتراسیون محلول زیر صافی پلیمر حاوی تیوبنزوات با نقره نیترات 0.1 M ۳۶
- ۳-۲- بررسی اثر حلال بر واکنش پلی (N-متیل-۴-وینیل پیریدینیوم) تیوبنزوات با α - ۳۸
- برموپارازایلین ۳۸
- ۳-۳- بررسی اثر نسبت مولی S-۴- متیل بنزیل برمید به پلیمر حاوی تیوبنزوات در حلال ۳۹
- اتانول ۳۹
- ۳-۴- تهیه تیواسترهای مختلف با استفاده از پلیمر حاوی تیوبنزوات در حلال اتانول و در ۴۰
- دمای اتاق ۴۰
- ۳-۵- تیتراسیون محلول زیر صافی پلیمر حاوی تیواستات با نقره نیترات 0.1 M ۴۲
- ۳-۶- بررسی اثر حلال بر واکنش پلی (N-متیل-۴-وینیل پیریدینیوم) تیواستات با S-۴- ۴۴
- متیل بنزیل برمید ۴۴
- ۳-۷- بررسی اثر مقدار پلیمر حاوی تیواستات به 1 mmol α - برموپارازایلین در حلال ۴۵
- استونیتریل ۴۵
- ۳-۸- تهیه تیواسترهای مختلف با استفاده از پلیمر حاوی تیواستات در حلال استونیتریل و ۴۶
- در دمای اتاق ۴۶
- ۳-۹- بررسی فعالیت پلیمر بازیافتی حاوی تیوبنزوات در واکنش با 1 mmol α - ۴۷
- برموپارازایلین ۴۷
- ۳-۱۰- بررسی فعالیت پلیمر بازیافتی حاوی تیواستات در واکنش با 1 mmol α - برموپارازایلین ۴۷
- ۴۷
- ۳-۱۱- تهیه تیواسترها به روشهای مختلف ۴۸

فهرست طیف‌ها

- ۵۱ FT-IR -۱-۳ پلی (۴- وینیل پیریدین) (neat).....
- ۵۱ FT-IR-۲-۳ ترکیب پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم) تیواستات (neat).....
- ۵۲ FT-IR -۳-۳ ترکیب پلی (N-متیل - ۴- وینیل پیریدینیوم) تیوبنزوات (neat).....
- ۵۲ FT-IR -۴-۳ ترکیب ۴-متیل بنزیل تیوبنزوات (neat).....
- ۵۳ $^1\text{H NMR}$ -۵-۳ ترکیب ۴-متیل بنزیل تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۵۴ $^{13}\text{C NMR}$ -۷-۳ ۴-متیل بنزیل تیوبنزوات (125 MHz, CDCl_3).....
- ۵۴ FT-IR -۸-۳ ترکیب ۳-کلرو بنزیل تیوبنزوات (neat).....
- ۵۵ $^1\text{H NMR}$ -۹-۳ ترکیب ۳-کلرو بنزیل تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۵۵ $^{13}\text{C NMR}$ -۱۰-۳ ترکیب ۳-کلرو بنزیل تیوبنزوات (125 MHz, CDCl_3).....
- ۵۱ -۱۱-۳ ترکیب ۲-برمو بنزیل تیوبنزوات (neat).....
- ۵۱ $^1\text{H NMR}$ -۱۲-۳ ترکیب ۲-برمو بنزیل تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۵۷ FT-IR -۱۴-۳ ترکیب S-متیل تیوبنزوات (neat).....
- ۵۸ $^1\text{H NMR}$ -۱۵-۳ ترکیب S-متیل تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۶۲ $^{13}\text{C NMR}$ -۱۷-۳ ترکیب S-متیل تیوبنزوات (125 MHz, CDCl_3).....
- ۵۹ FT-IR -۱۸-۳ ترکیب S-(۲-فنیل اتیل) تیوبنزوات (neat).....
- ۶۰ $^1\text{H NMR}$ -۱۹-۳ S-(۲-فنیل اتیل) تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۶۱ $^{13}\text{C NMR}$ -۲۱-۳ S-(۲-فنیل اتیل) تیوبنزوات (125 MHz, CDCl_3).....
- ۶۱ $^1\text{H NMR}$ -۲۲-۳ ترکیب S-بنزیل تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۶۲ $^{13}\text{C NMR}$ -۲۴-۳ ترکیب S-متیل تیوبنزوات (125 MHz, CDCl_3).....
- ۶۳ FT-IR -۲۵-۳ ترکیب ۴-نیترو بنزیل تیوبنزوات (neat).....
- ۶۳ $^1\text{H NMR}$ -۲۶-۳ ترکیب ۴-نیترو بنزیل تیوبنزوات (500 MHz, CDCl_3).....
- ۶۴ FT-IR -۲۷-۳ ترکیب ۴-برمو بنزیل تیوبنزوات (neat).....
- ۶۴ FT-IR -۲۸-۳ ترکیب S-اکتیل تیوبنزوات (neat).....

- ٦٥ FT-IR -٢٩-٣ ترکیب ٤- متیل بنزیل تیوآستات (neat)
- ٦٥ FT-IR -٣٠-٣ ترکیب ٤- متیل بنزیل تیوبنزوات (neat)
- ٦٦ $^1\text{H NMR}$ -٣١-٣ ترکیب ٤- متیل بنزیل تیوبنزوات (400 MHz, CDCl_3)
- ٦٦ FT-IR -٣٢-٣ ترکیب ٤- نیترو بنزیل تیوآستات (neat)
- ٦٧ $^1\text{H NMR}$ -٣٣-٣ ترکیب ٤- نیترو بنزیل تیوآستات (400 MHz, CDCl_3)
- ٦٨ FT-IR -٣٥-٣ ترکیب S- بنزیل تیوآستات (neat)
- ٧١ FT-IR -٣٦-٣ ترکیب S- (٢- فنیل اتیل) تیوآستات (neat)
- ٦٩ $^1\text{H NMR}$ -٣٧-٣ S- (٢- فنیل اتیل) تیوآستات (400 MHz, CDCl_3)
- ٧٠ $^1\text{H NMR}$ -٤٠-٣ ترکیب ٤- برمو بنزیل تیوآستات (400 MHz, CDCl_3)

فصل اول

مقدمه و مروری بر روش‌های تهیه تیواسترها

۱-۱- اهمیت تیواسترها

تیواسترها مشتقات فعال شده کربوکسیلیک اسیدها می‌باشند که خواص آسیله کنندگی مشابه با اسید انیدریدها دارند [۱ و ۲]. این ترکیبات همچنین واکنش پذیری و انتخاب‌گزینی بیشتری نسبت به همانندهای اکسیژنی خود دارند و به عنوان گروه‌های عاملی مهمی در سنتزهای آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند

۱-۱-۱- اهمیت تیواسترها در بیولوژی

تیواسترهای فعال بیولوژیکی نقش مهمی در حیات سلول‌ها ایفا می‌کنند و به عنوان حدواسط‌های متابولیسم ضروری برای واکنش‌های انتقال آسیل می‌باشند. این ترکیبات همچنین نقش مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی مثل استیل کوانزیم A و S-استیل دی هیدرولپوپولیک اسید را دارا می‌باشند [۳ و ۴]. تیواسترها همچنین در سنتز تعدادی دیگر از اجزای سلولی از جمله اسیدهای چرب، استرول‌ها، ترپن‌ها و پورفیرین‌ها شرکت می‌کنند.

۱-۲- اهمیت تیواسترها در سنتز

تیواسترها به عنوان واکنشگرهای انتقال گروه آسیل و همچنین به عنوان حد واسط‌هایی مفید در سنتز کتون‌ها، آلدهیدها، اسیدها، استرها، آمیدها، لاکتون‌های ماکروسیکل، لاکتام‌ها و هتروسیکل‌های مربوطه می‌باشند و در واکنش‌های آلدولی نامتقارن نقش دارند [۵-۸]. اهمیت تیواسترها در سنتزهای آلی زمینه تحقیقات گسترده‌ای را برای تهیه آن‌ها فراهم کرده است.

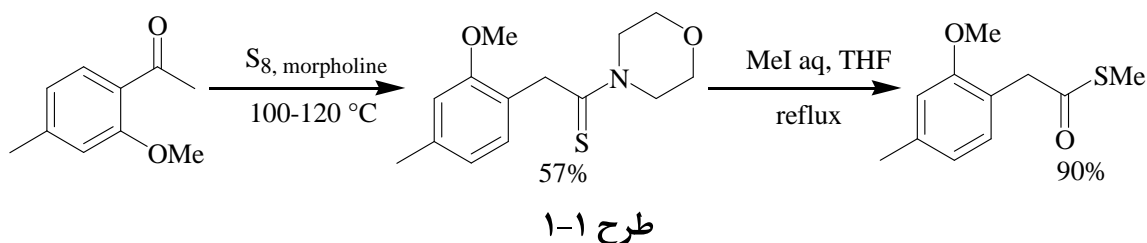
۱-۲- مروری بر روش‌های تهیه تیواسترها

روش‌های متعددی برای تهیه تیواسترها گزارش شده است که در اینجا به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

۱-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیوآمیدها

در این روش از تیوآمیدها به عنوان ماده اولیه در تهیه تیواسترها استفاده شده است. این کار از طریق گرم کردن تیوآمید در محلول آبی تتراهیدروفوران و در حضور عامل آلکیله کننده انجام شده است. واکنش به طور موثری با تیوآمیدهای آروماتیک، آلیفاتیک و عوامل آلکیله کننده مثل آلکیل یدیدها و آلکیل برمیدها انجام پذیر می‌باشد. ولی در حضور آلکیل برمیدها و آلکیل کلریدها سرعت واکنش کم گزارش شده است.

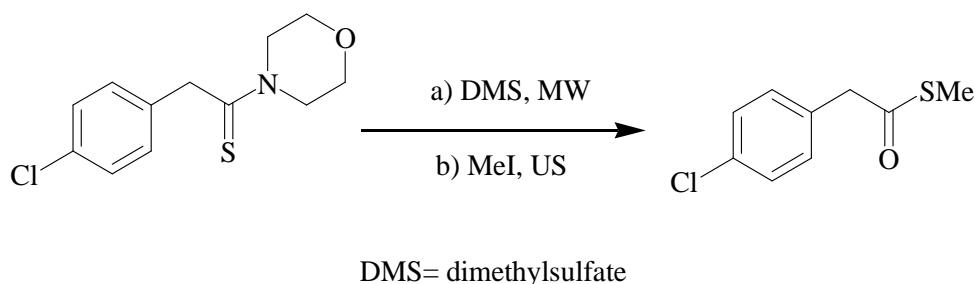
آلکیل هالیدهای فرار و سبک بازده واکنش را تا ۹۵٪ افزایش داده است (طرح ۱-۱) [۹]



از مزایای این روش، ملایم، ارزان و آسانی انجام آن می‌باشد، ولی دمای بالای واکنش و زمان طولانی از معایب استفاده از این روش می‌باشد.

۱-۲-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیوآمیدها در شرایط بدون حلال

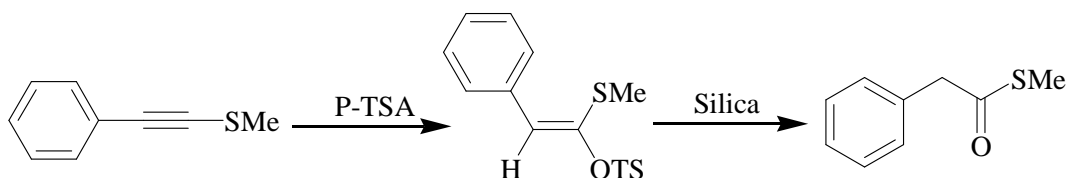
تیومورفولیدها در شرایط بدون حلال با دو نوع واکنشگر متیله کننده واکنش داده و تحت تابش ریزموج یا فراصوت تیواسترهای مربوطه را با بهره بالا ایجاد کرده است. این روش ساده می‌باشد و از گرم کردن طولانی با حلال اجتناب می‌شود (طرح ۲-۱) [۱۰].



طرح ۲-۱

۳-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از تیو متوکسی فنیل استیلن

با افزایش پارا-تولوئن سولفونیک اسید یا تری فلورو استیک اسید به تیو متوکسی فنیل استیلن و سپس سیلیکاژل، تیواسترهای مختلف تهیه شده اند. (طرح ۳-۱) [۱۱].

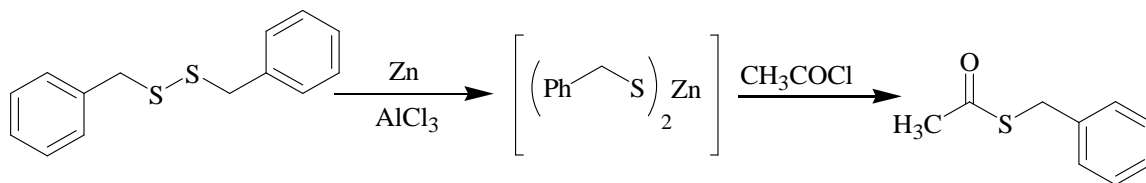


طرح ۳-۱

در این واکنش مشاهده شده که تری فلورو استیک اسید و پارا-تولوئن سولفونیک اسید از بقیه اسیدها مناسب تر می باشند و تیواسترها با بازده ۸۶٪ بدست آمده اند. با اسیدهای دیگر مثل پرکلریک اسید و کلریک اسید بازده واکنش کمتر است. دسترسی آسان به واکنشگرها، عدم استفاده از واکنشگرهای خیلی سمی مثل تیولاتهای فلزات سنگین و جداسازی آسان محصولات از مزایای استفاده از این روش گزارش شده است.

۴-۲-۱- سنتز تیواسترها با استفاده از آسیل کلریدها و دی سولفیدها در حضور $Zn/AlCl_3$

از جفت شدن دی سولفیدها با آسیل کلریدها در حضور واکنشگر روی/آلومینیوم کلرید تیواستر مربوطه بدست آمده است. حضور آلومینیوم کلرید برای انجام واکنش ضروری و در غیاب اسید لوئیس واکنش کند گزارش شده است (طرح ۴-۱) [۱۲].

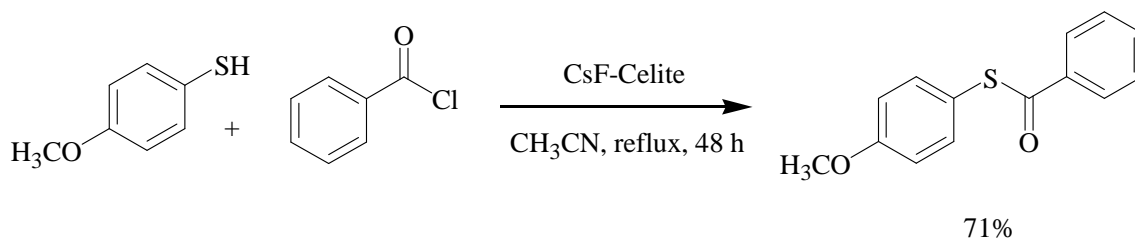


طرح ۴-۱

مکانیسم واکنش از طریق حدواسط روی تیولات گزارش شده که در اثر جایگزینی نوکلوفیلی با اسید کلرید در حضور آلومینیوم کلرید به تیواستر تبدیل شده است.

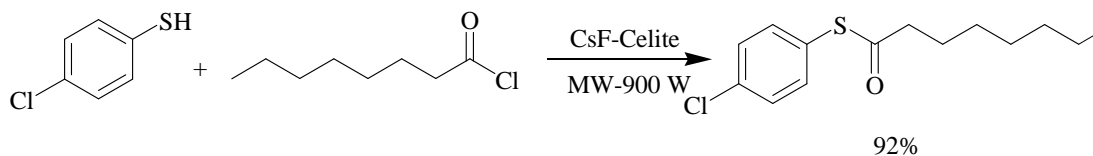
۱-۲-۵- سنتز تیواسترها با استفاده از آسیل کلریدها و تیولها در حضور سزیم فلئورید قرار گرفته بر بستر سلیت^۱

از واکنش تیولها با آسیل هالیدها و بنزوئیل هالیدها در حضور سزیم فلئورید قرار گرفته بر بستر سلیت به عنوان فعال کننده تیول در حلال استون نیتریل، تیواسترها تهیه شده اند. سلیت به عنوان بستر، فعالیت کاتالیستی سزیم فلئوریت را زیاد می کند به گونه ای که فعالیت یونی فلئورید به دلیل نسبت بار به سطح کم کاتیون سزیم زیاد می شود (طرح ۱-۵) [۱۳].



طرح ۱-۵

اگر چه این روش آسان، موثر و عملی برای تهیه تیواسترها است ولی زمان طولانی واکنش و استفاده از حلال های گران از معایب استفاده از این روش می باشد. روشی دیگر برای سنتز تیواسترها با استفاده از سزیم فلئورید قرار گرفته بر بستر سلیت در حضور ریزموج و در شرایط بدون حلال می باشد (طرح ۱-۶) [۱۴].



طرح ۱-۶

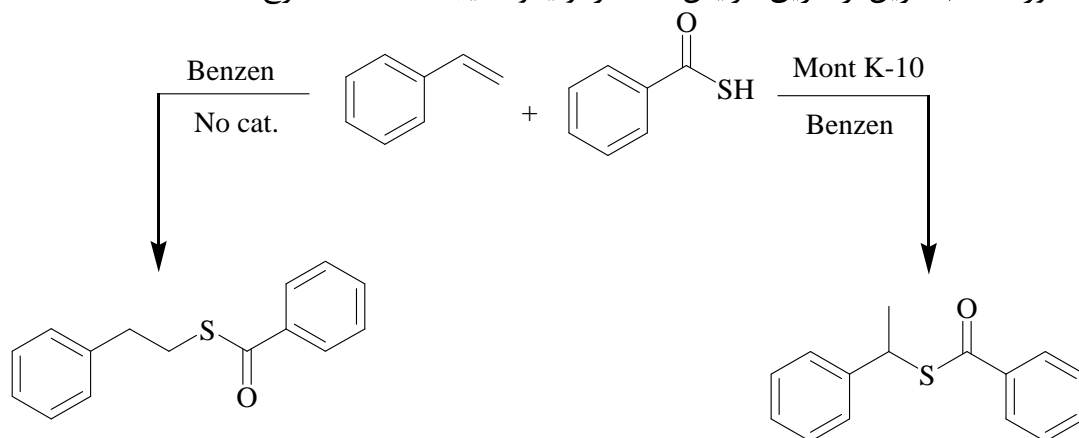
کاتالیست، واکنشگرها و محصولات انرژی ریزموج را جذب می کنند اما سزیم فلئوریت به دلیل طبیعت قطبی آن در مقایسه با دیگر واکنش دهنده ها امواج بیشتری جذب می کند و سلیت

^۱ CsF- Cellite

هم به عنوان بستر فعالیت کاتالیستی را افزایش می‌دهد. در شرایط ریز موج زمان واکنش کوتاه‌تر و بازده واکنش بالاتر گزارش شده است.

۱-۲-۶- سنتز تیواسترها با استفاده از تیوبنزوئیک اسید و آلکن در حضور مونت‌موریلونیت کا-۱۰^۱

افزایش تیوبنزوئیک اسید به اولفین‌ها در حضور مونت‌موریلونیت کا-۱۰ به عنوان کاتالیست در افزایش مارکونیکوف تیواسترها را ایجاد کرده است در حالی که در غیاب کاتالیست، تیواسترها به طور انتخاب‌گزين از طریق افزایش ضد مارکونیکوف ایجاد شده‌اند. (طرح ۱-۷) [۱۵].



طرح ۱-۷

دلیل تشکیل محصولات بر اساس قاعده مارکونیکوف فعال شدن اولفین‌ها توسط کاتالیست کا-۱۰ و در نتیجه تشکیل کربوکاتیون بنزلی با پایداری بیشتر گزارش شده است. اعتقاد بر این است که تشکیل محصولات ضد مارکونیکوف با کنترل عوامل فضایی صورت گرفته است. جابجایی آسان، هزینه کم و بازیافت آسان از مزایای استفاده از این کاتالیست می‌باشد.

۱-۲-۷- سنتز تیواسترها با استفاده از واکنش کاتالیز شده آریل یدید و تیوبنزوئیک اسید

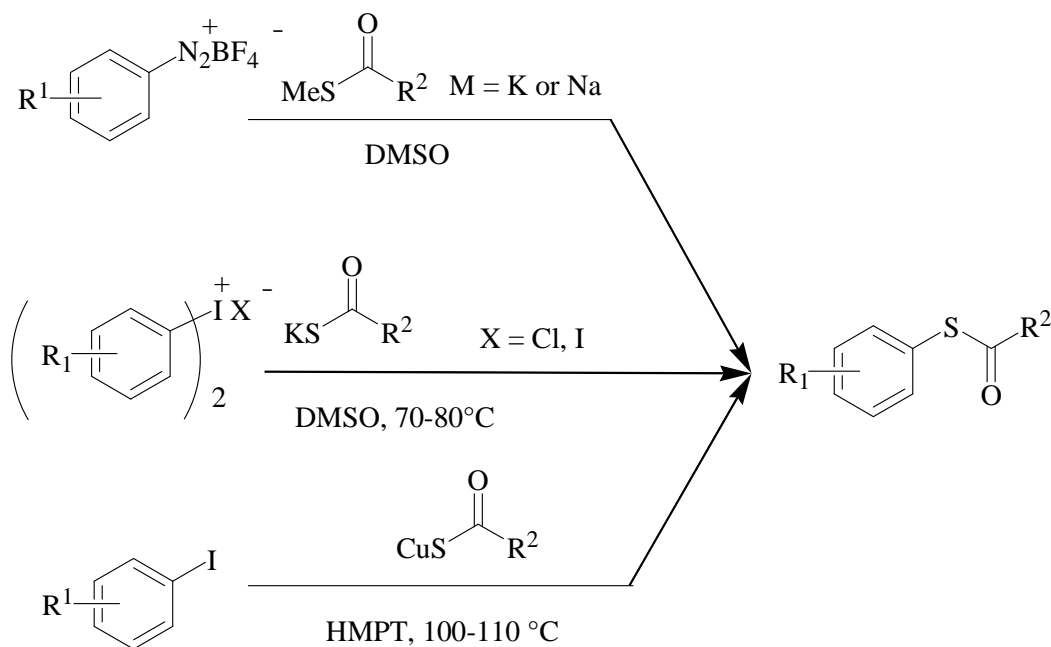
روش‌های مختلفی برای تهیه S-آریل تیوکربوکسیلات‌ها گسترش پیدا کرده است که سه روش آن در زیر آمده است:

¹ Montmorillonite k-10

۱) واکنش آرن دی آزونیم تترافلئوربورات با تیوکربوکسیلات‌های فلزات قلیایی [۱۶]

۲) واکنش نمک دی آریل هالیدها با پتاسیم تیوکربوکسیلات‌ها [۱۷]

۳) واکنش آریل هالیدها با نمک مس تیوبنزوئیک اسید (طرح ۸-۱) [۱۸]



طرح ۸-۱

در همه این روش‌ها از واکنشگرهای پرخطر و حلال‌های نامطلوب مثل DMSO و HMPT استفاده شده است.

روش ملایم دیگری برای تهیه S-آریل تیوبنزوات‌ها از واکنش آریل یدید و تیوبنزوئیک اسید در تولوئن و با استفاده از مس (I) یدید و (1,10 Phenanthroline) به عنوان لیگاند و دی ایزو پروپیل اتیلن آمین (DIPEA) به عنوان باز گزارش شده است که قابل کاربرد برای آریل یدیدهای دارای گروه الکترون کشنده و الکترون دهنده می‌باشد (طرح ۹-۱) [۱۹].

