

کلیه حقوق مادی مرتبط بر نتایج مطالعات، ابتكارات و نوآوری‌ها
ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه شهر کرد است.



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

عنوان :

استفاده از کاتالیزورهای دو عاملی منگنز دی اکسید فعال / سیلیکا فسفریک
اسید و اوره-هیدروژن پراکسید / سیلیکا فسفریک اسید در سنتز یک
مرحله‌ای مشتقات بنزیمیدازول از الکل‌ها

استاد راهنما:

دکتر احمد رضا مومنی

استاد مشاور:

دکتر حشمت الله صمیمی

پژوهشگر:

ریحانه جهانیان

مهر ماه ۱۳۹۰

چکیده

بنزیمیدازول‌ها حد واسطه‌ای بسیار مهمی در ساخت مولکول‌های فعال بیولوژیکی و دارویی می‌باشند، بنابراین در شیمی آلی اهمیت زیادی دارند. عمدتاً دو روش برای سنتز بنزیمیدازول‌های دو استخلافی وجود دارد یکی از طریق تراکم اورتو-فنیلن دی‌آمین با کربوکسیلیک اسید یا مشتقات کربوکسیلیک اسید (نیتریل‌ها، ایمیدات‌ها یا اورتو استرها) می‌باشد که اغلب به شرایط شدید اسیدی و برخی موقعیت به دمای بالا یا تابش میکروویو احتیاج دارد. روش دوم از طریق تراکم اورتو-فنیلن دی‌آمین با آلدھیدها در شرایط اسیدی صورت می‌گیرد.

در این مطالعه سنتز بنزیمیدازول‌ها از ماده اولیه آلدھیدها و اسیدها یعنی الكلها و تهیه این ترکیبات به صورت یک مرحله‌ای با استفاده از کاتالیزورهای دواعمالی اسیدی-اکسید کننده و کارایی آنها در تهیه این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. این واکنش با استفاده از مشتقات بنزیل الكل در حضور کاتالیزورهای $\text{UHP/SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ و $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ در شرایط رفلaks انجام گردید. روش سنتزی ارایه شده روشی ساده با راندمان خوب و زمان‌های مناسب واکنش می‌باشد. هم چنین مقایسه نتایج نشان داد که واکنش در حضور کاتالیزور $\text{UHP/SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ در زمان بیشتری انجام می‌گیرد.

کلید واژه‌ها : بنزیمیدازول، بنزیل الكل، سیلیکا فسفریک اسید، اوره-هیدروژن پراکسید، منگنز دی اکسید.

فهرست عناوین

صفحه	عنوان
الف.....	چکیده.....
۱	فصل اول : مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده.....
۲	۱- هتروآروماتیک‌های ادگام شده با بنزن.....
۴	۲- تاریخچه سنتز بنزیمیدازول
۵	۳- سنتز بنزیمیدازول‌ها.....
۵	۴- کاتالیست‌های مورد استفاده برای سنتز بنزیمیدازول‌ها.....
۵	۴-۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیزور قلع(۲) دو آبه.....
۶	۴-۲- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از هوا به عنوان اکسیدانت.....
۶	۴-۳- سنتز بنزیمیدازول‌ها در حضور کاتالیست برمودی متیل سولفونیوم برمید.....
۷	۴-۴- استفاده از لوئیس اسیدهای مختلف به عنوان کاتالیست در سنتز بنزیمیدازول‌ها.....
۷	۴-۵- استفاده از کاتالیست آلومینا- متان سولفونیک اسید در سنتز بنزیمیدازول‌ها.....
۸	۴-۶- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از زئولیت NaY به عنوان کاتالیست.....
۸	۴-۷- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیست $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$
۸	۴-۸- استفاده از هترو پلی اسیدهای در سنتز بنزیمیدازول‌ها.....
۹	۴-۹- سنتز بنزیمیدازول‌ها در حضور کاتالیست کلرید کبالت(۲) شش آبه.....
۹	۴-۱۰- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از زئولیت HY به عنوان کاتالیست و روش میکروویو.....
۱۰	۴-۱۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیست تنگستو فسفریک اسید نشانده شده بر روی زیرکونیوم فسفات.....
۱۰	۴-۱۲- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از یک هترو پلی اسید ساپورت شده بر روی سیلیکاژل.....
۱۱	۴-۱۳- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیزور نانو حفره ای آلومینا سیلیکات.....
۱۱	۴-۱۴- سنتز بنزیمیدازول‌ها توسط فرایندهای چند مرحله ای با کاتالیزورهای جامد تک عاملی و دو عاملی.....
۱۲	۴-۱۵- سنتز مشتقات بنزیمیدازول با استفاده از سولفوریک اسید {[۳-۳-سیلیکا پروپیل] سولفونیل] پروپیل} استر.....
۱۲	۵- بنزیمیدازول و کاربردهای آن.....
۱۶	۶- کاتالیزورهای دو عاملی.....
۱۶	۷- مثال‌هایی از انواع کاتالیزورهای دو عاملی مورد استفاده در واکنش‌های شیمیایی.....
۱۶	۷-۱- واکنش دی اکسید کربن و فنول در حضور کاتالیزور دو عاملی زیرکونیوم اکسید.....

۱۶	۱-۲-۷-۱- استفاده از کاتالیزور دو عاملی تیو اوره در افزایش مایکل
۱۷	۱-۳-۷-۱- واکنش آزا-موریتا-بایلیس-هیلمن توسط کاتالیزورهای دو عاملی فسفین آمیدها
۱۸	۱-۴-۷-۱- سنتز اترهای نامتقارن در حضور کاتالیزور دو عاملی مس-سیلیکا آلومینیوم
۱۸	۱-۵-۷-۱- سنتز سیانو هیدرین تترا متیل سیلیل اترها با استفاده از کاتالیزور دو عاملی تترا اتیل آمونیوم ۲-(کاربامویل) بنزووات
۱۹	۱-۶-۷-۱- سنتز کتونهای مونو فلوئور متیل توسط کاتالیزورهای دو عاملی کایرال
۲۰	۱-۷-۷-۱- سنتز سیانو هیدرینها با استفاده از کاتالیزورهای دو عاملی تیتانیوم
۲۰	۱-۸-۷-۱- استفاده از کاتالیزورهای دو عاملی تیو اوره-آمینهای نوع سوم در واکنش افزایش مایکل
۲۱	۱-۸-۸-۱- اوره-هیدروژن پراکسید
۲۱	۱-۹-۱- مثالهایی از واکنشهای کاتالیست شده توسط اوره-هیدروژن پراکسید
۲۳	۱-۱۰-۱- منگنز دی اکسید
۲۳	۱-۱۱-۱- استفاده از منگنز دی اکسید در سنتزهای آلی
۲۳	۱-۱۱-۱- تبدیل الکل‌ها به ایمین‌ها توسط کاتالیزور منگنز دی اکسید
۲۴	۱-۱۱-۱- اکسیداسیون آرن‌ها، الکل‌ها و سولفیدها با استفاده از کاتالیست پرمگناز محافظت شده بر روی منگنز دی اکسید
۲۵	۱-۱۱-۱- تبدیل الکل‌های فعال به آلکین‌های انتهایی با استفاده از منگنز دی اکسید در ترکیب با واکنش گر Bestmann-Ohira
۲۵	۱-۱۱-۱- اکسیداسیون آلدهیدها به استرها با استفاده از منگنز دی اکسید و کاربن‌های <i>N</i> -هتروسیکل
۲۶	۱-۱۱-۱- سنتز گزینش پذیر سیکلو پروپان‌های تری فلوره متیل دار شده
۲۷	فصل دوم : بخش تجربی
۲۸	۲-۱- اطلاعات عمومی
۲۸	۲-۲- جداسازی و شناسایی ترکیبات
۲۹	۲-۳- روش تهیه کاتالیزور منگنز دی اکسید فعال
۲۹	۲-۴- روش تهیه کاتالیزور اوره-هیدروژن پراکسید
۲۹	۲-۵- روش تهیه ۲-آریل بنزیمیدازولها
۳۰	۲-۵-۲- فنیل-۱- <i>H</i> ، ۳-بنزیمیدازول
۳۰	۲-۵-۴- متوكسی فنیل)-۱- <i>H</i> ، ۳-بنزیمیدازول
۳۱	۲-۵-۴- هیدروکسی)-۱- <i>H</i> ، ۳-بنزیمیدازول
۳۱	۴-۵-۲- نیترو فنیل)-۱- <i>H</i> ، ۳-بنزیمیدازول
۳۲	۴-۵-۲- (۳-نیترو فنیل)-۱- <i>H</i> ، ۳-بنزیمیدازول

۶-۲- بهینه سازی شرایط واکنش تهیه ۲-آریل بنزیمیدازولها با کاتالیست	۳۲
..... $MnO_2/SiO_2-OPO_3H_2$	
۱-۶-۲- بررسی اثر حلال	۳۲
۲-۶-۲- تعیین مقدار مناسب کاتالیزور دی اکسید منگنز	۳۲
۳-۶-۲- تعیین مقدار مناسب سیلیکا فسفریک اسید	۳۳
۴-۶-۲- روش کار عمومی تهیه ۲-آریل بنزیمیدازولها با استفاده از کاتالیست	۳۳
..... $MnO_2/SiO_2-OPO_3H_2$	
۷-۲- بهینه سازی شرایط واکنش تهیه ۲-آریل بنزیمیدازولها با کاتالیست	۳۳
..... $UHP/SiO_2-OPO_3H_2$	
۱-۷-۲- بررسی اثر حلال	۳۳
۲-۷-۲- تعیین مقدار مناسب کاتالیزور اوره-هیدروژن پراکسید	۳۴
۳-۷-۲- تعیین مقدار مناسب سیلیکا فسفریک اسید	۳۴
۴-۷-۲- روش کار عمومی تهیه ۲-آریل بنزیمیدازولها با استفاده از کاتالیست اوره-هیدروژن پراکسید/سیلیکا فسفریک اسید	۳۴
فصل سوم : بحث و نتایج	۳۵
۱- سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها در حضور کاتالیزور منگنز دی اکسید/سیلیکا فسفریک اسید	۳۶
۱-۱- انتخاب حلال مناسب	۳۶
۱-۲- انتخاب مقدار مناسب کاتالیست	۳۷
۱-۳- انتخاب مقدار مناسب سیلیکا فسفریک اسید	۳۸
۱-۴- بررسی واکنش مشتقات بنزیل الكل با کاتالیزور	۳۸
..... $MnO_2/SiO_2-OPO_3H_2$	
۲- سنتز ۲-آریل بنزیمیدازولها در حضور کاتالیزور	۴۰
..... $UHP/SiO_2-OPO_3H_2$	
۲-۱- انتخاب حلال مناسب	۴۰
۲-۲- انتخاب مقدار مناسب کاتالیست	۴۱
۲-۳- انتخاب مقدار مناسب سیلیکا فسفریک اسید	۴۱
۲-۴- بررسی واکنش مشتقات بنزیل الكل با کاتالیزور	۴۲
..... $UHP/SiO_2-OPO_3H_2$	
۳- نتیجه گیری	۴۴
منابع	۵۲

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شكل ۱-۱- ساختار کاتیونی بنزیمیدازول	۳
شكل ۲-۱- ساختار بنزیمیدازول	۳
شكل ۳-۱- طیف IR ترکیب ۲-فنیل بنزیمیدازول	۴
شكل ۴-۱- ساختارهای داروی اوامپرازول مشتق شده از بنزیمیدازول	۱۲
شكل ۵-۱- ساختار داروی لانسپرازول مشتق شده از بنزیمیدازول	۱۳
شكل ۶-۱- بیوترانسفورماسیون اکسیدی پیمویندان در کبد انسان	۱۳
شكل ۳-۱- طیف FT-IR ۲-فنیل-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۴۵
شكل ۳-۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲-فنیل-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۴۶
شكل ۳-۳- طیف FT-IR ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۴۷
شكل ۳-۴- طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۴۸
شكل ۳-۵- طیف FT-IR ۲-(۴-هیدروکسی)-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۴۹
شكل ۳-۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲-(۴-نیترو فنیل)-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۵۰
شكل ۳-۷- طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲-(۴-نیترو فنیل)-۱H-۱H-۳-بنزیمیدازول	۵۱

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲	جدول ۱-۱ : ترکیبات حلقوی پنج عضوی حاوی اتم نیتروژن ادغام شده با بنزن.
۳۷	جدول ۱-۳ : واکنش بنزیل الكل با اورتو-فنیلن دی آمین در حضور مقادیر ثابت نسبت MnO_2/BA
۳۷	جدول ۲-۳ : واکنش بنزیل الكل با اورتو-فنیلن دی آمین در مقدار ثابت $SiO_2-OPO_3H_2$ و مقادیر
۳۷	مختلف نسبت MnO_2/BA در حلال استو نیتریل
۳۸	جدول ۳-۳ : واکنش بنزیل الكل با اورتو-فنیلن دی آمین در حضور مقدار ثابت نسبت MnO_2/BA و مقادیر مختلف $SiO_2-OPO_3H_2$ در حلال استو نیتریل
۳۹	جدول ۴-۳ : واکنش مشتقات مختلف بنزیل الكل با اورتو-فنیلن دی آمین در حضور مقادیر ثابت $SiO_2-OPO_3H_2$ و MnO_2/BA در حلال استو نیتریل

جدول ۵-۳ : واکنش بنزیل الكل با اورتو- فنیلن دی آمین در حضور مقادیر ثابت نسبت UHP/BA و

۴۰ مختلف $\text{SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ در حلال‌های

جدول ۶-۳ : واکنش بنزیل الكل با اورتو- فنیلن دی آمین در مقدار ثابت $\text{SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ و مقادیر

۴۱ مختلف نسبت UHP/BA در حلال استو نیتریل.

جدول ۷-۳ : واکنش بنزیل الكل با اورتو فنیلن دی آمین در مقدار ثابت نسبت UHP/BA و مقادیر

۴۲ مختلف $\text{SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ در حلال استو نیتریل.

جدول ۸-۳ : واکنش الكل‌های مختلف با اورتو- فنیلن دی آمین در مقادیر ثابت نسبت UHP/BA و

۴۳ مختلف $\text{SiO}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$ در حلال استو نیتریل.

فصل اول

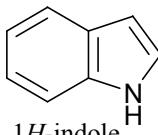
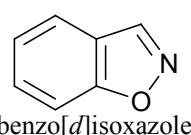
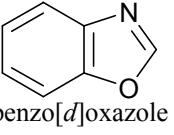
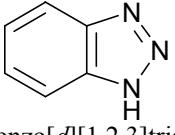
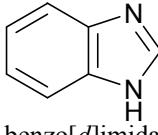
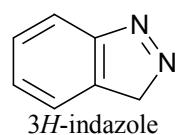
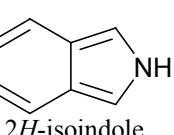
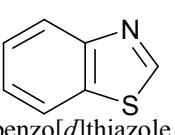
مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱-هتروآروماتیک‌های ادغام شده با بنزن

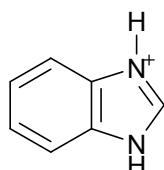
برخی از سیستم‌های حلقوی که حاوی یک یا دو هتروatom نیتروژن بوده و از طریق ادغام با بنزن یک هتروسیکل جدید را به وجود آورده اند، در جدول (۱-۱) مشاهده می‌کنید.

تمام این ترکیبات آروماتیک می‌باشند، این نتیجه گیری حاصل از مشاهده تجربی طول پیوندهای C-C و C-N می‌باشد که ثابت شده است طول این پیوندها مقدار میانگینی از طول پیوندهای ساده و دوگانه مورد انتظار می‌باشد از میان این ترکیبات ایزوایندول به دلیل بر هم خوردن آروماتیسیتهٔ خلقهٔ بنزنی، خصوصیات آروماتیک را با درجهٔ کمتری از سایرین نشان می‌دهد و ایندول یک مولکول تقریباً مسطح است.

جدول ۱-۱- ترکیبات حلقوی پنج عضوی حاوی اتم نیتروژن ادغام شده با بنزن

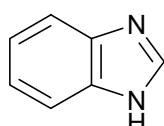
 1H-indole	 benzo[d]isoxazole	 benzo[d]oxazole	 1H-benzo[d][1,2,3]triazole
ایندول	۱,۲-بنزاوایزوکسازول	بنزاکسازول	بنزوتی آزول
 1H-benzo[d]imidazole	 3H-indazole	 2H-isoindole	 benzo[d]thiazole
بنزاپیدازول	ایندازول	ایزوایندول	بنزوتیازول

ایمیدازول‌ها هتروسیکل‌هایی هستند که حاوی دو اتم نیتروژن در حلقه خود می‌باشند که در صورت جوش خوردن با حلقه بنزنی، بنزیمیدازول نامیده می‌شود. بنزیمیدازول‌ها به دلیل کاربردهای بیشترشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. pK_a بنزیمیدازول $5/5$ می‌باشد (شکل ۱-۱).



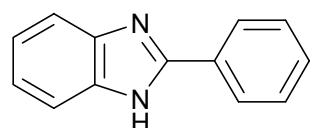
شکل ۱-۱- ساختار کاتیونی بنزیمیدازول

بنزیمیدازول ($C_7H_6N_2$) یک هتروسیکل آروماتیک با وزن مولکولی $118/0.5$ g/mol بوده و دارای نقطه ذوب $170-172^{\circ}C$ و نقطه جوش $360^{\circ}C >$ می‌باشد که ساختار آروماتیکی آن در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.

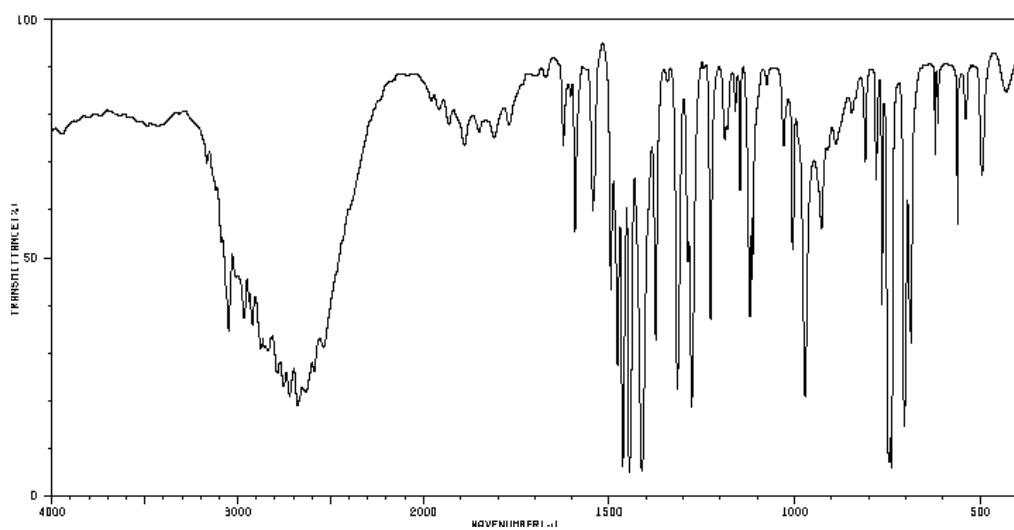


شکل ۲-۱- ساختار بنزیمیدازول

بنزیمیدازول‌های استخلاف‌های فنیلی در موقعیت ۲ امروزه بسیار مورد توجه هستند. ساختار ترکیب ۲-فنیل بنزیمیدازول و طیف IR ترکیب در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



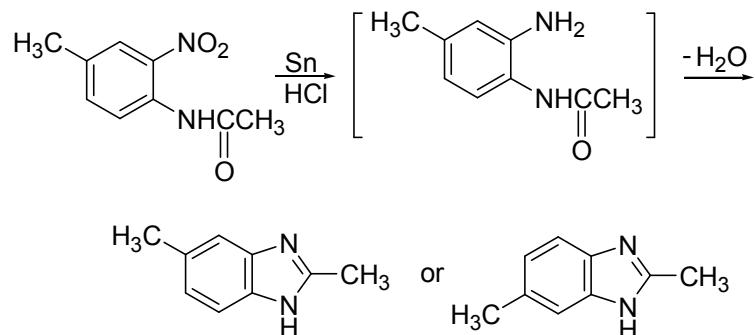
2-phenyl-1H-benzo[d]imidazole



شكل ۱-۳- طیف IR ترکیب ۲- فنیل بنزیمیدازول

۱-۲- تاریخچه سنتز بنزیمیدازول

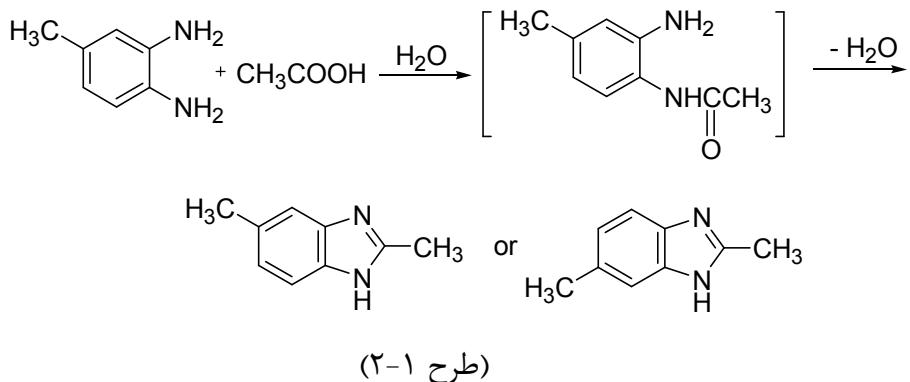
اولین بنزیمیدازول در سال ۱۸۷۲ توسط هوبرکر^۱ سنتز شد. در این روش از طریق احیا ۲- نیترو-۴- متیل استانیلید محصول ۲- (یا ۶،۲- دی متیل بنزیمیدازول تولید می شود (طرح ۱-۱).



(طرح ۱-۱)

¹. Hoebrecker

چند سال بعد Ladenburg^۱ ترکیب مشابهی را از طریق رفلaks ۳ و ۴- دی‌آمینو تولوئن با استیک اسید سنتز کرد (طرح ۲-۱).



هنگامی که ترکیباتی از این نوع به وسیله از دست دادن آب تشکیل شدند آنها را بازهای بدون آب^۲ نامیدند. [۱]

۳-۳- سنتز بنزیمیدازول‌ها

علیرغم اهمیت‌های، دارویی، صنعتی، سنتزی، روش‌های محدودی برای تهیه بنزیمیدازول‌ها گزارش شده است. دو روش متدائل برای سنتز بنزیمیدازول‌های ۲- استخلافی وجود دارد. یکی از این روش‌ها شامل جفت شدن اورتو- فنیلن دی‌آمین و کربوکسیلیک اسیدها (یا دیگر مشتقات مانند نیتریل‌ها، اورتو استرها یا ایمیدات‌ها) است که اغلب شرایط اسیدی قوی لازم دارد و معمولاً با دماهای بسیار بالا (نزدیک ۱۸۰°C) یا تابش میکروویو همراه است. روش دیگر اغلب از تراکم فنیلن دی‌آمین‌ها و آلدهیدها حاصل می‌شود. [۲]

۴-۱- کاتالیست‌های مورد استفاده برای سنتز بنزیمیدازول‌ها:

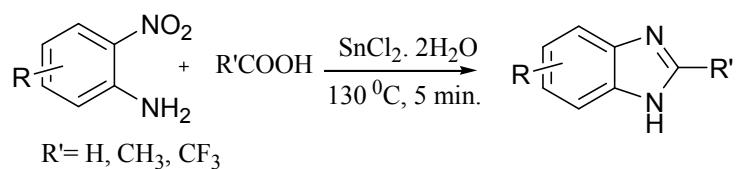
۴-۱-۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیزور قلع (۲) دو آبه

وان ولیت^۳ و همکارانش [۳] در سال ۲۰۰۵ با استفاده از کلرید قلع (۲) دو آبه در حضور ۲- نیترو آنیلین و اسیدهای کربوکسیلیک آلیفاتیک در دمای ۱۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۴-۱).

¹. Ladenburg

². Anhydro bases

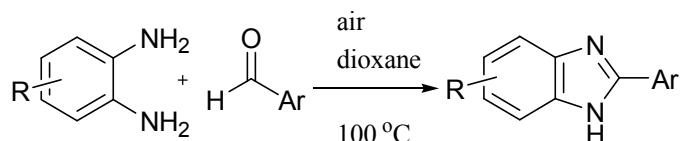
³. Van Vliet



(طرح ۳-۱)

۴-۲-۲- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از هوا به عنوان اکسیدانت

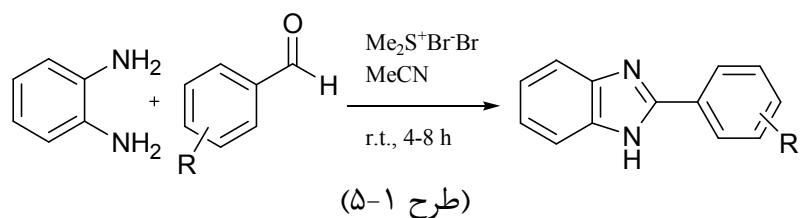
لین^۱ و همکارانش [۲] در سال ۲۰۰۵ با استفاده از هوا به عنوان اکسیدانت در حضور اورتو- فنیلن دی‌آمین و آلدهیدهای آروماتیک در حلal دی اکسان و دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۴-۱).



(طرح ۴-۱)

۴-۳-۲- سنتز بنزیمیدازول‌ها در حضور کاتالیست برمودی متیل سولفونیوم برمید

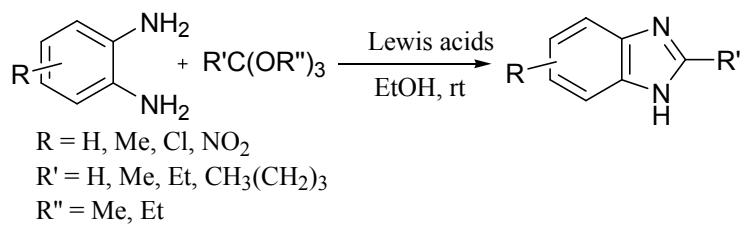
داس^۲ و همکارانش [۴] در سال ۲۰۰۷ با استفاده از کاتالیست برمودی متیل سولفونیوم برمید در حضور اورتو- فنیلن دی‌آمین و آلدهیدهای آروماتیک در حضور حلal متیل سیانید و دمای محیط بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۴-۲).



¹. Lin
². Das

۴-۴-۱- استفاده از لوئیس اسیدهای مختلف به عنوان کاتالیست در سنتز بنزیمیدازول‌ها

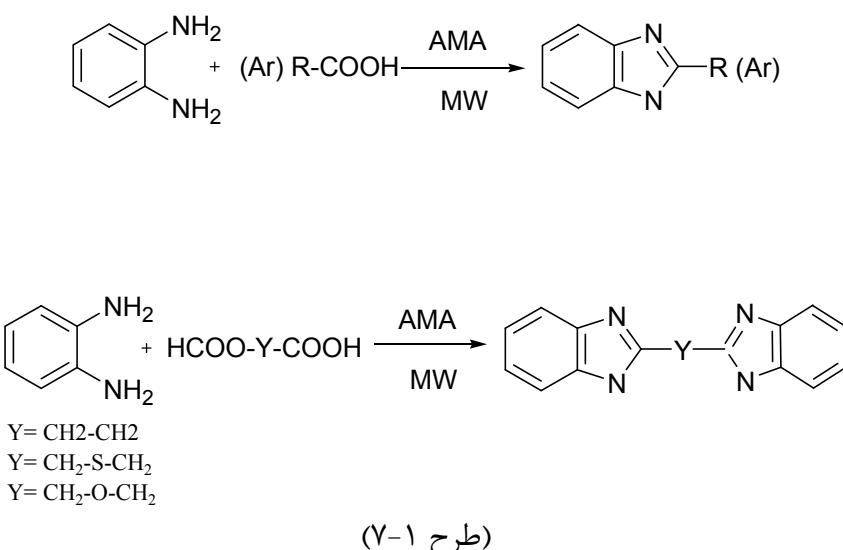
ژانگ^۱ و همکارانش [۵] در سال ۲۰۰۷ با استفاده از لوئیس اسیدهای مختلف به عنوان کاتالیست در حضور اورتو-فنیلن دی‌آمین و اورتو استرها در حضور حلal اتانول و دمای محیط بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۶-۱).



(طرح ۶-۱)

۴-۵-۱- استفاده از کاتالیست آلومینا- متان سولفونیک اسید در سنتز بنزیمیدازول‌ها

نیکنام^۲ و همکارش [۶] در سال ۲۰۰۷ با استفاده از کاتالیست آلومینا- متان سولفونیک اسید در حضور اورتو-فنیلن دی‌آمین و اسیدهای آروماتیک و آلیفاتیک بنزیمیدازول‌ها، و همچنین از واکنش بین اورتو-فنیلن دی‌آمین و دی اسیدهای آلیفاتیک هم بیس بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۷-۱).

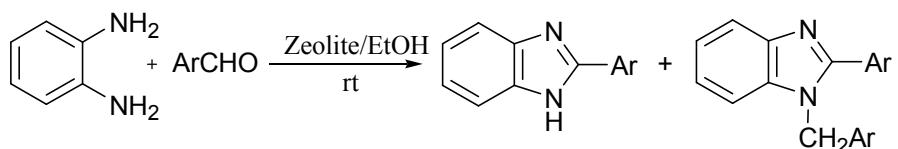


(طرح ۷-۱)

¹. Zhang
². Niknam

۱-۶-۴- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از زئولیت NaY به عنوان کاتالیست

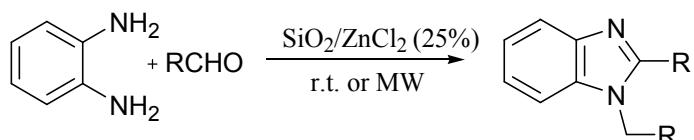
مبینی خالدی^۱ و همکارانش [۷] در سال ۲۰۰۸ با استفاده از زئولیت NaY به عنوان کاتالیست در حضور اورتو-فنیلن دی‌آمین و آلدهیدهای آروماتیک بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۱-۸).



(طرح ۱-۸)

۱-۷-۴- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیست $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$

ژاکوب^۲ و همکارانش [۸] در سال ۲۰۰۹ با استفاده از کاتالیست $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$ در حضور اورتو-فنیلن دی‌آمین و آلدهیدهای آلیفاتیک و آروماتیک در دمای محیط یا در حضور تابش میکروویو بنزیمیدازول‌های دو استخلافی را سنتز کردند (طرح ۱-۹).



(طرح ۱-۹)

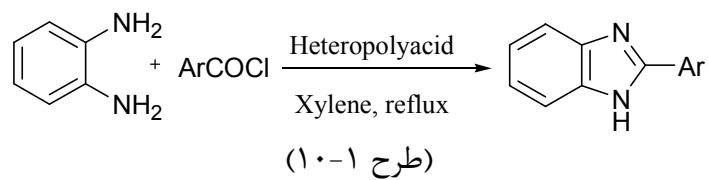
۱-۸-۴- استفاده از اسیدها در سنتز بنزیمیدازول‌ها

بامحرم^۳ و همکارانش [۹] در سال ۲۰۰۹ با استفاده از کاتالیست‌های مختلفی از هترو پلی اسیدهای $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ اورتو-فنیلن دی‌آمین و مشتقهای بنزوپیل کلراید تحت شرایط رفلaks در حلزون زایلن بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۱-۱۰).

¹. Mobini Khaledi

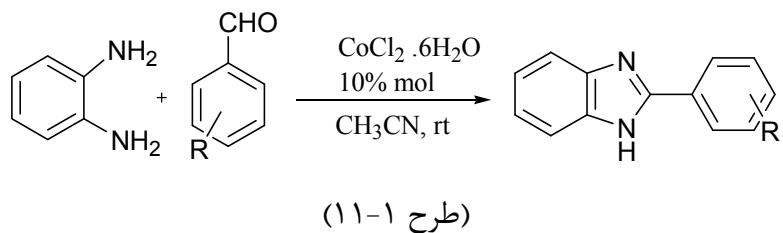
². Jacob

³. Bamoharram



٩-٤-١- سنتز بنزیمیدازول‌ها در حضور کاتالیست کلرید کبالت(۲) شش آبه

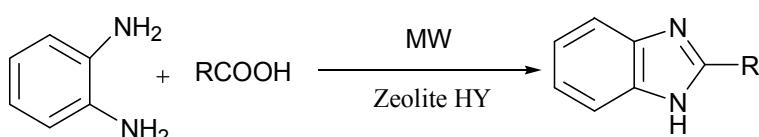
ابو خان^۱ و همکارانش [۱۰] در سال ۲۰۰۹ با استفاده از کاتالیست کلرید کبالت(۲) شش آبه در حضور اورتو-فنیلن دی‌آمین و آلدهیدهای آروماتیک در حضور حلal استونیتریل و دمای محیط بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۱-۱).



١٠-٤-١- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از زئولیت HY به عنوان کاتالیست و روش

میکروویو

صابری^۲ و همکارش [۱۱] در سال ۲۰۰۹ با استفاده از زئولیت HY به عنوان کاتالیست و روش میکروویو در حضور اورتو-فنیلن دی‌آمین و اسیدهای آروماتیک، آلیفاتیک و هترو آروماتیک بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند که واکنش مربوطه در حضور اسید به سختی صورت می‌گیرد و نیاز به دمای بالا دارد که این شرایط دمایی توسط میکروویو فراهم می‌شود (طرح ۱-۱).



R=H, Alkyl, Aryl or Heteroaryl

MW=Microwave Irradiation

(طرح ۱-۱)

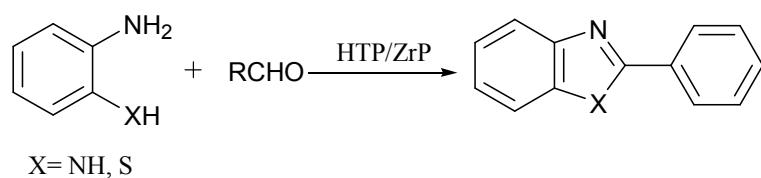
^۱. Abu Khan

^۲. Saberi

۱۱-۴-۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیست تنگستو فسفریک اسید نشانده شده

بر روی زیرکونیوم فسفات

علیان^۱ و همکارانش [۱۲] در سال ۲۰۰۹ با استفاده از کاتالیست تنگستو فسفریک اسید نشانده شده بر روی زیرکونیوم فسفات تحت شرایط بدون حلال بنزیمیدازول‌ها و بنزوتیازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۱۳-۱).

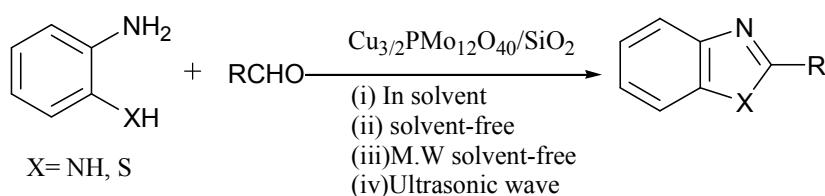


(طرح ۱۳-۱)

۱۲-۴-۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از یک هترو پلی اسید قرار داده شده بر روی

سیلیکاژل

فضایلی^۲ و همکارش [۱۳] در سال ۲۰۰۹ با استفاده از یک هترو پلی اسید قرار داده شده بر روی سیلیکاژل ($\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) بنزیمیدازول‌ها و بنزوتیازول‌ها را تحت شرایط مختلفی از جمله در حضور حلال، بدون حلال، میکروویو و اولتراسونیک سنتز کردند (طرح ۱۴-۱).



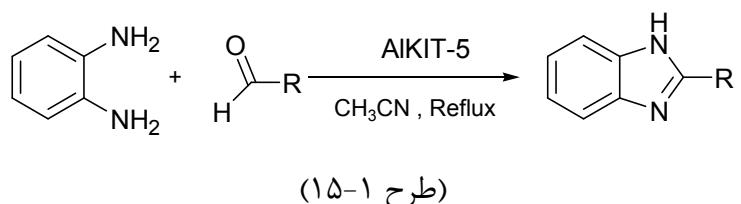
(طرح ۱۴-۱)

¹. Aliyan

². Fazaeli

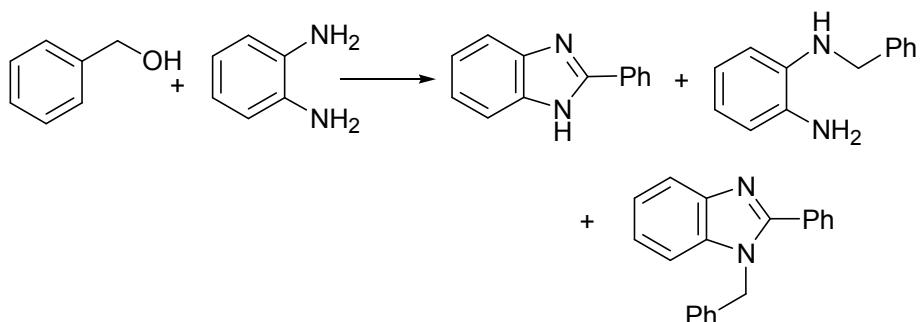
۱۳-۴-۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها با استفاده از کاتالیزور نانو حفره‌ای آلمینا سیلیکات

در سال ۲۰۱۰ چری^۱ و همکارانش [۱۴] با استفاده از کاتالیزور نانو حفره‌ای آلمینا سیلیکات اسیدی با ساختار سه بعدی متخلخل قفس مانند، بنزیمیدازول‌ها را سنتز کردند (طرح ۱۵-۱).



۱۴-۴-۱- سنتز بنزیمیدازول‌ها توسط فرایندهای چند مرحله‌ای با کاتالیزورهای جامد تک عاملی و دوعلاملی

در سال ۲۰۱۰ رویز^۲ و همکارانش [۱۵] توسط کاتالیزورهای ساپورت شده بر روی پالادیوم و طلا مشتقات بنزیمیدازول را سنتز کردند (طرح ۱۶-۱).



¹. Chari
². Ruiz