

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

The image shows the Basmala (Bismillah) in a highly stylized, bold black calligraphic font. The text is arranged in a roughly circular or semi-circular pattern. Five long, vertical arrows point upwards from the top of the letters, indicating the direction of the main strokes. Small numbers (1, 2, 3) and arrows are placed around the letters to indicate the specific sequence and direction of the pen strokes used to form each character. The calligraphy is dense and intricate, with thick black lines on a white background.

۱۰۷۷۹

دانشکده علوم پایه

۸۷۱۱۱۰۱۶۴۴
۸۷/۱۰/۲۱

گروه شیمی

گرایش معدنی

واکنش برخی کمپلکس‌های فلزی با ترکیبات تیوآمید و بررسی فوتوشیمیایی آنها

از:

متین جانی لاسکی

استاد راهنما:

دکتر عبدالله فلاح شجاعی

استادان مشاور:

دکتر خلیل طباطبائی

دکتر آسیه یحیی زاده



تیرماه ۸۷

۱۰۷۷۹۰

تقدیم به

پدر و مادر عزیز و فداکار

و

خواهران و برادران مهربانم

تقدیر و تشکر

ستایش خدای را که پیش از او اولی نبوده است و آخر است که پس از وی آخری نخواهد بود. خدایی که چشم بینندگان از دیدارش فرو مانده و اندیشه‌ی وصف کنندگان از توصیفش عاجز شده است. آفریدگان را به قدرتش آفرید و آنان را بدان گونه که می‌خواست هستی بخشید. آنگاه همه را در راه اراده‌اش روان ساخت و در مسیر محبت و محبویتش برانگیخت. و ستایش و سپاس خدای را به شکرانه‌ی شناخت و معرفتی که در مورد ذات اعلی و اقدسش به ما عطا و اعلام فرمود و آیین شکرگزاری‌اش که به ما الهام نمود تا نخست سپاسگزار او باشیم و سپس بنده‌ی او که در حق ما نیکی بجای می‌آورد.

از پدر و مادر عزیزم که در تمام مراحل زندگی مشوق، حامی و همراه من بوده‌اند و به ویژه در طول این دوره‌ی تحصیلی، صبورانه مرا حمایت و پشتیبانی کردند، متشکر و سپاسگزارم.

از استاد راهنمای صبور و گرامی، آقای دکتر فلاح شجاعی به دلیل راهنمایی‌های ارزشمندشان در طول انجام این پروژه، قدر دانی و تشکر می‌کنم.

از استادان مشاور، جناب آقای دکتر طباطبائی‌ان به دلیل مساعدت‌هایشان در طول این دوره و سرکار خانم دکتر یحیی زاده سپاسگزاری می‌کنم.

از داوران محترم، جناب آقای دکتر یزدان بخش و جناب آقای دکتر محمودی که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند، کمال تشکر را دارم.

از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، جناب آقای دکتر قلمی تشکر و سپاسگزاری می‌نمایم.

از کارشناسان محترم آزمایشگاه، سرکار خانم قدس خواه دریایی برای همه‌ی راهنمایی‌ها و همکاری‌های بی‌دریغشان، سرکار خانم پورکریم، سرکار خانم هادیان، سرکار خانم لطیفی ممنون و سپاسگزارم.

از خواهران و برادران عزیزم برای کمک‌ها و حمایت‌هایشان در طول این دوره، متشکرم.

از سرکار خانم الهه کشاورز دانشجوی دکترای شیمی معدنی، به دلیل راهنمایی‌ها و کمک‌های بی‌دریغ و خالصانه شان قدردانی می‌نمایم.

از سرکار خانم ربابه شاهی کارشناس ارشد سیستماتیک گیاهی خواهر و همراه همیشگی و مهربانم، متشکرم. از همکلاسی‌های خوریم خانمها صغری بائی، شیما خیراندیش، فاطمه فیاض، مریم قرآنی‌نیا و نسیم شهد کار و دوستان و همکارانم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، خانمها مریم قماش پسند، سعیده تقی‌زاده، محبوبه دلاور، فرخنده میرصفا، مریم مسعودی‌فرد، حورا حدادی، سارا غلامی، هایدا احمدی‌زاده و آقایان خورشیدی، امیر رحمت، افتخاری، داداشی متشکر و سپاسگزارم.

در پایان برای تمام کسانی که در این راه مرا یاری کردند، از درگاه خداوند متعال سلامت و موفقیت مسئلت می‌نمایم.

صفحه	عنوان
د.....	چکیده فارسی.....
ذ.....	چکیده انگلیسی.....
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۲.....	مقدمه.....
۳.....	۱-۱- بررسی واکنش های تیو آمیدها با ترکیبات فلزی.....
۴.....	۱-۱-۱- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات طلا.....
۵.....	۱-۱-۲- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات منگنز.....
۷.....	۱-۱-۳- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات کروم.....
۷.....	۱-۱-۴- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات بیسموت.....
۸.....	۱-۱-۵- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات قلع.....
۸.....	۱-۱-۶- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات لیتیم.....
۱۰.....	۱-۱-۷- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات پالادیم.....
۱۱.....	۱-۱-۸- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات سریم.....
۱۲.....	۱-۱-۹- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات جیوه.....
۱۷.....	۱-۱-۱۰- واکنش تیو آمیدها با پلاتین.....
۱۸.....	۱-۱-۱۱- واکنش عوامل تیو آمیدی با فلزات روی و کبالت.....
۱۹.....	۱-۱-۱۲- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات آهن.....
۲۰.....	۱-۱-۱۳- واکنش تیو آمیدها با ترکیبات مس.....
	فصل دوم: کارهای تجربی
۲۷.....	۲- کارهای تجربی.....
۲۷.....	۲-۱- تکنیک های عمومی.....
۲۸.....	۲-۲- روش عمومی سنتز بنزو تیازولها از تیو آمیدهای مذکور.....
۲۸.....	۲-۳- بررسی شرایط انجام واکنش تیوینتر آمیدها با کمپلکس $K_3[Fe(CN)_6]$

۲۸.....	۱-۳-۲- بررسی اثر سود.....
۲۹.....	۲-۳-۲- بررسی اثر حلال.....
۲۹.....	۳-۳-۲- بررسی اثر دما.....
۲۹.....	۴-۲- سنتز ۲-(۴'-نیتروفنیل) بنزوتیازول.....
۳۰.....	۵-۲- سنتز ۲-(۴'-نیتروفنیل)-۴-متوکسی بنزوتیازول.....
۳۱.....	۶-۲- سنتز ۲-(۴'-متیل فنیل) بنزوتیازول.....
۳۱.....	۷-۲- سنتز ۲-(۴'-نیتروفنیل)-۴-کلرو بنزوتیازول.....
۳۲.....	۸-۲- تهیه‌ی کمپلکس پتاسیم بیس اگزالاتو کوپرات (II) دوآبه.....
۳۲.....	۹-۲- روش عمومی واکنش تیوآمیدهای مذکور با کمپلکس $K_2[Cu(C_2O_4)_2].2H_2O$
۳۲.....	۱۰-۲- بررسی شرایط انجام واکنش تیوینزآمیدها با کمپلکس $K_2[Cu(C_2O_4)_2].2H_2O$
۳۲.....	۱-۱۰-۲- بررسی اثر سود.....
۳۳.....	۲-۱۰-۲- بررسی اثر دما.....
۳۳.....	۱۱-۲- سنتز کمپلکس $[Cu(Npntb)(OH)]_2$
۳۴.....	۱۲-۲- سنتز کمپلکس $Cu(Nmtpntb)(OH)_2$
۳۴.....	۱۳-۲- سنتز کمپلکس $[Cu(Ncpntb)(OH)]_2$
۳۵.....	۱۴-۲- شناسایی یون مس (II) در کمپلکس‌های سنتز شده.....
۳۵.....	۱۵-۲- واکنش عمومی تیوآمیدها با کمپلکس $K_3[Fe(CN)_6]$ در شرایط فوتوشیمیایی.....
۳۶.....	۱۶-۲- واکنش عمومی تیوآمیدها با کمپلکس $K_2[Cu(C_2O_4)_2].2H_2O$ در شرایط فوتوشیمیایی.....
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	
۳۸.....	۱-۳- هدف تحقیق.....
۳۸.....	۲-۳- نتایج بررسی شرایط انجام واکنش تیوینزآمیدها با کمپلکس $K_3[Fe(CN)_6]$
۳۹.....	۱-۲-۳- نتایج بررسی اثر سود.....
۳۹.....	۲-۲-۳- نتایج بررسی اثر حلال در واکنش تیوینزآمیدها با $K_3[Fe(CN)_6]$
۳۹.....	۳-۲-۳- نتایج بررسی اثر دما در واکنش تیوینزآمیدها با $K_3[Fe(CN)_6]$

- ۳-۳-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ۴۰
- ۳-۴-۲-۴' (۴-نیترو فیل) -۴-متوکسی بنزوتیازول ۴۱
- ۳-۵-۲-۴' (۴-متیل فیل) بنزوتیازول ۴۲
- ۳-۶-۲-۴' (۴-نیترو فیل) -۴-کلرو بنزوتیازول ۴۳
- ۳-۷-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۵
- ۳-۸-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۷
- ۳-۹-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۷
- ۳-۹-۱-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۸
- ۳-۹-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۸
- ۳-۱۰-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۸
- ۳-۱۱-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۴۹
- ۳-۱۲-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۰
- ۳-۱۳-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۲
- ۳-۱۴-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۳
- ۳-۱۵-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۳
- ۳-۱۶-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۴
- ۳-۱۷-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۴
- ۳-۱۸-۲-۴' (۴-نیترو فیل) بنزوتیازول ها از طریق روش مذکور ۵۴
- مراجع ۸۲

- شکل (۱-۱) ساختار معرف لوسون..... ۲
- شکل (۲-۱) مراکز فعال تیوآمیدها..... ۳
- شکل (۳-۱) ساختار کمپلکس‌های طلا با لیگاند $\text{CH}_3\text{HNCSCSOH}$ ۵
- شکل (۴-۱) ساختار کمپلکس حاصل از واکنش ۱ و ۸-فنانترولین دی ایل بیس (مرکورو تری فلونورو استات) با دی متیل کارتون تیوآمید..... ۱۳
- شکل (۵-۱) ساختار کمپلکس بیس (N-فنیل-۴-نیترو تیوبنز آمیداتو) جیوه (II) به دست آمده از پراش پرتو ایکس..... ۱۴
- شکل (۶-۱) کمپلکس‌های جیوه با تیوآمید‌های نوع اول و دوم..... ۱۵
- شکل (۷-۱) ترکیبات آمیدین..... ۱۶
- شکل (۸-۱) کمپلکس بیس (α -تیویکولین آنیلیداتو) مس (II)..... ۲۰
- شکل (۹-۱) کمپلکس‌های حدواسط یون مس با تیوآمید..... ۲۱
- شکل (۱۰-۱) ساختار کمپلکس $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\mu_2\text{-S-Httsc})_2(\text{PPh}_3)_2].2\text{CH}_3\text{CN}$ به دست آمده از پراش پرتو ایکس..... ۲۲
- شکل (۱۱-۱) ساختار کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{itsc})(\text{Ph}_3\text{P})_2].2\text{CH}_3\text{CN}$ به دست آمده از پراش پرتو ایکس..... ۲۳
- شکل (۱۲-۱) ساختار ۲۲ کمپلکس $[\{\text{Cu}(\text{S-dbpt})\}_2(\mu\text{-Cl})_2][\{\text{CuCl}_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ۲۴
- شکل (۱۳-۱) هسته‌ی مرکزی کمپلکس $[\{\text{Cu}(\text{S-dbpt})\}_2(\mu\text{-Cl})_2][\{\text{CuCl}_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ۲۴
- شکل (۱-۲) دستگاه فوتوشیمی..... ۲۸
- شکل (۱-۳) ساختار ۲- (۴'-نیترو فنیل) بنزوتیازول..... ۴۰
- شکل (۲-۳) ساختار ۲- (۴'-نیترو فنیل)-۴-متوکسی بنزوتیازول..... ۴۱
- شکل (۳-۳) ساختار ۲- (۴'-متیل فنیل) بنزوتیازول..... ۴۲
- شکل (۴-۳) ساختار ۲- (۴'-نیترو فنیل)-۴-کلرو بنزوتیازول..... ۴۳
- شکل (۵-۳) ساختار محصول فرعی..... ۴۴
- شکل (۶-۳) ساختار کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Npntb})(\text{OH})]_2$ ۴۹
- شکل (۷-۳) ساختار کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Nmtptb})(\text{OH})]_2$ ۵۰
- شکل (۸-۳) ساختار کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Ncpntb})(\text{OH})]_2$ ۵۱
- شکل (۱-۴) طیف IR ۲- (۴'-نیترو فنیل) بنزوتیازول..... ۵۶

- شکل (۲-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴-نیترو فنیل) بنزوتیازول ۵۷
- شکل (۳-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-نیترو فنیل) بنزوتیازول ۵۸
- شکل (۴-۴) طیف IR ۲-(۴-نیترو فنیل)-۴-متوکسی بنزوتیازول ۵۹
- شکل (۵-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-نیترو فنیل)-۴-متوکسی بنزوتیازول ۶۰
- شکل (۶-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-نیترو فنیل)-۴-متوکسی بنزوتیازول ۶۱
- شکل (۷-۴) طیف IR ۲-(۴-متیل فنیل) بنزوتیازول ۶۲
- شکل (۸-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-متیل فنیل) بنزوتیازول ۶۳
- شکل (۹-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-متیل فنیل) بنزوتیازول ۶۴
- شکل (۱۰-۴) طیف IR ۲-(۴'-نیترو فنیل)-۴-کلرو بنزوتیازول ۶۵
- شکل (۱۱-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-نیترو فنیل)-۴-کلرو بنزوتیازول ۶۶
- شکل (۱۲-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ ۲-(۴'-نیترو فنیل)-۴-کلرو بنزوتیازول ۶۷
- شکل (۱۳-۴) طیف IR محصول فرعی ۶۸
- شکل (۱۴-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ محصول فرعی ۶۹
- شکل (۱۵-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ محصول فرعی ۷۰
- شکل (۱۶-۴) طیف IR کمپلکس پتاسیم بیس اگزالاتو کوپرات (II) دو آبه ۷۱
- شکل (۱۷-۴) طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Npntb})(\text{OH})]_2$ ۷۲
- شکل (۱۸-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Npntb})(\text{OH})]_2$ ۷۳
- شکل (۱۹-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Npntb})(\text{OH})]_2$ ۷۴
- شکل (۲۰-۴) طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Nmtptb})(\text{OH})]_2$ ۷۵
- شکل (۲۱-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Nmtptb})(\text{OH})]_2$ ۷۶
- شکل (۲۲-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Nmtptb})(\text{OH})]_2$ ۷۷
- شکل (۲۳-۴) طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Ncpntb})(\text{OH})]_2$ ۷۸
- شکل (۲۴-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Ncpntb})(\text{OH})]_2$ ۷۹
- شکل (۲۵-۴) طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Ncpntb})(\text{OH})]_2$ ۸۰

جدول (۱-۳) نتایج واکنش تیویتر آمیدها با کمپلکس $K_3[Fe(CN)_6]$ ۴۷

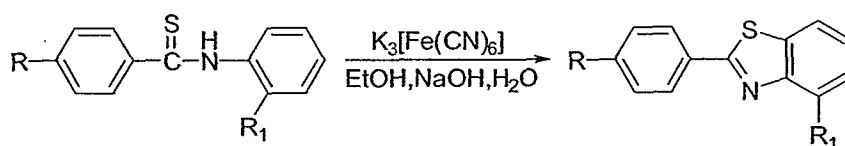
جدول (۲-۳) نتایج واکنش تیویتر آمیدها با کمپلکس $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ۵۲

واکنش برخی کمپلکس‌های فلزی با ترکیبات تیوآمید و بررسی فوتوشیمیایی آنها

متین جانی لاسکی

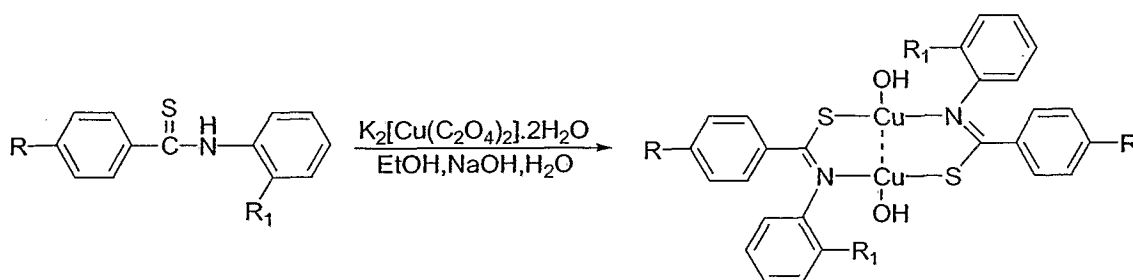
تیوآمیدها دسته‌ی مهمی از ترکیبات آلی هستند. واکنش آنها با ترکیبات فلزی منجر به محصولات آلی و معدنی می‌شود. در این تحقیق، واکنش برخی از تیوآمیدهای جدید با کمپلکس $K_3[Fe(CN)_6]$ (پتاسیم فری سیانید) تحت شرایط گرمایی و فوتوشیمیایی شرح داده می‌شود.

در نتیجه‌ی انجام این واکنش مشتقاتی از بنزوتیازول تحت شرایط رفلاکس و با بازده خوبی سنتز شدند. (%۳۱-۶۵)



	1	2	3	4
R	NO ₂	NO ₂	NO ₂	CH ₃
R ₁	H	OCH ₃	Cl	H

در آزمایشی دیگر، واکنش این تیوآمیدها با کمپلکس $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (پتاسیم بیس اگزالاتو کوپرات (II)) در دو آب (شرح داده می‌شود. در نتیجه‌ی این برهمکنش، کمپلکس‌هایی از Cu(II) با تیوآمیدهای مذکور به عنوان لیگاند سنتز شدند.



	1	2	3
R	NO ₂	NO ₂	NO ₂
R ₁	H	OCH ₃	Cl

کلید واژه: تیوآمید، پتاسیم فری سیانید، پتاسیم بیس اگزالاتو کوپرات (II) دو آب

Abstract

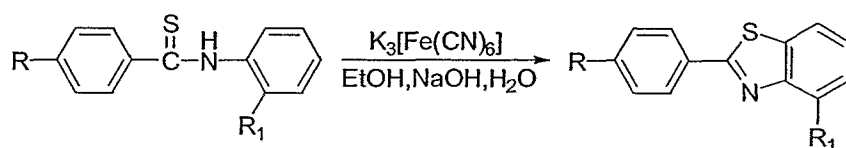
Reactions of some metal complexes with thioamide compounds and investigation on photochemistry of these reactions

Matin Jani Lasaky

Thioamides are important group of organic compounds. Reactions of them with metal compounds results both organic and inorganic products.

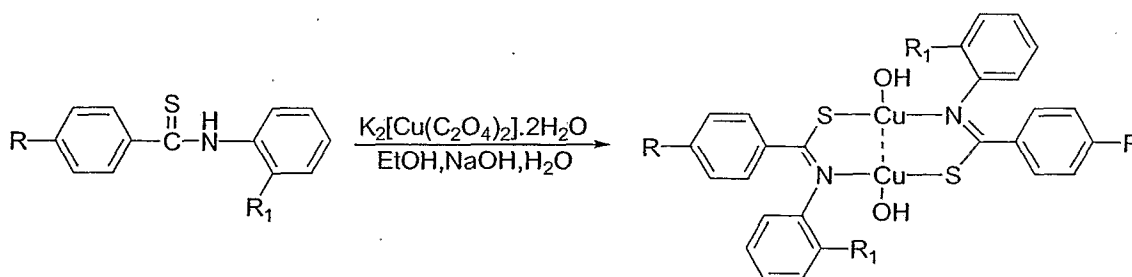
In this research, the reactions of some new thioamides with $K_3[Fe(CN)_6]$ (potassium ferricyanide) under thermal and photochemical conditions are described.

The derivatives of benzothiazoles were obtained from the reactions in good yields, under reflux condition. (31-65)%



	1	2	3	4
R	NO ₂	NO ₂	NO ₂	CH ₃
R ₁	H	OCH ₃	Cl	H

In other attempt, the reactions of these thioamides with $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (potassium bis oxalato cuperate (II) dihydrate) were considered. As a result of these reactions complexes of Cu (II) and mentioned thioamides as ligands, were synthesized. (33-71)%



	1	2	3
R	NO ₂	NO ₂	NO ₂
R ₁	H	OCH ₃	Cl

Keywords: Thioamide, potassium ferricyanide, potassium bis oxalato cuperate (II) dihydrate

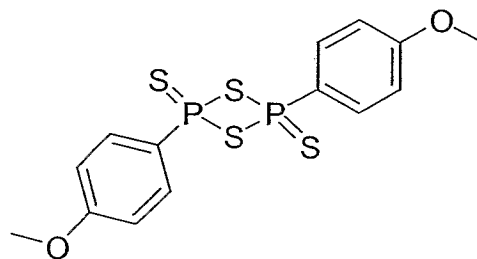
مقدمه و تئوری

مقدمه

بیش از صد سال از سنتز و تشخیص ساختار اولین تیوآمیدها می‌گذرد. تیوآمیدها همولوگ‌های سولفوردار آمیدها می‌باشند. در مقایسه با دیگر انواع ترکیبات تیوکرپونیل دار، تیوآمیدها عموماً بسیار پایدارترند.

ترکیبات تیوآمیدی کاربردهای گسترده‌ای دارند. به عنوان مثال در صنایع داروسازی از تیوبنزآمید به عنوان ترکیب ضد باکتری و سیستم ایمنی موجودات ذره بینی، ضد سرفه، ضد تورم عصبی و ضد قارچ استفاده می‌شود [۱]. همچنین این ترکیبات در صنایع شیمیایی (به عنوان عوامل شناور سازی و ولکانیزاسیون روغن‌های چرب و گریس‌ها [۲]) و در صنایع کشاورزی (از ۶۲-دی کلرو تیوبنزآمید به عنوان علف کش [۳]، ۳و۴و۵-تری کلرو تیوبنزآمید به عنوان ضد حشرات و علف کش [۴]) به کار می‌روند.

تیوآمیدها اغلب از واکنش آمیدها با ترکیبات فسفر گوگردداری چون فسفر پنتا سولفید و یا معرف لوسون^۱ در شرایط آزمایشگاهی مختلف تهیه می‌شوند [۵].



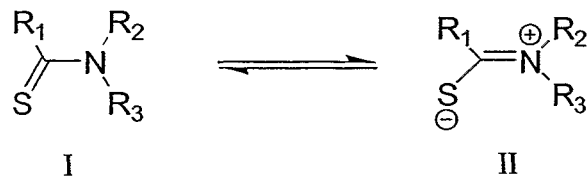
شکل (۱-۱) ساختار معرف لوسون

معرف لوسون دارای یک حلقه‌ی چهار عضوی است که که یک در میان حاوی اتم‌های گوگرد و فسفر است. در اثر حرارت حلقه‌ی چهار عضوی حاوی اتم‌های گوگرد و فسفر باز می‌شود و دو بخش فعال دی تیو فسفین ($R-PS_2$) ایجاد می‌شود. این حدواسط فعال گروه کرپونیل را به تیوکرپونیل تبدیل می‌کند.

تیوآمیدها عموماً به صورت ساختار I نشان داده می‌شوند. با این وجود آنالیز طیف سنجی X-ray نشان داده‌است که اتم‌های اصلی این ترکیبات در حالت کریستالی دارای ساختار صفحه‌ای مشابه پیوند اولفین‌های نرمال می‌باشد. با توجه به اینکه انرژی فعالیت و انرژی آزاد چرخشی اطراف پیوند تیوآمید (C(S)-N) بیش از مقدار انرژی چرخشی آمید (C(O)-N) مربوطه است،

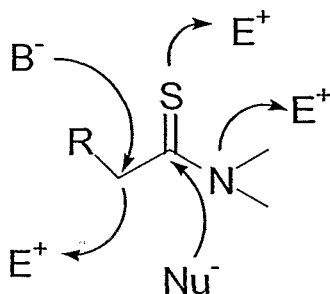
^۱ Lawesson

می‌توان گفت که قطبیت تیوآمیدها بیشتر از آمیدهاست. در حقیقت تیوآمیدهای نوع اول و دوم می‌توانند دستخوش تغییرات توتومری شده و به تیول-ایمید تبدیل شوند [۶].



شماي (۱-۱) رزونانس در تیوآمیدها

خواص شیمیایی و فیزیکی تیوآمیدها به وسیله دو مرکز فعال آنها تعیین می‌شود. یکی از این مراکز اتم نیتروژن با جفت الکترون غیریونندی و دیگری گروه تیوکرانیل است. الکترون‌های π بین این دو مرکز به صورت غیر مستقر می‌باشند، در نتیجه دو مرکز نوکلئوفیل در این ترکیبات وجود دارد که می‌توانند با الکتروفیل‌ها واکنش دهند [۷].



شکل (۲-۱) مراکز فعال تیوآمیدها

۱-۱- بررسی واکنش‌های تیوآمیدها با ترکیبات فلزی

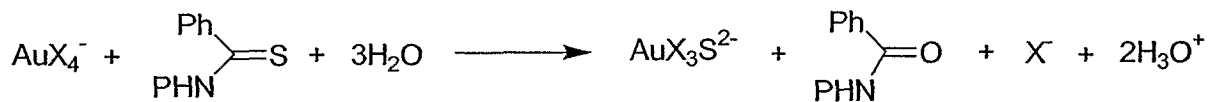
از مهمترین واکنش‌های تیوآمیدها واکنش آنها با فلزات است. برخی از فلزات با تیوآمیدها واکنش می‌دهند و تولید آمید و سولفید فلزی نامحلول می‌کنند. همچنین برخی از تیوآمیدها با فلزات تولید کمپلکس می‌نمایند، در قدیم از چنین کمپلکس‌هایی برای تعیین و شناسایی اولیه یون‌های فلزی استفاده می‌کردند. به عنوان مثال واکنش نقره (I) با تیوینترآمید و یا واکنش Sn(IV) ، Pt(II) ، As(III) ، Hg(II) ، Sb(III) با استامید را می‌توان نام برد [۸].

همچنین هیدرولیز تیوکرانیل‌ها به وسیله یون‌های فلزی تسریع می‌شود. یون فلز به عنوان یک الکتروفیل بر روی اتم گوگرد گروه تیوکرانیل تأثیر گذاشته و سبب تضعیف پیوند C=S می‌شود. اکسیداسیون گروه‌های تیوکرانیل به وسیله انواع مختلف واکنشگرهای اکسید کننده امکان پذیر است، یکی از مهمترین محصولات این نوع واکنش‌ها آمیدها هستند [۹].

در ادامه برخی از مهمترین واکنش‌های تیوآمیدها با فلزات را که منجر به تبدیل تیوآمیدها به آمیدها، نیتریلها، بتروتیازولها، کمپلکس‌ها و ترکیبات مشابه می‌شوند، بیان می‌نمائیم.

۱-۱-۱- واکنش تیوآمیدها با ترکیبات طلا

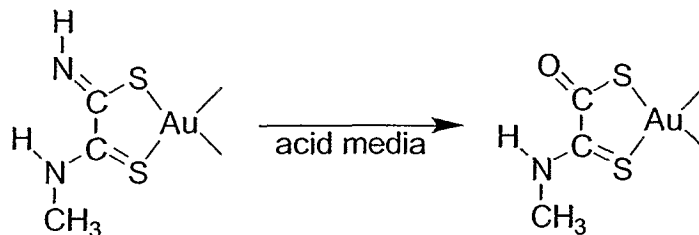
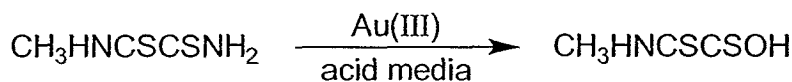
انواع مختلف ترکیبات هالوژن‌دار (Au(III)، تیوآمیدها را با بازده بالا به آمیدها هیدرولیز می‌کنند. از ویژگی این واکنش‌ها تشکیل تنها یک محصول آلی می‌باشد. سرعت واکنش به مقدار بار مثبت روی اتم طلا و به نوع لیگاند متصل به آن بستگی دارد.



شمای (۲-۱)

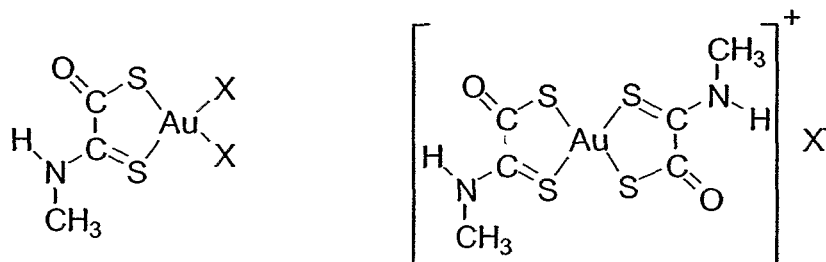
واکنش شامل تشکیل سریع و استوکیومتری یون طلا (III) تیوآمید است که به آهستگی به آمید مربوطه تجزیه می‌شود. با افزایش بار مثبت اتم طلا و نرم‌تر شدن لیگاند، سرعت فرآیند سولفور زدایی افزایش می‌یابد [۱۰].

از واکنش محلول HAuX_4 (در اینجا X کلر یا برم است) با $\text{CH}_3\text{HNCSCSNH}_2$ در محیط اسیدی ملایم بعد از چند روز کمپلکس‌هایی از Au(III) با لیگاند $\text{CH}_3\text{HNCSCSOH}$ (LH) و با فرمول AuL_2Cl ، AuL_2Br_2 ، AuL_2Cl تشکیل می‌شود.



شمای (۳-۱)

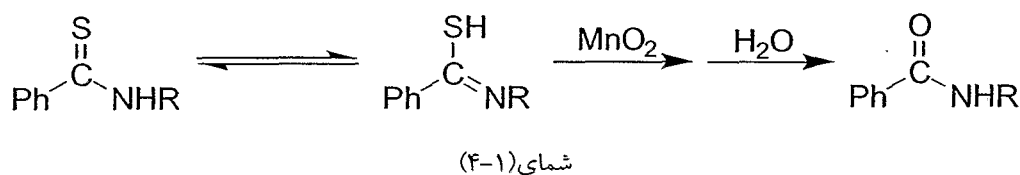
ساختار کمپلکس‌ها به کمک آنالیز عنصری و طیف ارتعاشی شناسایی شد. آنالیز طیف‌های ارتعاشی نشان داد که ساختار همه‌ی کمپلکس‌ها به صورت مسطح مربعی است. لیگاند به صورت یک لیگاند دو دندانه عمل می‌کند و از طریق اتم‌های گوگرد گروه‌های تیوآمید و مونو تیواسید به فلز مرکزی کوئوردینه می‌شود [۱۱].

شکل (۳-۱) ساختار کمپلکس‌های طلا با لیگاند $\text{CH}_3\text{HNCSCSOH}$

۱-۱-۲- واکنش تیوآمیدها با ترکیبات منگنز

از هم زدن مخلوط MnO_2 (اکسنده) و تیوآمید در دمای اتاق، ابتدا کربو دی ایمید و سپس آمید به دست می‌آید. مکانیسم

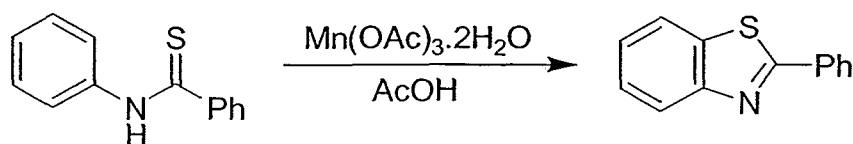
واکنش رادیکالی بوده و به توانایی MnO_2 در تشکیل رادیکال هیدروکسید مربوط می‌شود [۱۲].



منگنز (III) تری استات یک اکسنده‌ی تک الکترونی عالی است که به طور گسترده برای ایجاد رادیکالهای آزاد در

واکنشهای حلقه زایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این کمپلکس در سنتز بنزوتیازولها از تیوآمیدها هم استفاده شده‌است.

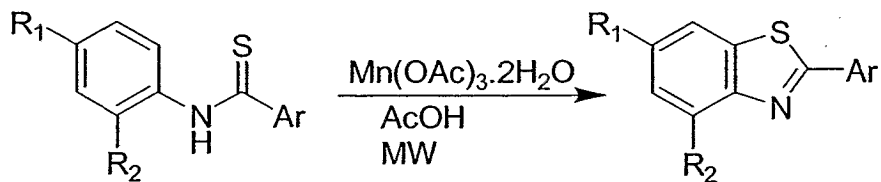
بنزوتیازولها ترکیباتی مهم با خواص ضد سرطانی هستند.



شماي (۵-۱)

با استفاده از تکنیک ماکروویو علاوه بر آنکه بازدهی این سری از واکنش‌ها بالا می‌رود، زمان انجام آنها نیز از چندین ساعت

به چند دقیقه کاهش می‌یابد.



$R_1 = \text{H, CH}_3, \text{CH}_3\text{O, Cl, Br}$ $R_2 = \text{H, Cl}$
 $\text{Ar} = \text{Ph, } p\text{-F-C}_6\text{H}_4, o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, p\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O-C}_6\text{H}_4, p\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{O-C}_6\text{H}_4$

شماي (۶-۱)

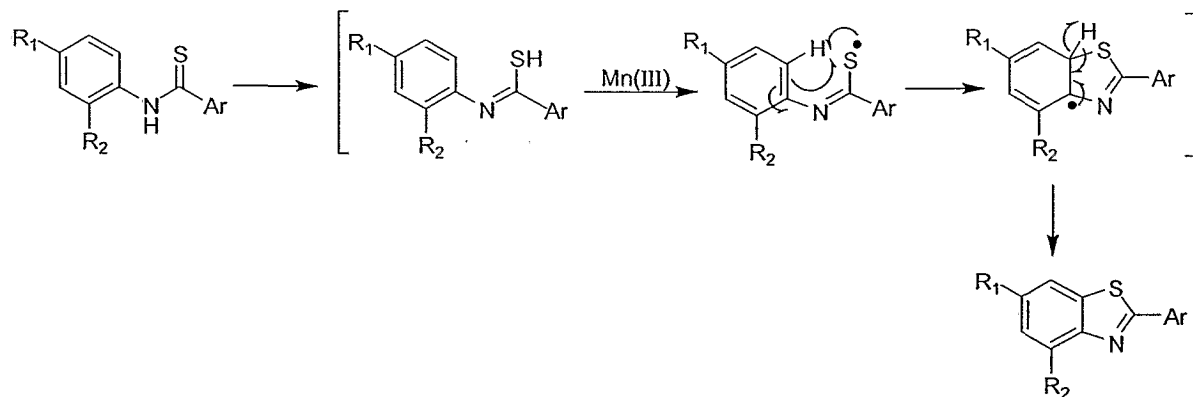
مکانیسمی که برای واکنش حلقه زایی تیوبنزاآمیدها به کمک منگنز (III) تری استات پیشنهاد شده است را می‌توان بدین

صورت توضیح داد:

آریل تیو فرماتیلید به شکل تیوایمیدول که توتومرش است نیز وجود دارد، تیوایمیدول با Mn(OAc)_3 واکنش داده

رادیکال تیئیل^۱ تولید می‌شود که همزمان با آن، منگنز (III) به منگنز (II) کاهش می‌شود. حلقوی شدن رادیکالی محصول و به

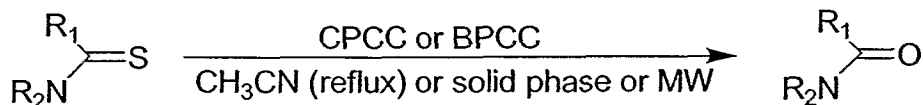
دنبال آن آروماتیکی شدن منجر به ایجاد ۲-آریل بنزوتیازول می‌شود [۱۳].



شماي (۷-۱)

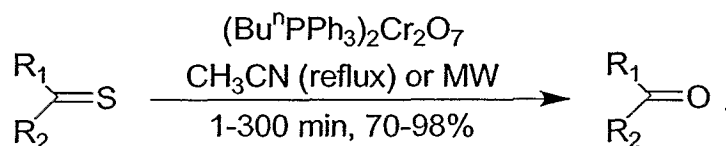
۱-۱-۳- واکنش تیوآمیدها با ترکیبات کروم

تیوآمیدها را می توان با استفاده از ۳-کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات یا ۲ و ۲'-بی پیریدینیوم کلرو کرومات در شرایط رفلاکس، حالت جامد و ماکروویو به آمیدهای مربوطه تبدیل نمود [۱۴].



شماي (۸-۱)

همچنین با استفاده از Ω -بوتیل تری فنیل فسفونیوم کرومات تحت شرایط رفلاکس و ماکروویو و در حضور حلال استونتریل این تبدیل صورت گرفته است [۱۵].

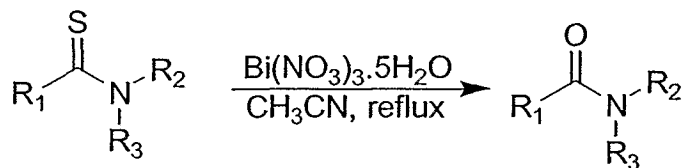


شماي (۹-۱)

گروه های R_1 و R_2 گروه های مختلف آلکیلی و آریلی هستند که در هر مورد یکی و یا هر دو حاوی اتم نیتروژنی هستند که به گروه تیو کربونیل متصل است.

۱-۱-۴- واکنش تیوآمیدها با ترکیبات بیسموت

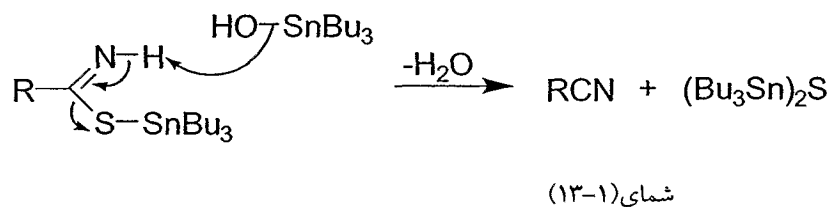
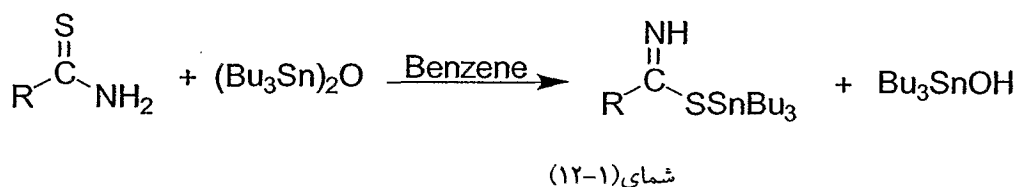
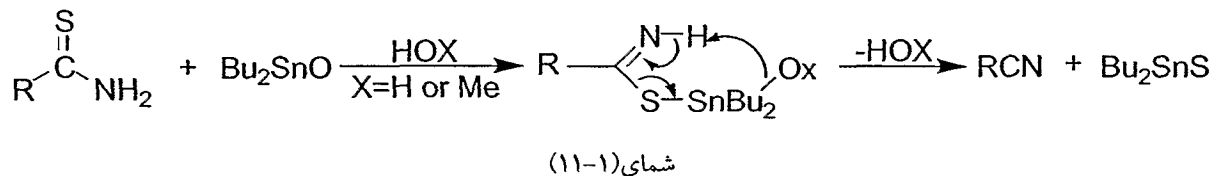
از رفلاکس محلول استونتریلی انواع مختلف تیوآمیدها و تیاورها با $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ آمیدهای مربوطه با بازده بالا ایجاد می شوند [۱۶].



شماي (۱۰-۱)

۱-۱-۵- واکنش تیوآمیدها با ترکیبات قلع

کلین^۱ در سال ۱۹۸۲ واکنش تبدیل تیوآمیدهای نوع اول به نیتریلها را با استفاده از بوتیل قلع اکسید بررسی کرد. بازده واکنش با تیوآمیدهای هتروسیکل بیشتر از تیوآمیدهاست. مکانیسم پیشنهادی در ادامه آورده شده است [۱۷]:



از واکنش SnCl_4 و SnBr_4 با تیواستامید، تیوینترآمید، N, N -دی متیل فرمامید و N, N -دی متیل تیواستامید در جو نیتروژن کمپلکس‌هایی با فرمول کلی SnCl_4L_2 و SnBr_4L_2 به وجود می‌آید. بر اساس اطلاعات IR و NMR مشخص شده است که لیگاندهای فوق از طریق نیتروژن‌ها به قلع متصل شده‌اند. همچنین اطلاعات TG و DTG این ترکیبات نشان می‌دهد که با افزایش دما کمپلکس‌ها تجزیه شده و لیگاند (L) و هالوژن را از دست می‌دهند [۱۸].

۱-۱-۶- واکنش تیوآمیدها با ترکیبات لیتیم

دی لیتیم‌دار کردن N -متیل تیوینترآمید با ۱۲ کی والان از $n\text{-BuLi}$ در حلال THF، ترکیبات لیتیم‌داری تولید می‌کند که از واکنش ترکیب لیتیم‌دار حاصل با الکتروفیل‌های خاصی (RX) مانند CH_3CHO ، DMF، $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ، $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ و $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ ترکیبات تیوآمید جدیدی به وجود می‌آید که در موقعیت اورتو حلقه‌ی تیوینترآمیدی آنها گروه‌های الکتروفیل قرار گرفته‌اند [۱۹].

^۱ Robert S. Klein