



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود  
دانشکده علوم پایه، گروه شیمی  
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc.)  
گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظریه توتومری در تری آزین با استفاده از تئوری تابعی چگال (DFT)

استاد راهنما:

دکتر سعید رضا امامیان

استاد مشاور:

دکتر احسان زاهدی

نگارش:

علی ملانی

زمستان ۱۳۹۲

تقدیر و تشکر از :

استاد راهنما : دکتر سعید رضا امامیان

استاد مشاور : دکتر احسان زاهدی

استاد داور : دکتر بهزاد چهکندی

و تمام عزیزانی که در تهیه و تنظیم این پایان نامه به  
این جانب کمک کردند به خصوص خانواده ی

عزیزم

## چکیده

هتروسیکلها، ترکیبات حلقوی هستند که در آنها، یک یا چند کربن حلقه با اتم غیر کربن مانند نیتروژن، اکسیژن، گوگرد یا اتمهای فلزی و غیره جایگزین شده است. ترکیبات هتروسیکل محدوده استفاده وسیعی دارند و در میان انواع ترکیبات دارویی مانند آنتی بیوتیک ها، دامپزشکی و شیمی گیاهی مانند انواع آکالوئیدهای موجود در گیاهان یافت می شوند. آنها به عنوان عوامل شفاف کننده نوری، ضد اکسایش، ضد خوردگی، افزودنی ها و بسیاری از عوامل دیگر به کار می روند. دست؛

مهمی از این ترکیبات، تری آزین ها می باشند که کاربردهای عمده ای را در تهیه و سنتز انواع علف کش ها و قارچ کش های گیاهی دارند. ترکیبات هتروسیکلی اکثراً به عنوان لیگاند مورد استفاده قرار می گیرند و یکی از خاصیت های مهم آنها وجود حالت های توتومری در آنها می باشد که باعث ایجاد مشتقات و لیگاندهای مفید و گوناگون می شود. به دلیل اهمیت توتومری در این ترکیبات، در اینجا ما به بررسی پایداری توتومرهای مختلف ترکیب هتروسیکلی ۳-تیو اکسو-۴-دی هیدرو-۱-و ۲-و ۴-تری آزین-۵-(۲H)-آن (از مشتقات خانواده تری آزین ها) می پردازیم و پایداری توتومرهای مختلف آنها را با استفاده از روش محاسباتی  $B3LYP/6-311++G^{**}$  در فاز گازی و فاز محلول بررسی می کنیم و مقادیر انرژی فعال سازی مورد نیاز برای فرآیند توتومری شدن این ترکیبات را محاسبه و اثرات حلال را بر روی آنها مورد بررسی قرار می دهیم.

کلید واژه: هتروسیکل ها، تری آزین ها، توتومری شدن، انرژی فعال سازی، روش های DFT

## فهرست مطالب

چکیده

### فصل اول

مقدمه	۲
۱-۱- نامگذاری هتروسیکلها	۲
۲-۱- طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل	۲
۱-۲-۱- هتروسیکل‌های غیر آروماتیک	۲
۲-۲-۱- هتروسیکل‌های آروماتیک	۳
۳-۲-۱- ترکیبات هتروسیکل مشتق شده از بنزن	۳
۴-۲-۱- هتروسیکل‌های آروماتیک دو حلقه‌ای	۴
۵-۲-۱- کاربردهای ترکیبات هتروسیکل	۴
۳-۱- تقسیم بندی ترکیبات هتروسیکل آروماتیک بر اساس تعداد اتمهای نیتروژن در حلقه	۴
۴-۱- تری آزین ها	۵
۱-۴-۱- مشتقات تری آزین ها	۶
۲-۴-۱- کاربرد تری آزین ها	۷
۱-۲-۴-۱- علف کش های تری آزینی	۷
۲-۲-۴-۱- قارچ کش های تری آزینی	۹
۳-۴-۱- تهیه تری آزین ها	۱۰
۴-۴-۱- واکنش های تری آزین ها	۱۱

### فصل دوم

مقدمه	۱۵
۱-۲- انواع توتومری	۱۵
۲-۲- توتومری کتو-انول	۱۶
۱-۲-۲- قدرت اسیدی هیدروژنهای آلفا در آلدئیدها و کتون ها	۱۶

۱۶	..... ۲-۲-۱-۱- یونهای انولات
۱۹	..... ۲-۲-۱-۲- تعادلات کتو-انول
۱۹	..... ۲-۲-۱-۳- چگونه یک انول با فرم کتو در حال تعادل است؟
۲۱	..... ۲-۲-۱-۴- نتیجه حاصل از تشکیل انول : تبادل دوتریم و ایزومره شدن فضائی
۲۲	..... ۲-۳- انامین-ایمین
۲۴	..... لاکتون-لاکتیم
۲۵	..... آمید-ایمیدیک اسید
۲۶	..... توتومری همراه با تشکیل حلقه های شش تایی
۲۶	..... ۲-۶-۱- کتو-انول
۲۶	..... ۲-۶-۲- نیتروزو-اکسیم
۲۷	..... ۲-۶-۳- ایمینول-کتیمین
۲۷	..... ۲-۶-۴- آزو-هیدرازون
۲۷	..... ۲-۶-۵- انامینون-کیتیمین
۲۸	..... ۲-۶-۶- زنجیر-حلقه
۲۸	..... ۲-۷- توتومری N-H در پورفیرین ها

## فصل سوم

۳۱	..... مقدمه
۳۲	..... ۳-۱- شیمی محاسباتی
۳۳	..... ۳-۱-۱- روش های مکانیک مولکولی
۳۳	..... ۳-۱-۲- روش های نیمه تجربی
۳۵	..... ۳-۱-۳- روش های از آغاز
۳۶	..... ۳-۲- روش میدان خودسازگار هارتری-فوک
۳۶	..... ۳-۲-۱- محاسبات هارتری-فوک محدود شده و محدود نشده
۳۸	..... ۳-۳- روش های تابعیت از چگالی (DFT)

- ۴۳ ..... ۳-۴- روش های اختلال مولر-پلاست
- ۴۵ ..... ۳-۵- مجموعه پایه
- ۴۶ ..... ۳-۵-۱- مجموعه پایه کمینه
- ۴۶ ..... ۳-۵-۲- مجموعه پایه ظرفیتی شکافته
- ۴۷ ..... ۳-۵-۳- مجموعه پایه دارای توابع قطبی کننده
- ۴۹ ..... ۳-۵-۴- مجموعه پایه توابع نفوذی
- ۴۹ ..... ۳-۵-۵- دقت مجموعه پایه
- ۵۰ ..... ۳-۵-۶- خطای فرونشانی مجموعه پایه

#### فصل چهارم

- ۶۵ ..... T3  $\rightleftharpoons$  T6 ۴-۱- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۶ ..... T6  $\rightleftharpoons$  T7 ۴-۲- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۶ ..... T1  $\rightleftharpoons$  T2 ۴-۳- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۶ ..... T1  $\rightleftharpoons$  T4 ۴-۴- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۷ ..... T1  $\rightleftharpoons$  T5 ۴-۵- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۷ ..... T2  $\rightleftharpoons$  T3 ۴-۶- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۷ ..... T5  $\rightleftharpoons$  T3 ۴-۷- تغییرات انرژی برای تبدیل
- ۶۸ ..... ۴-۸- نتیجه‌گیری

فهرست جداول

۵۵	.....		جدول ۴-۱ انرژی T1 در حلال‌های مختلف
۵۶	.....	T3 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۲ تغییرات انرژی برای تبدیل T6
۵۷	.....	T6 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۳ تغییرات انرژی برای تبدیل T7
۵۸	.....	T1 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۴ تغییرات انرژی برای تبدیل T2
۵۹	.....	T1 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۵ تغییرات انرژی برای تبدیل T4
۶۰	.....	T1 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۶ تغییرات انرژی برای تبدیل T5
۶۱	.....	T2 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۷ تغییرات انرژی برای تبدیل T3
۶۲	.....	T5 $\rightleftharpoons$	جدول ۴-۸ تغییرات انرژی برای تبدیل T3



## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱ ساختار انواع تری آزین ها ..... ۵
- شکل ۲-۱ ساختار برخی از علف کش های متعلق به خانواده کلرو تری آزین ها ..... ۷
- شکل ۳-۱ سنتز تری آزین ها با استفاده از روش بامبرگر ..... ۱۰
- شکل ۴-۱ سنتز تری آزین ها با استفاده از روش پندر ..... ۱۱
- شکل ۵-۱ واکنش تری کلرو-۱،۳،۵-تری آزین با فنول در حضور باز ..... ۱۲
- شکل ۶-۱ واکنش دیلز آلدرد بین تری آزین ها و دی انوفیل های غنی از الکترون ..... ۱۳
- شکل ۱-۲ انواعی از توتومری شدن هایی که از لحاظ موضع اتصال هیدروژن متفاوتند ..... ۱۶
- شکل ۲-۲ تعادل کتو-انول از طریق تشکیل یون انولات ..... ۱۸
- شکل ۳-۲ تعادل فرم کتو-انول در ۲،۴-پنتان دیون ..... ۲۰
- شکل ۴-۲ فرآیند راسمیزه شدن یک آلدئید کایرال در محیط بازی ..... ۲۱
- شکل ۵-۲ واکنش آمین نوع دوم با سیکلو هگزانون (کتون) و تشکیل انامین ..... ۲۳
- شکل ۶-۲ مثالی از تشکیل انامین و مشارکت آن در واکنش آلکیلاسیون موقعیت آلفای کتون ها ..... ۲۳
- شکل ۷-۲ ساختار انواع لاکتام ها (از سمت چپ  $\beta$ -لاکتام ها،  $\gamma$ -لاکتام ها،  $\delta$ -لاکتام ها و  $\square$ -لاکتام ها) ..... ۲۴
- شکل ۸-۲ توتومری شدن اتینول به اتینون ..... ۲۵
- شکل ۹-۲ توتومری در استیل استون به عنوان یک  $\beta$ -دی کتون ها ..... ۲۶
- شکل ۱۰-۲ توتومری نیتروزو-اکسیم ..... ۲۶
- شکل ۱۱-۲ توتومری ایمینول-کتیمین ..... ۲۷
- شکل ۱۲-۲ توتومری آزو-هیدرازون ..... ۲۷
- شکل ۱۳-۲ توتومری انامینون-کتیمین ..... ۲۷
- شکل ۱۴-۲ توتومری زنجیر-حلقه ..... ۲۸
- شکل ۱۵-۲ توتومری در پورفیرین ..... ۲۹
- شکل ۱-۳ قطبی شدن اوربیتال ها با ترکیب اوربیتال های s و p و ترکیب اوربیتال های p و d ..... ۴۸

شکل ۴-۱ توتومرهای مختلف ترکیب ۳-تیو اکسو-۳-دی هیدرو-۱ و ۲ و ۴-تری آزین-۵-(۲H)-آن  
۵۳ .....

شکل ۴-۲ ساختار رزونانسی آروماتیک برای فرم کربونیلی و تیونی ترکیبات ناجور اتم ..... ۵۴

شکل ۴-۳ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T6  
T3 ..... ۵۶

شکل ۴-۴ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T7  
T6 ..... ۵۷

شکل ۴-۵ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T2  
T1 ..... ۵۸

شکل ۴-۶ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T4  
T1 ..... ۵۹

شکل ۴-۷ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T5  
T1 ..... ۶۰

شکل ۴-۸ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T3  
T2 ..... ۶۱

شکل ۴-۹ نمودار انرژی پتانسیل و حالت گذار برای تبدیل T3  
T5 ..... ۶۲

شکل ۴-۱۰ نمودار انرژی پتانسیل برای ساختارهای بهینه شده در تبدیلات توتومری ترکیب ۳-تیو  
اکسو-۳-دی هیدرو-۱ و ۲ و ۴-تری آزین-۵-(۲H)-آن ..... ۶۳

شکل ۴-۱۱ توتومری T3 و T6 ..... ۶۴

شکل ۴-۱۲ توتومری T1 و T5 ..... ۶۴

شکل ۴-۱۳ نمودار تغییرات انرژی توتومرها و تاثیر آن بر روی انرژی فعال سازی ..... ۶۵

## فصل اول

معرفی ترکیبات هتروسیکل و خواص آن ها

## مقدمه

ترکیبات کربوسیکلک، مولکولهای حلقوی هستند که حلقه، فقط از اتمهای کربن تشکیل شده است. برعکس، هتروسیکلها، ترکیبات حلقوی هستند که در آنها، یک یا چند کربن حلقه با اتم غیر کربن مانند نیتروژن، اکسیژن، گوگرد یا اتمهای فلزی و غیره جایگزین شده است. متداولترین ترکیبات هتروسیکل، دارای نیتروژن یا اکسیژن یا هر دوی آنها در ترکیب حلقه می باشند. بسیاری از ترکیبات طبیعی هتروسیکل هستند مانند انواع آکالوئیدهای موجود در گیاهان. همچنین بسیاری از ترکیبات دارویی مهم مانند آنتی بیوتیکها هم جزء هتروسیکلها هستند [۱].

### ۱-۱- نامگذاری هتروسیکلها

بسیاری از ترکیبات هتروسیکل دارای نامهای متداول می باشند. اما در نامگذاری آیوپاک، هتروسیکلهای اشباع را مشتقاتی از سیکلو آکانهها در نظر گرفته، با استفاده از پیشوندهای (آزا) برای N، (اکسا) برای O، (تیا) برای S، حضور هترواتم را مشخص و محل استخلافها هم با شماره گذاری مشخص می شوند [۲].

### ۱-۲-۱- طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل

#### ۱-۲-۱-۱- هتروسیکلهای غیر آروماتیک

هتروسیکلهای غیر آروماتیک، مشتقاتی از سیکلونها هستند. هتروسیکلهای کوچک مانند مشتقات هتروسیکل سیکلوپروپانها یا سیکلوبوتانها، به علت کشش حلقه، نسبتا واکنش پذیرند، زیرا با انجام واکنشهای هسته دوستی دچار باز شدن حلقه شده و از کشیدگی رها می شوند. هتروسیکلونهای سه ضلعی به علت اندازه کوچک حلقه، واکنش پذیرتر از همتاهای چهار ضلعی خود هستند. هتروسیکلونهای با حلقه بزرگتر به علت نبودن کشش حلقه، نسبتا بی اثرند و نسبت به هتروسیکلونهای کوچکتر واکنش پذیری کمتری دارند. اما به هر حال وجود هترو اتم در ساختمان این ترکیبات می تواند باعث انجام واکنشهای خاصی شود. در این ترکیبات، باز شدن حلقه همراه با کشش پیوند هترو اتم رخ نمی دهد، مگر اینکه ابتدا به گروه ترککننده خوبی تبدیل شوند.

#### ۱-۲-۱-۲- هتروسیکلهای آروماتیک

ترکیباتی مثل هتروسیکلوپنتادیانها، جزو ترکیبات آروماتیکی شش الکترونی طبقه بندی می شوند. این ترکیبات، دارای یک واحد بوتادیان بوده، در حلقه آنها یک هترو اتم حامل زوج الکترونی تنها

وجود دارد. این ترکیبات سیر نشده، دارای الکترونها نامستقر می‌باشند. این هتروسیکلها از لحاظ الکترونی دارای کمبود بوده و کربن‌ها دارای بار منفی جزئی می‌باشند. بنابراین وارد واکنش‌های هسته دوستی می‌شوند. این ترکیبات، تحت شرایط ملایم هیدرولیز شده، متحمل باز شدن حلقه می‌شوند. همچنین واکنش‌های حلقه زایی هم انجام می‌دهند.

#### ۱-۲-۳- ترکیبات هتروسیکل مشتق شده از بنزن

در این ترکیبات، یک واحد CH در بنزن توسط یک هترو اتم جایگزین شده است. حلقه این ترکیبات، آروماتیک می‌باشد. یکی از ساده‌ترین ترکیبات این گروه، پیریدین می‌باشد که جزو آرابنزها است و یک N، جایگزین CH بنزن شده است. پیریدین، یک باز ضعیف می‌باشد و در بسیاری از تبدیلات آلی کاربرد دارد. این ترکیب، از قطران زغال سنگ تولید می‌شود و بطور مصنوعی هم سنتز می‌شود. پیریدین بدلیل طبیعت دو گانه خود هر دو واکنش جانشینی الکترون دوستی و هسته دوستی را انجام می‌دهد و مشتقات استخلاف شده متنوعی از آن بدست می‌آید. البته جانشینی الکترون دوستی (الکتروفیلی) در شرایط سخت انجام می‌شود.

#### ۱-۲-۴- هتروسیکل‌های آروماتیک دو حلقه‌ای

حلقه بنزن می‌تواند به ترکیب هتروسیکل متصل شده، یک ترکیب هتروسیکل دو حلقه‌ای ایجاد کند. به عنوان مثال حلقه بنزن در اثر متصل شدن به حلقه پیریدین، دو آزا نفتالین به نام‌های کینولین و ایزوکینولین ایجاد می‌کند که مایعی با نقطه جوش بالا هستند و بسیاری از ترکیبات آنها در طبیعت یافت می‌شوند [۳].

#### ۱-۲-۵- کاربردهای ترکیبات هتروسیکل

بسیاری از ترکیبات هتروسیکل در طبیعت یافت می‌شوند و خاصیت دارویی دارند، مانند کینین که به عنوان ماده ضد مالاریا شناخته شده است. ویتامین B<sub>۱۲</sub>، هتروسیکلی با سه حلقه می‌باشد. فولیک اسید که برای درمان کمخونی بکار می‌رود نیز یک هتروسیکل نیتروژن‌دار می‌باشد. آنتی بیوتیک‌هایی مانند پنی‌سیلین هم جزو ترکیبات هتروسیکل دو حلقه‌ای هستند. رسرپین، یک آکالوئید طبیعی با فعالیت آرام بخش و ضد فشار خون می‌باشد. گذشته از ترکیبات مفید، ترکیبات مضر مانند هروئین و مرفین هم جزو ترکیبات هتروسیکل می‌باشند. این داروها به دلیل خاصیت زیان‌آور، خطرناک می‌باشند. نیکوتین که از برگ توتون یافت می‌شود، کوکائین که محرک و تسکین‌دهنده موضعی می‌باشد و LSD که یک ترکیب توهم‌زا است، جزء ترکیبات هتروسیکل می‌باشند [۴].

#### ۱-۳- تقسیم بندی ترکیبات هتروسیکل آروماتیک بر اساس تعداد اتم‌های نیتروژن در حلقه

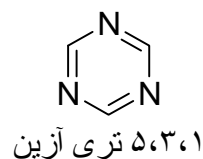
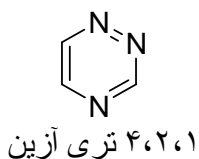
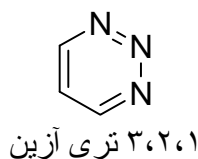
ترکیبات هتروسیکل آروماتیک را بر اساس تعداد اتم های نیتروژن موجود در حلقه تقسیم بندی می کنند. این تقسیم بندی عبارت است از:

- پیریدین ها با یک اتم نیتروژن در حلقه
- دی آزین ها با دو اتم نیتروژن در حلقه
- تری آزین ها با سه اتم نیتروژن در حلقه
- تتراآزین ها با چهار اتم نیتروژن در حلقه

از بین این ترکیبات هتروسیکلی آروماتیک، تری آزین ها را مورد بررسی قرار می دهیم.

#### ۱-۴-۱- تری آزین ها

تری آزین ها دسته ای از مواد آلی می باشند که دارای فرمول مولکولی  $C_3H_3N_3$  و فرمول تجربی CHN می باشند. این ترکیبات دارای ساختار حلقه ای ۶ عضوی می باشند که اتمهای نیتروژن در آن ها می توانند جایگاههای مختلفی را نسبت به یکدیگر داشته باشند. بر این اساس سه نوع ترکیب تری آزین مشاهده می شوند که در شکل ۱-۱ نشان داده شده اند [۵-۶].



شکل ۱-۱ ساختار انواع تری آزین ها

همان طوری که در شکل ۱-۱ مشاهده می کنید، تری آزین ها یک حلقه ۶ عضوی می باشند که آنالوگ با حلقه شش عضوی بنزن می باشند با این تفاوت که سه تا از اتم های کربن در آنها با اتم های نیتروژن جایگزین می شوند. برای این ترکیبات سه ایزومر وجود دارند. ایزومرهای تری آزین در شکل ۱-۱ به وسیله موقعیت اتمهای نیتروژن در حلقه شش عضوی از یکدیگر متمایز می شوند و به ۳،۲،۱ تری آزین، ۴،۲،۱ تری آزین و ۵،۳،۱ تری آزین ها معروف می باشند.

#### ۱-۴-۱- مشتقات تری آزین ها

مشهورترین مشتقات تری آزین ها مشتقات ۵،۳،۱-تری آزین ها می باشند که از مهمترین این مشتقات در این دسته ملامین<sup>۱</sup> (۲،۴،۶-تری آمینو-۵،۳،۱-تری آزین) و سیانوریک کلراید<sup>۲</sup> (تری کلرو-۵،۳،۱-تری آزین) می باشند. ملانین با سه استخلاف آمین به عنوان یک پیش ماده برای رزین های تجاری مورد استفاده قرار می گیرد. از دیگر تری آزین هایی که منحصراً در رزین ها استفاده می شوند، بنزوگوانامین<sup>۳</sup> می باشد. سیانوریک کلراید به عنوان یک ترکیب اولی؛ مهم برای ساخت تعداد زیادی از علف کش ها مانند سیمازین<sup>۴</sup> مورد استفاده قرار می گیرد [۵-۶].

تری آزین های استخلاف شده با اتم های کلر از اجزای تشکیل دهنده رنگهای واکنش پذیر می باشند. این ترکیبات از طریق گروه کلر خود با گروههای هیدروکسیل موجود در فیبرهای سلولز در اثر واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی می توانند واکنش بدهند.

یک سری از مشتقات ۴،۲،۱-تری آزین ها به بیس-تری آزینیل بیپیریدین مشهور می باشند که در استخراج مایع-مایع به عنوان عامل استخراج کننده برای استفاده در بازرآوری هسته ای پیشرفته سوخت استفاده می شود. این ترکیبات به صورت مولکول هایی می باشند که دارای یک حلقه پیریدینی متصل شده به دو گروه ۴،۲،۱-تری آزین-۳-ایل می باشند [۷-۹].

ترکیبات تری آزین ها اغلب به عنوان پایه ای برای تهیه انواع مختلف علف کش ها مورد استفاده قرار می گیرند. در زیر برخی از کاربردهای آن ها را مشاهده می کنیم.

#### ۱-۴-۲- کاربرد تری آزین ها

##### ۱-۴-۲-۱- علف کش های تری آزینی

تری آزین ها علف کش هائی هستند که عمدتاً در خاک استفاده می شوند. از آنها در سطح وسیعی برای کنترل انتخابی علف های هرز برگ پهن و برگ باریک یک ساله استفاده می شود. بعضی از تری آزین ها را همراه با مویان یا روغن ها می توان روی شاخ و برگ نیز به کار برد (سیمازین و پروپازین، استثنائات مهم آنها هستند که فعالیت محدودی بر شاخ و برگ گیاهان خاکزی دارند). بسته به نوع استخلاف در محل RI در حلقه، تری آزین ها را تقسیم بندی می کنند. کلروتتری آزین ها، کلردار

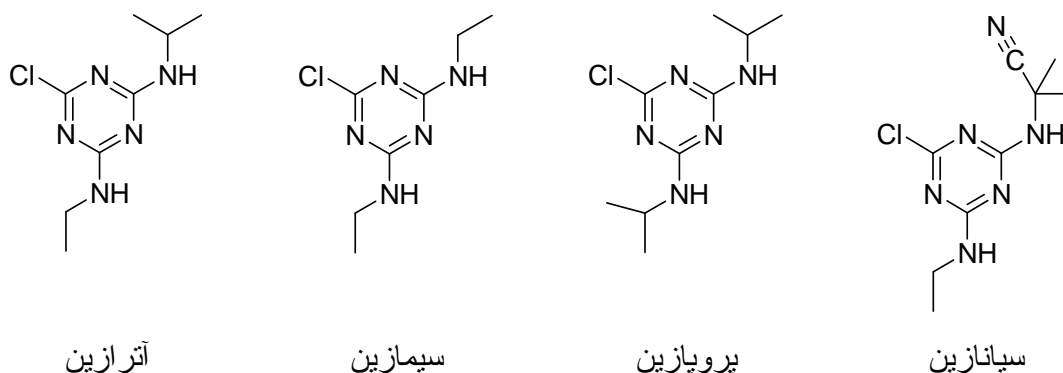
<sup>1</sup> Melamine

<sup>2</sup> Cyanuric chloride

<sup>3</sup> Benzoguanamine

<sup>4</sup> Simazine

هستند. اسم عمومی آنها به -زین ختم می شود، مثل سیمازین، آترازین، سیانازین و پروپازین (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲ ساختار برخی از علف کش های متعلق به خانواده کلرو تری آزین ها

عامل جایگزین شده در متیل تیوتریازین ها گروه  $SCH_3$  است و اسم عمومی آنها به -ترین ختم می شود مانند آمترین، تربوترین و پرومترین. متوکسی تریازین ها (مثل پرومتون)، در مقایسه با گروه کلروتری آزین ها، تحرک و دوام بیشتری داشته ولی قدرت انتخابی کمتری دارند. تریازین ها ممانعت کننده فتوسنتز هستند و در نور فعال می شوند و باعث کلروز و خشک شدن بافت های سبز گیاهان می شوند. چه از طریق ریشه و چه از شاخ و برگ جذب شوند حرکت آنها تنها به صورت آپوپلاست است. بنابراین حرکت به طرف بالا و خارج از سلول های گیاهی است. تری آزین ها زمانی که در خاک مورد استفاده قرار می گیرند، به راحتی توسط ریشه های گیاهان جوان جذب و به داخل اندام های در حال رویش حرکت می کنند. گیاهچه ها از خاک خارج می شوند و تا اتمام مواد غذایی ذخیره شده در لپه ها رشد می کنند. سپس آنها کلروتیک و سابیده شده و بالاخره می میرند.

ریشه هائی که از خاک تریازین ها را جذب می کنند، مستقیماً نمی میرند ولی اندام های زیرزمینی با توجه به از بین رفتن شاخ و برگ در اثر گرسنگی خواهند مرد. این امر در اثر به کارگیری علف کش در خاک است که به طور مستمر با انهدام شاخ و برگ گیاه از رشد مجدد آنها جلوگیری می کند یا در اثر کاربردهای متوالی روی اندام های هوایی است که باعث مرگ گیاهان جوان سبز شده خواهد شد. حرکت آپوپلاستیک آب و علف کش ها بستگی به رشد کامل و تعرق فعال برگ ها دارد. اکثر علایم ناشی از تری آزین ها در برگ های پایینی و مسن گیاه آشکار می شود و حداقل تأثیر روی برگ های جوان است در یک برگ منفرد علایم ناشی از تری آزین در نوک و حاشیه برگ ها آشکار می شوند.



تری آزين ها براي تعداد زيادي از گياهان زراعي مورد استفاده قرار مي گيرند. با هدايت آن در محل مناسب، عمق مناسب و يا به وسيله مکانيسم هاي داخلي خنثي سازي سم مي توان از آن به صورت انتخابي استفاده کرد. براي مثال، سيمازين براي کنترل علف هاي هرز با ريشه سطحی در ميان گياهان زراعي همچون يونجه، مارچوبه و درختانی که دارای ريشه ای عميق و بلند هستند به کار مي رود. اما اگر وضعيت به گونه ای باشد که بدین طريق نتوان عمل کرد، براي کاربرد انتخابي علف کش در گياهان زراعي، نياز به مکانيسم هاي داخلي است. مقاومت ذرت به آترزين و سيمازين، یک حالت کلاسيک اختلاف در متابوليسم سم و وسيله ای براي خاصيت انتخابي علف کش به شمار مي رود. تريازين ها نسبتاً در خاک پايدار هستند و مي توانند باعث ايجاد خسارت در گياهان زراعي حساس در تناوب شوند. ميزان بارندگی، نوع خاک، PH و عواملی ديگر، همگی بر روی پايداری آن مؤثر هستند. در شرايط خشک و PH بالا، تريازين ها دوام بيشتري دارند. سيمازين از نظر دوام در اين گروه مستثني است زيرا تنها به مدت ۸ تا ۱۰ هفته در خاک باقی مي ماند. در جایی که امکان خطر آسیب رسيدن به محصول بعدي وجود دارد، معمولاً سيمازين توصيه مي شود. بقايای سيمازين معمولاً حدود ۱۲ ماه در آب باقی مي ماند و منجر به محدوديت استفاده از آن براي دام، مصارف خانگی و آبياری به مدت ۱۲ ماه مي شود. با اين وجود، هيچ محدوديتی براي ماهيگيري و شنا به وجود نمی آيد. با توجه به اينکه تريازين ها جذب کلويدهای خاک مي شوند، استفاده از آنها در خاک های که دارای مقدار زيادی ماده آلی هستند، توصيه نمی شود.

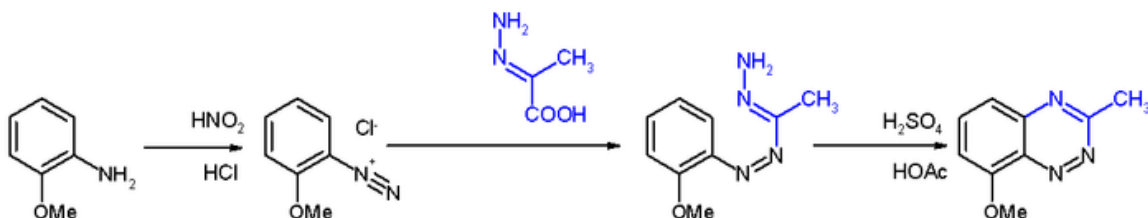
#### ۱-۴-۲-۲- قارچ کش های تری آزينی

یکی ديگر از کاربردهای تری آزين ها، استفاده از آن ها به عنوان قارچ کش می باشد. آنيلازين<sup>۵</sup> یک ترکيب ۱،۳،۵ تری آزين است و مثالی ابتدایی از یک قارچ کش آلی حفاظتی غير متحرک می باشد. آنيلازين اولين بار در سال ۱۹۵۵ گزارش شد و اين ماده می تواند به عنوان قارچ کش شاخ و برگ براي کنترل تعدادی از پاتوژن های قارچی در سبزیجات، چمن، گندم، قهوه و گياهان زينتی استفاده شود. نحوه اثر آنيلازين بوسيله تعامل با آنزيمهای دارای گروه های آمینی و سولفوریل که طی آن اين آنزيمها غير فعال می شوند صورت می گيرد. گزارش شده است که مخلوطی از آنيلازين و يونهای  $Zn^{2+}$  يا  $Cu^{2+}$  سينرژيست می باشند.

<sup>5</sup> Anilazine

### ۱-۴-۳- تهیه تری آزین ها

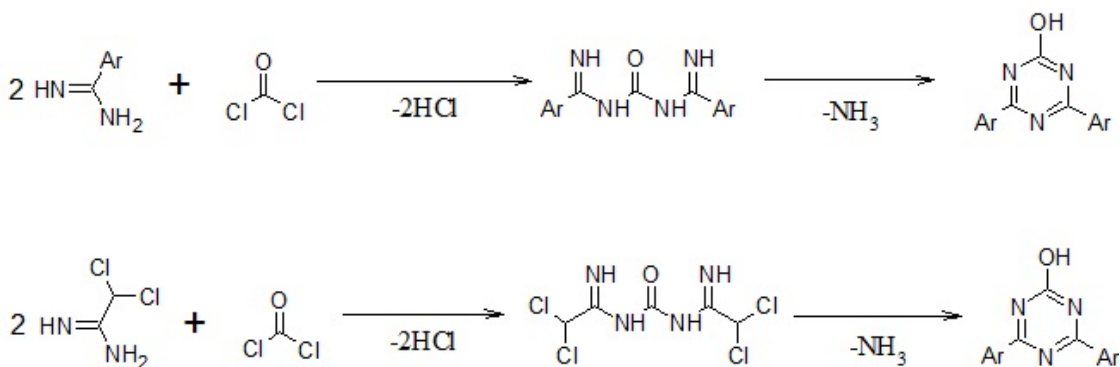
- ۳،۲،۱-تری آزین ها می توانند به وسیله نوآرایی گرمایی ۲-آزیدوسیکلوپروپین ها تهیه شوند.
- ۱،۲،۴-تری آزین ها از فرآیند تراکم ترکیبات ۲،۱-دی کربونیل ها با آمیدرازون ها تهیه می شوند. یک روش کلاسیک برای سنتز تری آزین ها روش سنتز بامبرگر<sup>۶</sup> می باشد. در شکل ۳-۱ روش سنتز بامبرگر را مشاهده می کنید.



شکل ۳-۱ سنتز تری آزین ها با استفاده از روش بامبرگر

در این واکنش، واکنش دهنده ها یک نمک آریل دی آزونیم بدست آمده از واکنش آنیلین مربوطه با نیتريت سدیم و هیدروکلریک اسید و هیدرازون پیرویک اسید می باشد. حدواسطهای آزو در مرحله سوم به وسیله سولفوریک اسید در استیک اسید به بنزوتتری آزین تبدیل می شوند.

- ۵،۳،۱-تری آزین های متقارن به وسیله تریمریزاسیون سیانوژن کلراید یا سیانیمیدها سنتز می شوند. بنزوگانامین (با یک استخلاف فنیل و ۲ استخلاف آمینو) از بنزونیتریل و دی سیان دی آمید در دی متوکسی اتان با هیدروکسید پتاسیم تهیه می شوند [۱۰]. در سنتز تری آزین ها به روش پینر [۱۱]، واکنش دهنده ها یک آلکیل یا آریل آمیدین و فسژن می باشند [۱۲-۱۳]. در شکل ۴-۱ مثالی از سنتز تری آزین ها را با استفاده از روش پینر مشاهده می کنیم.



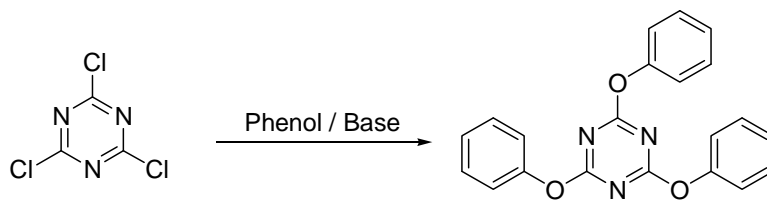
<sup>6</sup> Bamberger

شکل ۱-۴ سنتز تری آزین ها با استفاده از روش پیر

- اخیراً در سنتز ۱،۲،۴-تری آزین ها روش جدیدی را به کار گرفته اند که واکنش الحاقی N-H در هیدرازین به وسیله کاربنوئید مس صورت می گیرد. سپس تحت تأثیر آمونیوم کلراید هسته تری آزین تولید می شود [۱۴].

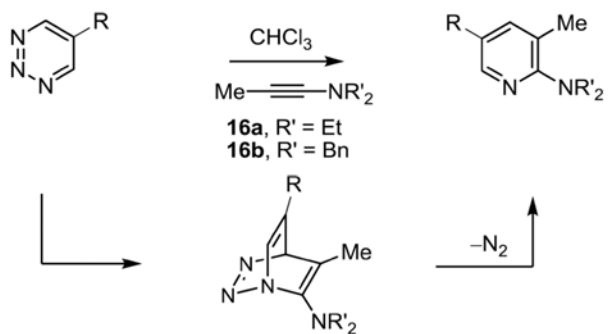
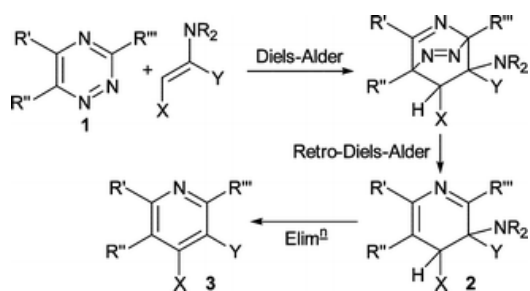
#### ۱-۴-۴- واکنش های تری آزین ها

اگر چه تری آزین ها به صورت آروماتیک می باشند اما انرژی رزونانس آن ها به مراتب خیلی کمتر از بنزن می باشد. واکنش های جایگزینی الکتروفیلی بر روی تری آزین ها مشکل می باشد اما واکنش های جایگزینی نوکلئوفیلی بر روی آنها به مراتب آسان تر از بنزن های کلره شده می باشد. ترکیب ۲،۴،۶-تری کلرو-۱،۳،۵-تری آزین به آسانی به سیانوریک اسید هیدرولیز می شود که این امر به وسیله گرما دادن با آب صورت می گیرد. وقتی که ترکیب تری کلرو-۱،۳،۵-تری آزین با فنول وارد واکنش می شود، ۲،۴،۶-تریس(فنوکسی)-۱،۳،۵-تری آزین ها تولید می شوند (شکل ۱-۵).



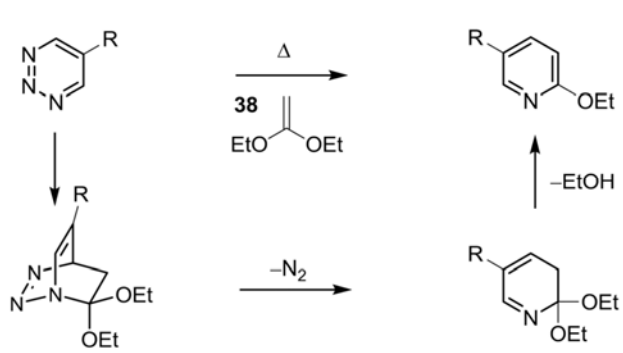
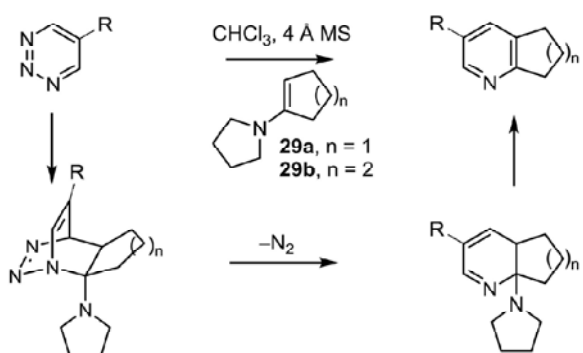
شکل ۱-۵ واکنش تری کلرو-۱،۳،۵-تری آزین با فنول در حضور باز

ترکیبات ۱،۲،۴-تری آزین ها می توانند با دی انوفیل هایی که به صورت غنی از الکترون می باشند وارد واکنش دیلز-آلدر شوند. این واکنش منجر به تولید یک حدواسط بایسیکلیک می شود. سپس یک مولکول گاز نیتروژن را از دست می دهد و یک حلقه آروماتیک را تشکیل می دهد (شکل ۱-۶). در این روش، ۱،۲،۴-تری آزین ها می توانند همچنین با آلکینها وارد واکنش شوند تا حلقه های پیریدینی را تشکیل بدهند [۱۴]. در شکل ۱-۶ انواعی از واکنشهای دیلز-آلدر را برای ترکیبات تری آزین ها با آلکینها و آلکینها مشاهده می کنیم.



واکنش ۴،۲،۱-تری آزین ها با آلکنهای غنی از الکترون

واکنش ۳،۲،۱-تری آزین ها با آلکین های غنی از الکترون



واکنش ۳،۲،۱-تری آزین ها با آلکن های غنی از الکترون

واکنش ۳،۲،۱-تری آزین ها با آلکن های غنی از الکترون

شکل ۶-۱ واکنش دیلز آدر بین تری آزین ها و دی انوفیل های غنی از الکترون