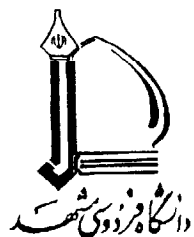
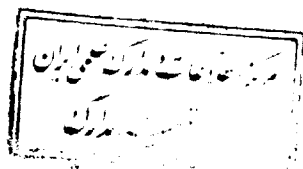


۱۳۷۸ / ۲ / ۲۰

بسمه تعالی



دانشکده علوم - بخش شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی

عنوان:

سنتز مشتقات جدیدی از تiazولو بنزوتری آzینها،
تiazینو بنزوتری آzینها و تiazینو پیریدوتری آzین

اساتید راهنما:

جناب آقای دکتر مجید هروی

جناب آقای دکتر محمد رحیمی زاده

نگارش:

عفت ایروانی

زمستان ۷۷

مؤسسه چاپک - تلفن: ۵۳۵۲۶۰

1682/2

۲۴ ۷۲۵

تقدیم به:

پیشگاه مقدس ثامن الائمه

تقدیم به:

مادر مهربان

پدر بزرگوار

برادران عزیز

و خواهر فوبه

۲۴۷۲۵

با تقدیر و تشکر از:

اساتید راهنمای گرامی جناب آقای دکتر
مجید هروی و جناب آقای دکتر محمد رحیمی زاده
به پاس زحماتی که در اجرای این پروژه متحمل
شدند.

و با تشکر از همه دوستانی که صمیمانه و بیدریغ
مرا یاری کردند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	I
مقدمه	III

فصل اول: ۴،۲،۱- تری آزين ها

۱-۱ تهیه ۴،۲،۱- تری آزين ها	۱
۱-۲ تهیه تيازولو-۴،۲،۱- تری آزين ها	۹
۱-۳ تهیه تيازينو-۴،۲،۱- تری آزين ها	۱۹
۱-۴ واکنش های ۴،۲،۱- تری آزين ها	۲۱

فصل دوم: بنزو-۴،۲،۱- تری آزين ها

۲-۱ تهیه بنزو-۴،۲،۱- تری آزين ها	۳۲
۲-۲ واکنش های بنزو-۴،۲،۱- تری آزين ها	۳۳

فصل سوم: کاربردها

۳-۱ حضور شیمی هتروسیکل در زندگی	۳۹
۳-۲ کاربردهای ۴،۲،۱- تری آزين ها و مشتقات تيازولو و تيازينو آنها	۴۱

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

- ۴-۱ بررسی و تأیید سنتز مشتقات ۴،۲،۱- بنزو تری آزین و ۴،۲،۱- پیریدو تری آزین: ۴۴
- ۴-۱-۱ بررسی و تأیید سنتز (۱H)، (۲H)-۳- تیواکسو-۴،۲،۱- بنزو تری آزین (۱۸۹a): ۴۵
- ۴-۱-۲ بررسی و تأیید سنتز ۶ و ۷- دی متیل- (۱H)، (۲H)-۳- تیوکسو-۴،۲،۱- بنزو تری آزین (۱۸۹b): ۴۵
- ۴-۱-۳ بررسی و تأیید سنتز ۷- کلرو- (۱H)، (۲H)-۳- تیواکسو-۴،۲،۱- بنزو تری آزین (۱۸۹c-۱): ۴۶
- ۴-۱-۴ بررسی و تأیید سنتز (۱H)، (۲H)-۳- تیواکسو- پیریدو [۴،۲،۱] [e-۳،۲] تری آزین ۴۶ (۱۸۹d-۱): ۴۶
- ۴-۲ بررسی و تأیید سنتز مشتقات تیا زولو- ۴،۲،۱- بنزو تری آزین: ۴۷
- ۴-۲-۱ بررسی و تأیید سنتز مشتقات تیا زولو- ۴،۲،۱- بنزو تری آزین های حاصل از واکنش . ۴۷
پیش ماده های مورد نظر با دی کلرواتان: ۴۷
- ۴-۲-۱-۱ بررسی و تأیید سنتز (۲H)، (۳H)- تیا زولو [۴،۲،۱] [e-۳،۲] بنزو تری آزین (۱۹۰): ۴۸
- ۴-۲-۱-۲ بررسی و تأیید سنتز ۷،۶- دی متیل- (۲H)، (۳H)- تیا زولو [۴،۲،۱] [e-۳،۲] بنزو... ۴۹
تری آزین (۱۹۱): ۴۹
- ۴-۲-۱-۳ بررسی و تأیید سنتز ۷- کلرو- (۲H)، (۳H)- تیا زولو [۴،۲،۱] [e-۳،۲] بنزو تری آزین (۱۹۲): ۵۰
- ۴-۲-۲ بررسی و تأیید سنتز ۷،۶،۳- تری متیل- تیا زولو [۴،۲،۱] [e-۳،۲] بنزو تری آزین (۱۹۳): ۵۰

- ۴-۲-۳ بررسی و تأیید سنتز ۷.۶-دی متیل-۳-کربو متوکسی متیلن-تيازولو [C-۳.۲][۴.۲.۱]
بنزو تری آزین - ۲- آن (۱۹۴): ۵۱
- ۴-۳ بررسی و تأیید سنتز مشتقات تيازینو- ۴.۲.۱- بنزو تری آزین و تيازینو- ۴.۲.۱- پیریدو
تری آزین: ۵۲
- ۴-۳-۱ بررسی و تأیید سنتز مشتقات تيازینو- ۴.۲.۱- بنزو تری آزین ها و نیز تيازینو- ۴.۲.۱-
پیریدو تری آزین حاصل از واکنش پیش ماده های مورد نظر با ساختار کلی (۱۸۹) با ۳.۱-
دی برومو پروپان: ۵۲
- ۴-۳-۱-۱ بررسی و تأیید سنتز (۲H)، (۳H)، (۴H)- تيازینو [C-۳.۲] [۴.۲.۱] بنزو تری آزین
(۱۹۵): ۵۳
- ۴-۳-۱-۲ بررسی و تأیید سنتز ۸.۷-دی متیل - (۲H)، (۳H)، (۴H)- تيازینو [C-۳.۲] [۴.۲.۱] بنزو
تری آزین (۱۹۶): ۵۴
- ۴-۳-۱-۳ بررسی و تأیید سنتز ۸-کلرو- (۲H)، (۳H)، (۴H)- تيازینو [C-۳.۲] [۴.۲.۱] بنزو
تری آزین (۱۹۷): ۵۴
- ۴-۳-۱-۴ بررسی و تأیید سنتز (۲H)، (۳H)، (۴H)- تيازینو [C-۳.۲] پیریدو [e-۳.۲] [۴.۲.۱].
تری آزین (۱۹۸): ۵۵
- ۴-۳-۲ بررسی و تأیید سنتز (۲H)، (۴H)- تيازینو [C-۳.۲] [۴.۲.۱] بنزو تری آزین - ۳- آن
(۱۹۹): ۵۵
- ۴-۳-۳ بررسی و تأیید سنتز (۲H)، (۴H)- ۳- هیدروکسی - تيازینو [C-۳.۲] [۴.۲.۱] بنزو تری
آزین (۲۰۰): ۵۶

- ۴-۴ بررسی و تأیید سنتز مشتقات S-آلیل و N-آلیل از ۴،۲،۱-بنزو تری آزین‌ها: ۵۸
- ۴-۴-۱ بررسی و تأیید سنتز ۳-آلیل مرکاپتو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین (۲۰۱): ۵۸
- ۴-۴-۲ بررسی و تأیید سنتز ۴-N آلیل - ۳-تیواکسو- ۴،۲،۱-بنزو تری آزین (۲۰۲): ۵۹
- ۴-۴-۳ بررسی و تأیید سنتز ۷،۶-دی متیل - ۳-آلیل مرکاپتو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین (۲۰۳): ۶۰

فصل پنجم: بخش تجربی

- ۵-۱ مشتقات ۴،۲،۱-بنزو تری آزین‌ها و ۴،۲،۱-پیریدو تری آزین شامل: ۶۱
- ۵-۱-۱ (۱H)، (۲H)- ۳-تیواکسو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین (۱۸۹a) ۶۱
- ۵-۱-۲ ۷،۶-دی متیل-(۱H)، (۲H)- ۳-تیواکسو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین (۱۸۹b) ۶۱
- ۵-۱-۳ ۷-کلرو-(۱H)، (۲H)- ۳-تیواکسو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین (۱۸۹c-۱) ۶۱
- ۵-۱-۴ ۳-تیواکسو - پیریدو [۴،۲،۱] [c-۳،۲] تری آزین (۱۸۹d-۱) ۶۱
- ۵-۲ مشتقات تiazولو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین‌ها: ۶۴
- ۵-۲-۱ مشتقات تiazولو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین‌های حاصل از واکنش پیش‌ماده‌های آنها با دی‌کلرواتان شامل: ۶۴
- ۵-۲-۱-۱ (۲H)، (۳H)- تiazولو [c-۳،۲] [۴،۲،۱] بنزو تری آزین (۱۹۰) ۶۴
- ۵-۲-۱-۲ ۷،۶-دی متیل-(۲H)، (۳H)- تiazولو [c-۳،۲] [۴،۲،۱] بنزو تری آزین (۱۹۱) ۶۴
- ۵-۲-۱-۳ ۷-کلرو - (۲H)، (۳H)- تiazولو [c-۳،۲] [۴،۲،۱] بنزو تری آزین (۱۹۲) ۶۴
- ۵-۲-۲ ۷،۶،۳-تری متیل تiazولو [c-۳،۲] [۴،۲،۱] بنزو تری آزین (۱۹۳): ۶۷
- ۵-۲-۳ ۷،۶-دی متیل - ۳-کربو متوکسی متیلن - تiazولو [c-۳،۲] [۴،۲،۱] بنزو تری آزین-۲-آن (۱۹۴): ۶۷
- ۵-۳ مشتقات تiazینو - ۴،۲،۱-بنزو تری آزین‌ها و تiazینو - ۴،۲،۱-پیریدو تری آزین ۶۸

۵۳-۱ مشتقات تiazینو -۴,۲,۱- پیریدو تری آزین و تiazینو - ۴,۲,۱- بنزو تری آزین های حاصل از واکنش پیش ماده های مربوطه با ۳,۱- دی برومو پروپان شامل:.....	۶۸
۵-۳-۱-۱ (۲H), (۳H), (۴H) - تiazینو [c-۳,۲] [۴,۲,۱] بنزو تری آزین (۱۹۵).....	۶۸
۵-۳-۱-۲ ۸,۷- دی متیل - (۲H), (۳H), (۴H) - تiazینو [c-۳,۲] [۴,۲,۱] بنزو تری آزین (۱۹۶).....	۶۸
۵-۳-۱-۳ ۸- کلرو - (۲H), (۳H), (۴H) - تiazینو [c-۳,۲] [۴,۲,۱] بنزو تری آزین (۱۹۷).....	۶۸
۵-۳-۱-۴ (۲H), (۳H), (۴H) - تiazینو [c-۳,۲] پیریدو [e-۳,۲] [۴,۲,۱] تری آزین (۱۹۸).....	۶۸
۵-۳-۲ (۲H), (۴H) - تiazینو [c-۳,۲] [۴,۲,۱] بنزو تری آزین - ۳- آن (۱۹۹).....	۷۱
۵-۳-۳ (۲H), (۴H) - ۳- هیدروکسی- تiazینو [c-۳,۲] [۴,۲,۱] بنزو تری آزین (۲۰۰).....	۷۱
۵-۴ مشتقات S- آلایل و N- آلایل از ۴,۲,۱- بنزو تری آزین:.....	۷۲
۵-۴-۱ ۳- آلایل مرکابتو - ۴,۲,۱- بنزو تری آزین (۲۰۱).....	۷۲
۵-۴-۲a دی بنزو نیتریل پالادیم کلرید: [PdCl ₂ (PhCN) ₂].....	۷۲
۵-۴-۲ N-۴- آلایل - ۳- تیواکسو - ۴,۲,۱- بنزو تری آزین (۲۰۲).....	۷۳
۵-۴-۳ ۷,۶- دی متیل - ۳- آلایل مرکابتو - ۴,۲,۱- بنزو تری آزین (۲۰۳).....	۷۳
پیشنهادات.....	۷۵

فصل ششم: بخش ضمیمه

دستگاهها.....	۷۷
طیفهای ¹³ C.NMR, UV, vis, Mass, FT-IR, ¹ H.NMR.....	۷۸
مراجع.....	۱۴۹
چکیده (انگلیسی).....	۱۵۴

نام خانوادگی دانشجو: ابروایی

نام علمت

عنوان پایان نامه:

سنتز مشتقات جدیدی از تiazolobenzotriazine آزين ها، تiazinobenzotriazine آزين ها، تiazinobenzotriazine آزين ها، تiazinobenzotriazine آزين ها

استاد راهنما: آقای دکتر مجید هروی - آقای دکتر محمد رحیمی زاده - استاد مشاور: -

دانشگاه: علوم رشته: شیمی گرایش: آلی

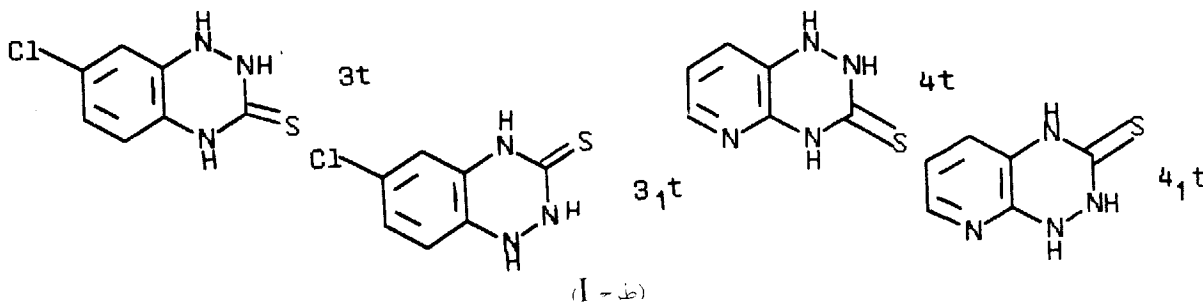
تاریخ دفاع: ۷۷/۱۲/۱۷ تعداد صفحات: ۱۵۴

کلید واژه ها: (واژه هایی که بیانگر موضوع های پایان نامه است)

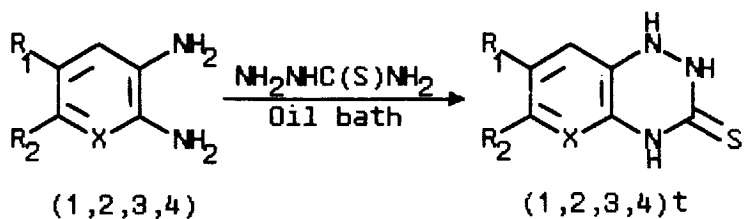
تiazolobenzotriazine آزين، تiazinobenzotriazine آزين، تiazinobenzotriazine آزين، تiazinobenzotriazine آزين، حلقه های استخلافی؛ حلقه های پیریدو تری آزين، S-آلیل بنزو تری آزين، N-آلیل بنزو تری آزين؛ جایگزینی نوکلوئیلی.

چکیده (محدودترین سطر - لطفاً چاپ شود)

از واکنش مشتقات ارتوفنیلین دی آمین و یا ۲،۲-دی آمینو پیریدین با تیوسمی کاربازید، مشتقاتی از بنزو تری آزين ها و پیریدو تری آزين ها (طرح II) ایجاد می شوند که در موارد ۳ و ۴ به علت عدم تقارن ماده اولیه، احتمال ایجاد حلقه تری آزين به دو شکل 3t یا 3₁t یا 4t یا 4₁t وجود دارد (طرح I). به علت عدم دسترسی دستگاهی به روش X-ray نوع حلقه تعیین نشده، در حال حاضر ما فقط (به طور فرضی با توجه به احتمال ایجاد محصولات یاد شده دیگر به جای این محصولات)، فرم های 3t و 4t را در نظر می گیریم. سپس از واکنش تری آزين حاصله با گروه های استخلافی متفاوت، با معرف های a, b, c, d, e نامبرده در طرح II، محصولات سه حلقه ای و از واکنش تری آزين های مربوطه (پیش ماده ها) با معرف g، محصول S-آلیل به دست می آید. در ترکیبات سه حلقه ای ایجاد شده از بنزو تری آزين، حلقه در جهت N(4) بسته می شود (۱) ولی در مورد محصولات حاصل از واکنش های ترکیب شماره 4t این امر الزاماً صادق نیست. ترکیب 1g در حضور کاتالیزور نمک پالادیم (II) طی انجام نوآرایی سیگماتروپی (۲) محصول 1h را بدست می دهد.

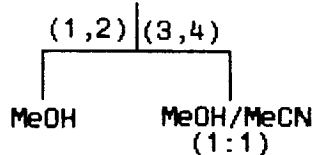


II

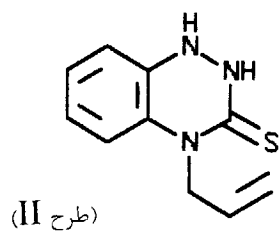
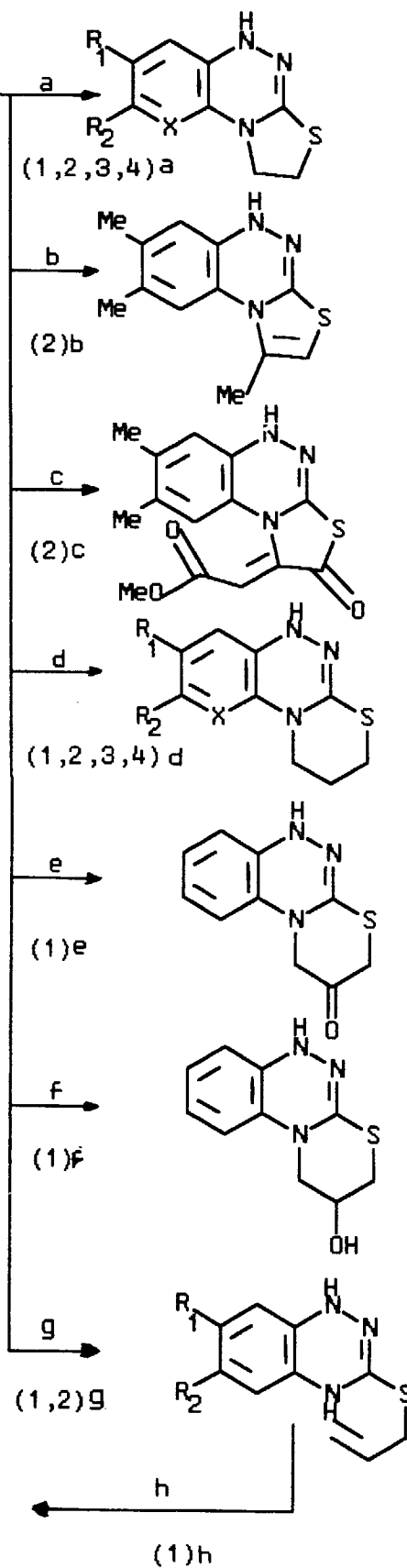


- 1) $R_1=R_2=H$; $X=C$
- 2) $R_1=R_2=Me$; $X=C$
- 3) $R_1=Cl$; $R_2=H$; $X=C$
- 4) $R_1=R_2=H$; $X=N$

- a) Dichloro ethan, NaOMe/MeOH
- b) Propargyl bromide, NaOMe/MeOH
- c) Dimethyl acetylen dicarboxylate, MeOH
- d) 1,3- dibromo propan, NEt_3 /Solvent



- e) 1,3- dichloro acetone, NEt_3 /MeOH
- f) Epichloro hydrine, NEt_3 /MeOH
- g) Allyl bromide, $\text{KOH}/(\text{MeOH}/\text{MeCN}, 1:1)$
- h) $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2/(\text{MeOH}/\text{MeCN}, 1:1)$



مقدمه

۴،۲،۱- تری آزین‌ها و برخی از مشتقات آنها کاربردهایی در صنایع دارویی و شیمیائی دارند. در تحقیق حاضر از واکنش مشتقاتی از پیریدو تری آزین و بنزو تری آزین‌ها با واکنشگرهای مختلف (ذکر شده در چکیده) مشتقات سه حلقه‌ای جدیدی از تiazولو - ۴،۲،۱- بنزو تری آزین‌ها و یا تiazینو - ۴،۲،۱- بنزو تری آزین‌ها و یک نوع تiazینو - ۴،۲،۱- پیریدو تری آزین تهیه شده‌اند. در مواردی که مشتق ارتوفنیلین دی آمین اولیه متقارن نباشد، واکنش می‌تواند منجر به تشکیل دو مشتق تری آزین متفاوت گردد. همچنین برای تشکیل حلقه سوم همیشه دو احتمال وجود دارد. با توجه به اینکه در این واکنشها غالباً یک محصول به عنوان ماده اصلی مشاهده گردیده، مطالعه جهت‌یابی این واکنش‌ها جالب توجه می‌باشد.

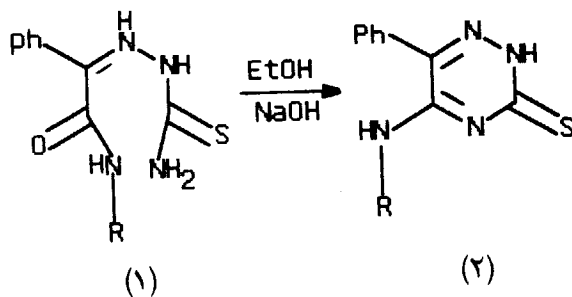
فصل اول

۴.۲.۱- تری آژین‌ها

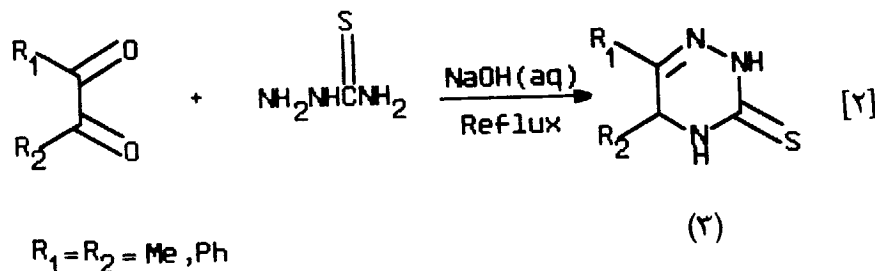
۱- تهیه ۱،۲،۴-تری آزینها

یکی از روشهای سنتز ۱،۲،۴-تری آزینها، استفاده از تیوسمی کاربازید یا مشتقات آن است که با واکنشگرهای مختلف تحت واکنش قرار گرفته، منجر به تشکیل ۱،۲،۴-تری آزینهای مربوطه می شوند.

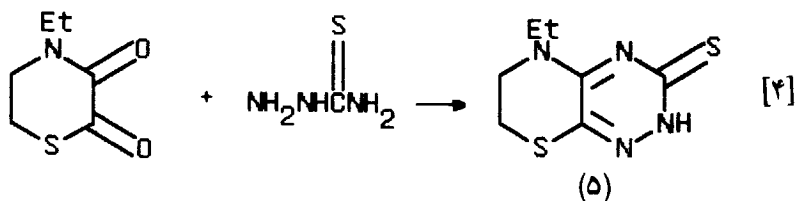
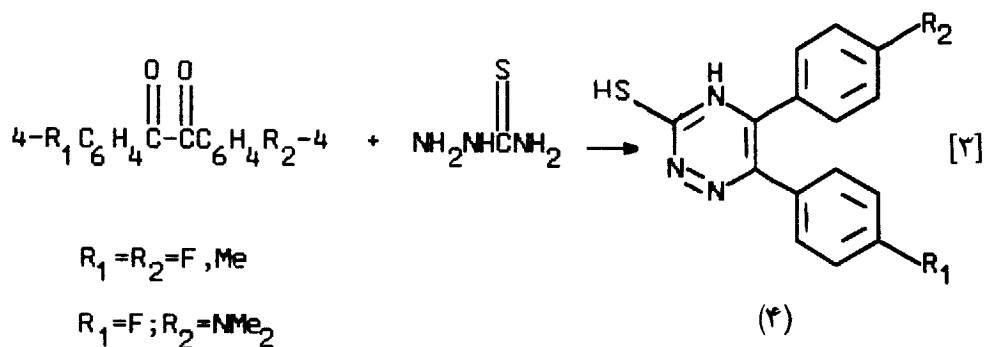
تراکم تیوسمی کاربازید و $RNHC(O)C(O)Ph$ در حضور اتانول و اسید استیک، حد واسط تیوسمی کاربازون (۱) را تشکیل می دهد که در حضور سود الکی به ۱،۲،۴-تری آزین مربوطه (۲) تبدیل می شود [۱].



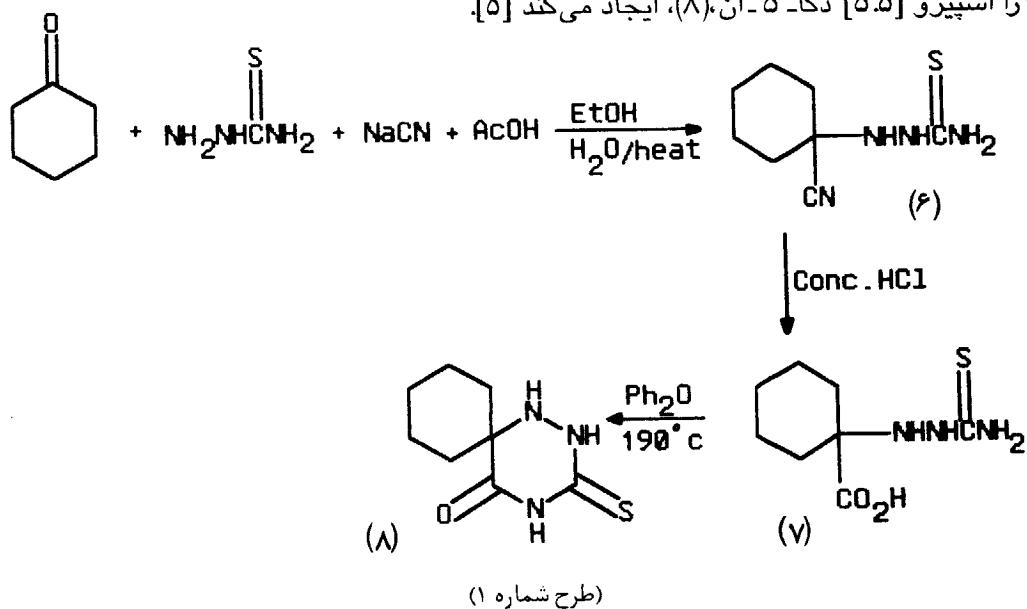
واکنش تیوسمی کاربازید با مشتقات α -دی آنها نیز ۱،۲،۴-تری آزینها (۳) را ایجاد می کند. تعدادی از این نوع واکنشها به شرح زیر می باشند:



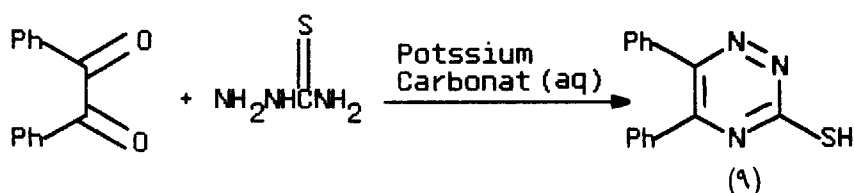
در واکنش زیر، گذشته از تیوسمی کاربازید، از مشتق تیومتیله آن نیز می‌توان استفاده کرد [۲].



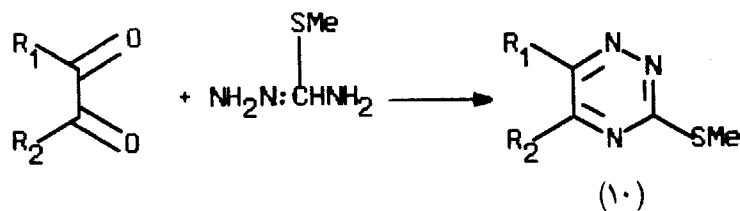
واکنش تیوسمی کاربازید با سیکلوهگزانون و سدیم سیانید در محیط اسیدی و شرایط رفلو (طرح شماره ۱)، ترکیب ۴،۲،۱-تری‌آزینی را با ساختار جالب اسپيرو، تحت عنوان ۳-تیواکسو-۴،۲،۱-تری‌آزا اسپيرو [۵.۵] دکا-۵-ان، (۸)، ایجاد می‌کند [۵].



واکنش تیوسمی کاربازید با بنزیل در محیط قلیایی پتاسیم کربنات آبی، ترکیب ۶-۵-دی فنیل-۴،۲،۱-تری آزین-۳-تیول (۹) را تشکیل می‌دهد [۶].



برای سنتز مشتقاتی از ۴،۲،۱-تری آزین‌ها که دارای گروه متیل تیو می‌باشند (۱۰)، می‌توان از متیل مرکاپتوتیوسمی کاربازید استفاده کرد [۷].



۴-آریل تیوسمی کاربازید در اسید کلریدریک و α-کتواسید (مطلوب آبی)، در مدت چند دقیقه تری آزین مربوطه (۱۱) را به شکل رسوب ایجاد می‌کند [۸].

