

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی (آلی)

سنتز شیمی گزین و تک مرحله‌ای مشتقات جدید ۲-
فنیل آمینو-۵- آلکیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول با استفاده
از ۴- فنیل تیو سمی کاربازید و دی سولفید کربن.
THF/Na، یک محیط مناسب برای شکستن پیوندهای
دی سولفید و دی سلنید و در ادامه سنتز β - هیدروکسی
سولفیدها (سلنیدها) از ۱، ۲- اپوکسیدها

توسط:

هما کهزادی

استاد راهنما:

دکتر محمد سلیمان بیگی

استاد مشاور:

دکتر محمد علی کریمی

بهمن ۱۳۹۰

به نام خدا

سنتز شیمی گزین و تک مرحله‌ای مشتقات جدید ۲- فنیل آمینو-۵- آلکیل تیو
۱، ۳، ۴- تیادیازول با استفاده از ۴- فنیل تیو سمی کاربازید و دی سولفید کربن.
THF/Na، یک محیط مناسب برای شکستن پیوندهای دی سولفید و دی سلنید و
در ادامه سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از ۱، ۲- اپوکسیدها

توسط:

هما کهزادی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (آلی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۹۵/۱۱/۲۴ توسط هیات داوران زیر ارزیابی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

- دکتر محمد سلیمان بیگی، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیئت داوران).....

- دکتر محمد علی کرمی، استادیار گروه شیمی (مشاور).....

- دکتر آرش قربانی چقامارانی، استادیار گروه شیمی دانشگاه ایلام (داور).....

- دکتر ابراهیم سلیمانی، استادیار گروه شیمی دانشگاه رازی کرمانشاه (داور).....

بهمن ماه ۱۳۹۰

اندیشه آدمی سیر عرش می یابد و میسرش را بر پهنای فرش روشنی می بخشد.

انسان از ریشه هایش سر بر می کشد و در والاترین درجات قدردان زحمات عزیزانی است که صبورانه بی تابی هایش را تاب آورده اند، بر پاس زحمات و محبت های

بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند این برک سبز تقدیم می شود به:

پدر و مادر عزیزم

دو تندیس پر شکوه مهر و دو فرشته بی همتا که زندگیم به وجود آنها خلاصه می شود؛ عزیزانی که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنائی رویشان سرمایه های جاودانه

زندگیم هستند.

و خواهر و برادر مهربانم

بر پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخششان.

و تمام کسانی که دوستان دارم.

سپاس بی‌کران پروردگاریک‌تاراکه، هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش را بنمونمان شد و به بهمنشینی رحروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و

معرفت را روزیمان ساخت.

صمیمانه‌ترین سپاس بانثار بزرگوارانی که با بذل عنایت و بهکاری، مرام‌همون لطف خویش قرار داده‌اند.

از استاد اهنمای فریخته و بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد سلیمان یکی بخاطر لطف و محبت فراوان، راه‌نمایی‌های ارزنده و حمایت مداوم ایشان در طول این پروژه

نهایت امتنان و تشکر را دارم.

از استاد مشاور محترم و ارجمندم جناب آقای دکتر محمد علی کریمی که با ارائه راهنمودها و پیشنهادهای ارزنده مراد انجام این پروژه یاری و مساعدت نمودند نهایت

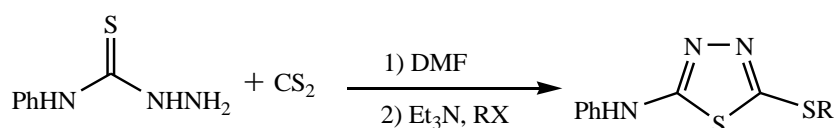
سپاس و قدردانی را دارم.

از داوران محترم جناب آقای دکتر آرش قربانی و جناب آقای دکتر ابراهیم سلیمانی که زحمت مطالعه دقیق این پایان‌نامه و داوری آن را متقبل شدند صمیمانه

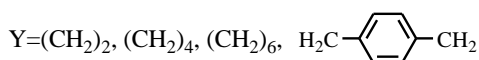
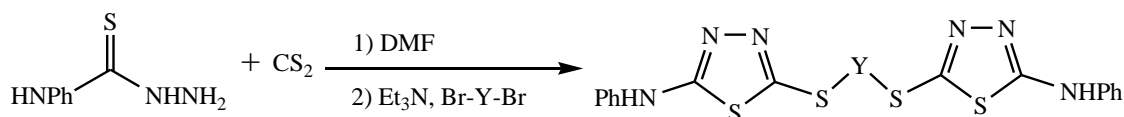
تشکر و قدردانی می‌کنم.

چکیده

مشتقات ۱، ۳، ۴- تیادiazولها مانند سایر ترکیبات هتروسیکل به دلیل کاربردهای گسترده و متنوع در شیمی سنتز، صنایع کشاورزی و دارویی و نیز فعالیت‌های بیولوژیکی به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند. در بخش اول این پایان‌نامه یک روش تک‌ظرفی مؤثر برای سنتز شیمی‌گزین ترکیبات جدید ۲- فنیل آمینو-۵- آلکیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول و مشتقات بیس- ۱، ۳، ۴- تیادiazول با استفاده از ۴- فنیل تیوسمی کاربازید و دی‌سولفید کربن تحت شرایط ملایم و سازگارتر با محیط زیست ارائه شده است. (شماهای ۱، ۲)

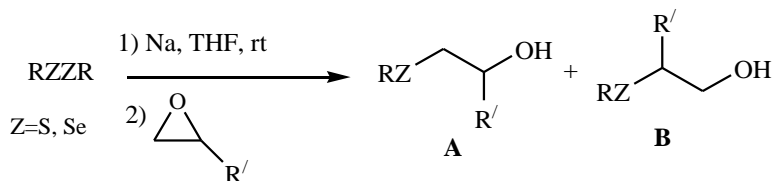


(شمای ۱)



(شمای ۲)

β - هیدروکسی سولفیدها و سلنیدها دو گروه مهم از ترکیبات آلی هستند که در شیمی دارویی و سنتزهای آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بخش دیگر این پروژه یک روش مؤثر تک‌ظرفی و جدید برای سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از طریق حلقه‌گشایی اپوکسیدها ارائه شده است. در این پروژه از فلز ارزان، فعال و در دسترس سدیم برای شکست پیوندهای دی‌سولفیدی و دی‌سلنیدی استفاده شده است و در ادامه از واکنش تیولات و سلنولات سدیم تولید شده در محیط با ۱ و ۲- اپوکسیدهای مختلف، β - هیدروکسی سولفیدها و سلنیدها سنتز می‌شوند. (شمای ۳)



(شمای ۳)

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فهرست جداول ط
فهرست طیف‌ها ی

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- مقدمه (واکنش‌های چند جزئی) ۲
۲-۱- مقدمه‌ای بر ترکیبات ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها و کاربردهای آنها ۲
۳-۱- معرفی ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها ۲
۴-۱- واکنش‌پذیری ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها ۴
۱-۴-۱- نوآرایی‌ها و باز شدن حلقه ۴
۲-۴-۱- واکنش جانشینی ۶
۵-۱- خصوصیات فیزیکی ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها ۶
۱-۵-۱- ساختار و خصوصیات آروماتیک ۶
۲-۵-۱- گشتاور دو قطبی ۶
۶-۱- کاربردها ۷
۱-۶-۱- کاربردهای دارویی ۷
۲-۶-۱- کاربردهای سنتزی ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها ۱۴
۳-۶-۱- استفاده از ۱، ۳، ۴- تیادیازول در تهیه کمپلکس‌های معدنی ۱۷
۴-۶-۱- کاربردهای صنعتی ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها ۱۸
۵-۶-۱- استفاده از ۱، ۳، ۴- تیادیازول در مصارف کشاورزی ۱۹
۷-۱- مقدمه‌ای بر ترکیبات β - هیدروکسی سولفیدها و سلنیدها ۱۹
۸-۱- اپوکسیدها ۲۱
۹-۱- کاربردها ۲۱
۱-۹-۱- کاربردهای دارویی ۲۱
۲-۹-۱- کاربردهای سنتزی ۲۳

فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۱-۲-۱- مروری بر واکنش‌های سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها ۲۷
- ۱-۱-۲- سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها با استفاده از تیوسمی کاربازید ۲۷
- ۲-۱-۲- سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها با استفاده از تیوکاربازیدها ۳۲
- ۳-۱-۲- سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها با استفاده از دی‌تیوکر بازات‌ها ۳۳
- ۴-۱-۲- سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها با استفاده از تیو آسیل هیدرازین‌ها ۳۴
- ۵-۱-۲- سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها با استفاده از آسیل هیدرازین‌ها ۳۵
- ۶-۱-۲- سنتز ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها با استفاده از بی‌تیواوره ۳۶
- ۲-۲- مروری بر واکنش‌های شکست پیوندهای دی سولفیدی (دی‌سلنیدی) و همچنین سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) ۳۷
- ۱-۲-۲- مروری بر واکنش‌های شکست پیوندهای دی سولفیدی (دی‌سلنیدی) ۳۷
- ۲-۲-۲- مروری بر واکنش‌های سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) ۳۸
- ۱-۲-۲-۲- سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از طریق حلقه‌گشایی ۱، ۲- اپوکسیدها توسط تیول‌ها و آریل سلنول‌ها ۳۸
- ۲-۲-۲-۲- سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از طریق حلقه‌گشایی ۱، ۲- اپوکسیدها توسط دی سولفیدها (دی‌سلنیدها) و دیگر واکنشگرهای تولیدکننده آنیون سولفید (سلنید) ۴۲
- ۲-۲-۲-۳- سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از طریق افزایش به پیوند دو گانه ۴۶

فصل سوم: کارهای تجربی و آزمایشگاهی

- ۱-۳-۱- اطلاعات عمومی دستگاهها ۴۹
- ۲-۳-۲- تهیه ۴- فنیل تیوسمی کاربازید و مشتقات دی سولفیدی ۵۰
- ۱-۲-۳- روش عمومی تهیه ۴- فنیل تیوسمی کاربازید ۵۰
- ۲-۲-۳- روش عمومی تهیه دی بنزیل دی سولفید ۵۰
- ۳-۲-۳- روش عمومی تهیه مشتقات دی آریل دی سولفید ۵۱

- ۳-۳- سنتز ۵- فنیل آمینو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون و همچنین مشتقات ۲- فنیل آمینو - ۵
 آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول و مشتقات بیس آنها..... ۵۱
- ۳-۳-۱- روش سنتز ۵- فنیل آمینو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون..... ۵۲
- ۳-۳-۲- روش عمومی سنتز ۲- فنیل آمینو- ۵- آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول ۵۲
- ۳-۳-۲- روش سنتز ۲- فنیل آمینو- ۵- اتیل تیو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول..... ۵۳
- ۳-۳-۲- روش سنتز ۲ (۵- (فنیل آمینو)- ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- ایل تیو) استیک اسید. ۵۳
 ۳-۳-۳- روش عمومی سنتز مشتقات بیس - ۲- فنیل آمینو - ۵- آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴-
 تیادiazولها ۵۴
- ۳-۳-۱- روش های سنتز ۵، ۵' (۱، ۴- فنیل ان بیس (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس
 (N- فنیل - ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- آمین)..... ۵۵
- ۳-۴- روش عمومی سنتز β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از طریق حلقه گشایی ۱، ۲-
 اپوکسیدها ۵۶
- ۳-۴-۱- روش سنتز ۱- (۴- برموفنیل تیو) بوتان - ۲- ال ۵۶
- ۳-۴-۲- روش سنتز ۱- فنوکسی- ۳- (فنیل سلنیل) پروپان - ۲- ال..... ۵۷

فصل: چهارم بحث و نتیجه گیری

- ۴-۱- مقدمه ۶۰
- ۴-۲- سنتز شیمی گزین و تک مرحله ای مشتقات جدید ۲- فنیل آمینو- ۵- آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴-
 تیادiazول..... ۶۰
- ۴-۲-۱- بررسی اثر حلال در سنتز حلقه ۵- فنیل آمینو - ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون ۶۱
- ۴-۲-۲- بررسی اثر بازهای مختلف در سنتز حلقه ۵- فنیل آمینو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول
 ۲- تیون ۶۲
- ۴-۲-۳- بررسی اثر دما ۶۳
- ۴-۳- مکانیسم پیشنهادی ۶۳
- ۴-۴- مشخصات طیفی ۵- فنیل آمینو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول- ۲- تیون ۶۹
- ۴-۵- مشخصات طیفی ۲- فنیل آمینو- ۵- آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴- تیادiazولها ۶۹
- ۴-۶- مشخصات طیفی بیس - ۲- فنیل آمینو - ۵- آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴- تیادiazولها..... ۷۳

۷-۴-THF/Na، یک محیط مناسب برای شکستن پیوندهای دی سولفید و دی سلنید و در ادامه	
۷۵	سنتز β -هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) از ۱،۲-اپوکسیدها.....
۷۶	۴-۷-۱- بررسی اثر حلال در سنتز مشتقات β - هیدروکسی سولفیدها و سلنیدها.....
۷۷	۴-۸- مکانسیم پیشنهادی.....
۸۰	۴-۹- اطلاعات طیفی برخی از محصولات.....
۸۱	۴-۱۰- نتیجه گیری.....
۸۳	منابع.....
۹۴	پیوست‌ها.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۴) بررسی اثر حلال در سنتز حلقه ۵- فیل آمینو- ۱، ۳، ۴- تیادیازول- ۲- تیون در دمای ۷۰ °C.....	۶۱
جدول (۲-۴) بررسی اثر بازهای مختلف در سنتز حلقه ۵- فیل آمینو- ۱، ۳، ۴- تیادیازول- ۲- تیون در دمای ۷۰ °C.....	۶۲
جدول (۳-۴) سنتز تک ظرفی مشتقات ۲- فیل آمینو- ۵- آلکیل تیو- ۱، ۳، ۴- تیادیازول از ۴- فیل تیوسمی کاربازید.....	۶۴
جدول (۴-۴) سنتز مشتقات بیس- (۲- فیل آمینو- ۵- آلکیل تیو)- ۱، ۳، ۴- تیادیازول از ۴- فیل تیوسمی کاربازید.....	۶۶
جدول (۵-۴) بررسی اثر حلال در سنتز مشتقات β - هیدروکسی سولفید (سلنید).....	۷۶
جدول (۶-۴) سنتز تک ظرفی β - هیدروکسی سولفیدها (سلنیدها) در حضور سدیم و حلال THF.....	۷۸

فهرست طیف‌ها

صفحه	عنوان
۹۵	طیف IR - ۵- فنیل آمینو-۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون
۹۶	طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۵- فنیل آمینو-۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون
۹۷	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - ۵- فنیل آمینو-۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون
۹۸	طیف Mass - ۵- فنیل آمینو-۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- تیون
۹۹	طیف IR - ۲- فنیل آمینو ۵- اتیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۰	طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۲- فنیل آمینو ۵- اتیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۱	طیف D_2O - ۲- فنیل آمینو ۵- اتیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۲	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - ۲- فنیل آمینو ۵- اتیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۳	طیف Mass - ۲- فنیل آمینو ۵- اتیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۴	طیف IR - ۲- فنیل آمینو ۵- ایزوپروپیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۵	طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۲- فنیل آمینو ۵- ایزوپروپیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۶	طیف D_2O - ۲- فنیل آمینو ۵- ایزوپروپیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۷	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - ۲- فنیل آمینو ۵- ایزوپروپیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۸	طیف Mass - ۲- فنیل آمینو ۵- ایزوپروپیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۰۹	طیف IR - اتیل - ۲- (۵- فنیل آمینو) - ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- ایل تیو) استات
۱۱۰	طیف $^1\text{H-NMR}$ - اتیل - ۲- (۵- فنیل آمینو) - ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- ایل تیو) استات
۱۱۱	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - اتیل - ۲- (۵- فنیل آمینو) - ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- ایل تیو) استات
۱۱۲	طیف Mass - اتیل - ۲- (۵- فنیل آمینو) - ۱، ۳، ۴- تیادiazول - ۲- ایل تیو) استات
۱۱۳	طیف IR - ۲- فنیل آمینو ۵- بنزیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۱۴	طیف $^1\text{H-NMR}$ - ۲- فنیل آمینو ۵- بنزیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۱۵	طیف D_2O - ۲- فنیل آمینو ۵- بنزیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۱۶	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ - ۲- فنیل آمینو ۵- بنزیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۱۷	طیف Mass - ۲- فنیل آمینو ۵- بنزیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول
۱۱۸	طیف IR - ۲- فنیل آمینو ۵- فنیل اتیل تیو-۱، ۳، ۴- تیادiazول

- ۱۱۹..... طیف $^1\text{H-NMR}$ -۲- فنیل آمینو -۵- فنیل اتیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۰..... طیف $^{13}\text{C-NMR}$ -۲- فنیل آمینو -۵- فنیل اتیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۱..... طیف Mass -۲- فنیل آمینو -۵- فنیل اتیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۲..... طیف IR -۲- فنیل آمینو، -۵- آلکیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۳..... طیف $^1\text{H-NMR}$ -۲- فنیل آمینو، -۵- آلکیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۴..... طیف $^{13}\text{C-NMR}$ -۲- فنیل آمینو، -۵- آلکیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۵..... طیف Mass -۲- فنیل آمینو، -۵- آلکیل تیو-۱،۳،۴- تیادیازول.....
- ۱۲۶..... طیف IR -۲- (۵- فنیل آمینو) -۱،۳،۴- تیادیازول -۲- ایل تیو) استیک اسید.....
- ۱۲۷..... طیف $^1\text{H-NMR}$ -۲- (۵- فنیل آمینو) -۱،۳،۴- تیادیازول -۲- ایل تیو) استیک اسید.....
- ۱۲۸..... طیف D_2O -۲- (۵- فنیل آمینو) -۱،۳،۴- تیادیازول -۲- ایل تیو) استیک اسید.....
- ۱۲۹..... طیف $^{13}\text{C-NMR}$ -۲- (۵- فنیل آمینو) -۱،۳،۴- تیادیازول -۲- ایل تیو) استیک اسید.....
- ۱۳۰..... طیف Mass -۲- (۵- فنیل آمینو) -۱،۳،۴- تیادیازول -۲- ایل تیو) استیک اسید.....
- طیف IR -۵، ۵'- (اتان ۱،۲- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۱..... طیف $^1\text{H-NMR}$ -۵، ۵'- (اتان ۱،۲- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۲..... تیادیازول-۲- آمین).....
- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ -۵، ۵'- (اتان ۱،۲- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۳..... تیادیازول-۲- آمین).....
- طیف Mass -۵، ۵'- (اتان ۱،۲- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۴..... تیادیازول-۲- آمین).....
- طیف IR -۵، ۵'- (بوتان ۱،۴- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۵..... تیادیازول-۲- آمین).....
- طیف $^1\text{H-NMR}$ -۵، ۵'- (بوتان ۱،۴- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۶..... تیادیازول-۲- آمین).....
- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ -۵، ۵'- (بوتان ۱،۴- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۷..... تیادیازول-۲- آمین).....
- طیف Mass -۵، ۵'- (بوتان ۱،۴- دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل -۱،۳،۴- تیادیازول -
۲- آمین).....
- ۱۳۸..... تیادیازول-۲- آمین).....

- طیف IR - ۵، ۵' - (هگزان - ۶، ۱ - دی ایل بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۳۹..... تیادیازول-۲- آمین) (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۰..... تیادیازول-۲- آمین) (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۱..... تیادیازول-۲- آمین) (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۲..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۳..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۴..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۵..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۶..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۷..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۸..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۴۹..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۵۰..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -
 ۱۵۱..... تیادیازول-۲- آمین) (متیلن) بیس (سولفان دی ایل) بیس (N- فنیل - ۱، ۳، ۴ -

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- مقدمه

- واکنش‌های چند جزئی

واکنش‌های چند جزئی به واکنش‌هایی گفته می‌شود که بیش از دو واکنشگر با یکدیگر ترکیب شده و مولکول واحدی را به وجود می‌آورند بطوریکه قسمت عمده اتم‌های مواد اولیه در محصول وجود داشته باشند.

در سال‌های اخیر واکنش‌های چند جزئی به عنوان روشی موثر برای توسعه سنتز ترکیبات آلی و محصولات طبیعی بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

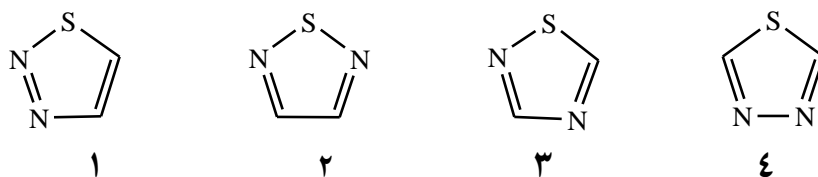
از جمله مزایای این واکنش‌ها می‌توان به صرفه‌جویی در زمان، حلال و معرف‌ها، کاهش ضایعات، خالص‌سازی ساده، سرعت عمل و بازده بالا، گزینش پذیری و کاهش محصولات جانبی اشاره کرد [۱].

۱-۲- مقدمه‌ای بر ترکیبات ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها و کاربردهای آنها

امروزه طراحی و ارائه روش‌های جدید سنتز ترکیبات هتروسیکل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، از جمله این ترکیبات می‌توان به ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها اشاره کرد که به نحو فزاینده‌ای به خاطر دامنه‌ی متنوع فعالیت‌های بیولوژیکی و دارویی [۲]، کشاورزی [۳] و صنعتی [۴] مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین ارائه روش‌های جدید سنتزی این ترکیبات که سازگار با محیط زیست نیز باشند حائز اهمیت است. در این میان واکنش‌های تک‌ظرفی به دلایل بسیار از جمله اجتناب از فرآیند جداسازی و تلخیص طولانی ترکیبات شیمیایی و صرفه‌جویی در زمان و منابع بسیار مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است.

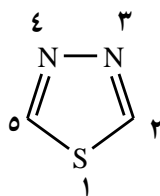
۱-۳- معرفی ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها

تیادیازول‌ها گروهی از ترکیبات هتروسیکل پنج‌عضوی هستند که در ساختمان آنها اتم‌های نیتروژن و گوگرد وجود دارد. چهار ایزومر شناخته شده از تیادیازول‌ها شامل: ۱، ۲، ۳- تیادیازول (۱)، ۱، ۲، ۵- تیادیازول (۲)، ۱، ۲، ۴- تیادیازول (۳) و ۱، ۳، ۴- تیادیازول (۴) می‌باشد شکل (۱-۱).



شکل (۱-۱)

۱، ۳، ۴- تیادiazول مهمترین ایزومر مجموعه‌ی تیادiazول‌ها است که مطالعات بیشتری روی آن در مقایسه با سایر ایزومرهای تیادiazول صورت گرفته است. واژه آzول (azole) انتهای (thiadiazole) نشان دهنده‌ی یک سیستم حلقوی پنج عضوی با دو یا چند اتم متفاوت است که یکی از اتم‌ها نیتروژن می باشد. همچنین ole- انتهایی برای حلقه‌ی هتروسیکل پنج عضوی دیگر بدون اتم نیتروژن به کار برده می شود. شماره گذاری سیستم azole تک حلقه‌ای^۱ با هترو اتمی که در بالاترین گروه در جدول تناوبی و عنصری که کمترین جرم اتمی را در آن گروه دارد شروع می شود. بنابراین شماره گذاری ۱، ۳، ۴- تیادiazول از اتم گوگرد شروع می شود (شکل ۱-۲).

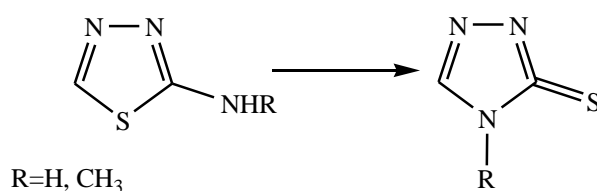


شکل (۲-۱)

۱-۴-۱- واکنش پذیری ۱، ۳، ۴- تیادiazول ها

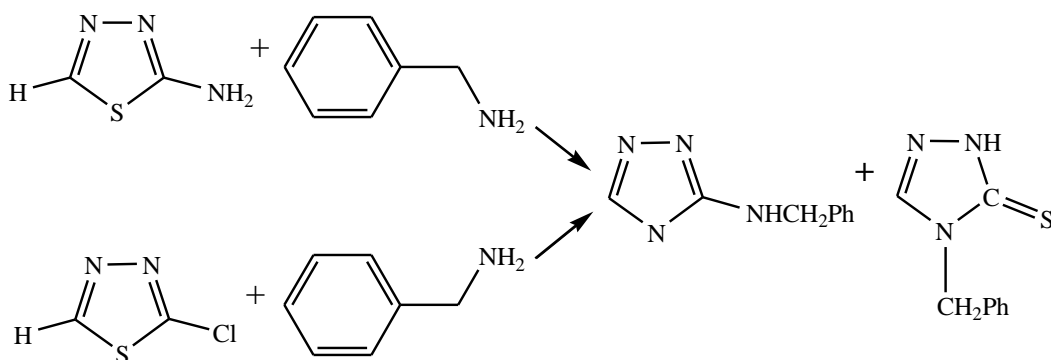
۱-۴-۱- نوآرایی ها و باز شدن حلقه

حلقه ۱، ۳، ۴- تیادiazول، تا حدودی مستعد حمله‌ی نوکلئوفیل‌های قوی می‌باشد. بنابراین ترکیب اصلی نسبت به اسیدها پایدار است اما به سادگی توسط بازها شکسته می‌شود. ۲-آمینو و ۲-متیل آمینو-۱، ۳، ۴- تیادiazول توسط متیل آمین در متانول و در دمای 150°C به ایزومر تریازولین تیون‌ها نوآرایی پیدا می‌کنند شمای (۱-۱) [۵].



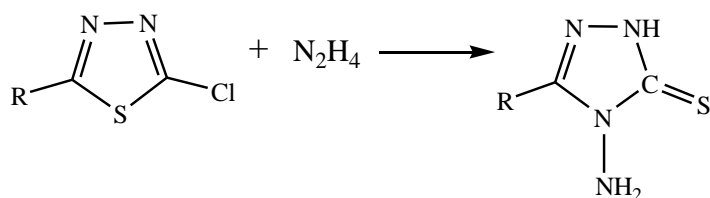
شمای (۱-۱)

از واکنش ۲-آمینو ۱، ۳، ۴- تیادiazول، با بنزیل آمین در زایلن محصولات ۲- بنزیل آمینو-۱، ۳، ۴- تیادiazول و ۴- بنزیل-۱، ۳، ۴- تریازولین-۳- تیون با بازدهی یکسانی تولید می‌شوند. دو محصول ذکر شده طی واکنشی مشابه بین ۲- کلرو ۱، ۳، ۴- تیادiazول و بنزیل آمین نیز تشکیل می‌شوند شمای (۲-۱) [۵].



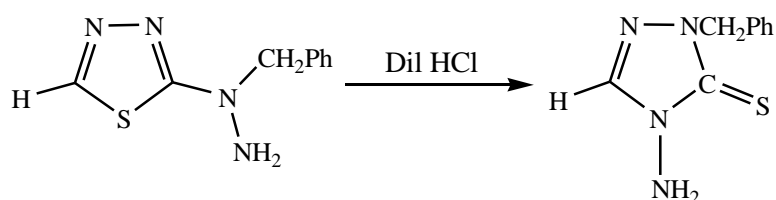
شمای (۲-۱)

به همین نحو، ۲- آلکیل - ۵- کلرو- ۱، ۳، ۴- تیادiazول با مقادیر اضافی از هیدرازین هیدرات واکنش می دهد و ۴- آمینو- ۱، ۲، ۴- تریازولین - ۳- تیونها را تشکیل می دهد شمای (۳-۱) [۵].

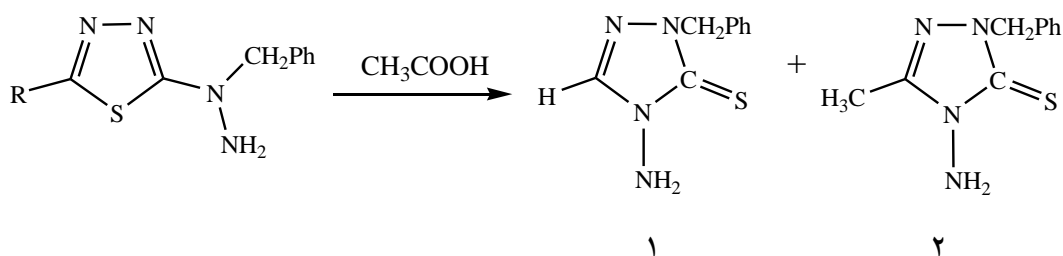


شمای (۳-۱)

در محیط اسیدی نوآرایی های مشابه می تواند اتفاق بیفتد، برای مثال وقتی که ۱- بنزیل - ۱- در محیط اسیدی نوآرایی های مشابه می تواند اتفاق بیفتد، برای مثال وقتی که ۱- بنزیل - ۱- (۱، ۳، ۴- تیادiazول) هیدرازین با اسید هیدروکلریک رقیق تحت شرایط رفلاکس قرار داده شد، تریازولین تیون با بازده کمی حاصل شد شمای (۴-۱)، در حالی که همین واکنش در حضور مقداری استیک اسید مخلوطی از دو محصول (۱، $R = H$) و (۲، $R = CH_3$) تشکیل می دهد شمای (۵-۱) [۵].



شمای (۴-۱)



شمای (۵-۱)

۱-۴-۲- واکنش جانشینی

افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن در این سیستم حلقوی اثر قابل توجهی بر خصوصیات آن گذاشته است و خصوصیات شاخص (غنی از الکترون) سیستم‌های حلقوی پیرو، فوران و تیوفن در مورد تیادیازول‌ها تعمیم نمی‌یابد. واکنش‌های جانشینی الکترون دوستی روی کربن نادر و واکنش‌های جانشینی هسته دوستی متداول‌تر است.

واکنش افزایش برم به ۱، ۳، ۴- تیادیازول ساده ناموفق بود. نیترودار کردن^۲ نیز تحت شرایط سخت هم انجام نشد. اما وجود گروه ۲- آمینو، حلقه را نسبت به عوامل الکتروفیلی فعال می‌کند. بطوریکه ۲- آمینو-۵- برم-۱، ۳، ۴- تیادیازول از طریق برم‌دار کردن ۲- آمینو-۱، ۳، ۴- تیادیازول در اسید هیدروبرمیک (۴۰٪) بدست آمد [۵].

۱-۵-۱- خصوصیات فیزیکی ۱، ۳، ۴- تیادیازول‌ها

۱-۵-۱- ساختار و خصوصیات آروماتیک

بک^۳ و همکارانش تحلیل دقیقی از طیف ریز موج^۴ تیادیازول و سه‌گونه ایزوتوپی استخلاف‌دار انجام داده‌اند. آنها موفق شدند ساختار مولکول را با عدم قطعیت 0.03 \AA کنوردینه شده با اتم هیدروژن و کمتر از 0.03 \AA کنوردینه شده با اتم‌های دیگر مشخص کنند و با آنالیز و تحلیل تفاوت بین طول‌های اندازه‌گیری شده و شعاع کوالانسی، به این نتیجه رسیدند که ویژگی و خواص آروماتیسیته به ترتیب زیر کاهش می‌یابد [۶].

۱، ۲، ۵- تیادیازول < تیوفن < ۱، ۳، ۴- تیادیازول < ۱، ۲، ۵- اکسادیازول

۱-۵-۲- گشتاور دو قطبی^۵

بک و همکارانش گشتاور دو قطبی ۱، ۳، ۴- تیادیازول را در فاز گازی توسط تکنیک ریز موج اندازه‌گیری کردند و مقدار $0.03 \text{ D} \pm 0.28$ را بدست آوردند [۷].

2 - Nitration
3 - Back
4 - Microwave
5 - Dipole moment