

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



۹۲۲۰۲۰۳۰۸

دانشگاه شهید چمران اهواز
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان :

بررسی واکنش نوکلئوفیلی تری آریل تیو پیریلیوم پرکلرات‌ها با آنیون آزید در مایعات یونی

استاد راهنما:

دکتر آرش مرادزادگان

استاد مشاور:

دکتر فریبا حیدری زاده

نگارنده :

پرستو قنبرزاده

شهریور ماه سال ۱۳۹۲

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- ترکیبات هتروسیکل ۱
- ۲-۱- نمک‌های تیوپیریلیوم ۱
- ۳-۱- روش‌های سنتز نمک‌های تیوپیریلیوم ۲
- ۳-۱-۱- استفاده از پیش ماده‌های غیرحلقوی ۲
- ۳-۲- استفاده از پیش ماده‌های حلقوی ۴
- ۴-۱- واکنش‌های نمک‌های تیوپیریلیوم پرکلرات ۷
- ۴-۱-۱- واکنش‌های نوکلئوفیلی ۷
- ۴-۱-۱-۱- واکنش با کربن نوکلئوفیل ۸
- ۴-۱-۲- واکنش با اکسیژن نوکلئوفیل ۸
- ۴-۱-۳- واکنش با نیتروژن نوکلئوفیل ۹
- ۴-۱-۳-۱- واکنش با آمین‌ها ۹
- ۴-۱-۳-۱-۱- واکنش نمک تیوپیریلیوم با نوکلئوفیل آزید ۹
- ۵-۱- مایعات یونی و شیمی سبز ۱۱
- ۶-۱- ویژگی‌های ساختاری مایعات یونی ۱۲
- ۷-۱- مزایای مایعات یونی ۱۴
- ۸-۱- کاربرد مایعات یونی در فرایندهای شیمیایی ۱۵

۱۶.....	۱-۸-۱- مایع یونی به عنوان واکنشگر.....
۱۶.....	۱-۱-۸-۱- احیا انتخابی پیوندهای دوگانه ی کربن-کربن.....
۱۷.....	۲-۸-۱- استفاده همزمان به عنوان واکنشگر و محیط واکنش.....
۱۷.....	۱-۲-۸-۱- تبدیل آلکیل هالید به آلکیل تیوسیانات در دمای اتاق.....
۱۸.....	۲-۲-۸-۱- نوآرایی بکمن در حضور مایعات یونی.....
۱۹.....	۳-۲-۸-۱- کاهش انتخابی نمک‌های تیوپیریلیوم و پیریلیوم.....
۲۰.....	۴-۲-۸-۱- تبدیل نمک های تری آریل تیو پیریلیوم پرکلرات به مشتقات تیوفن.....
۲۰.....	۳-۸-۱- مایع یونی به عنوان کاتالیست.....
۲۰.....	۱-۳-۸-۱- سنتز مشتقات کوئین اکسالین.....
۲۱.....	۲-۳-۸-۱- سنتز پیرول های چهار استخلافی.....
۲۲.....	۴-۸-۱- مایع یونی به عنوان حلال و کاتالیست.....
۲۲.....	۱-۴-۸-۱- هالوژناسیون الکل ها.....
۲۲.....	۲-۴-۸-۱- آسیلاسیون آنتراسن.....
۲۳.....	۳-۴-۸-۱- استریفیکاسیون.....
۲۳.....	۵-۸-۱- استفاده از مایعات یونی جهت محافظت گروه کربونیل.....
۲۴.....	۹-۱- مایعات یونی دی کاتیونی.....
۲۵.....	۱-۹-۱- سنتز و کاربرد مایعات یونی دی کاتیونی در واکنش های شیمیایی.....

فصل دوم: فعالیت‌های آزمایشگاهی

- ۴۲..... ۱-۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده.....
- ۴۳..... ۲-۲- تهیه نمک‌های تری آریل پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۳..... ۱-۲-۲- تهیه نمک ۶،۴،۲ تری فنیل پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۳..... ۲-۲-۲- تهیه نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- متیل فنیل) پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۴..... ۳-۲-۲- نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- متوکسی فنیل) پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۴..... ۴-۲-۲- تهیه نمک ۶،۲- بیس- (۴- متوکسی فنیل)-۴- فنیل پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۴..... ۵-۲-۲- تهیه نمک نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- کلرو فنیل) پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۵..... ۶-۲-۲- تهیه نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- نیترو فنیل) پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۵..... ۷-۲-۲- تهیه نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- برمو) پیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۶..... ۳-۲- تهیه نمک‌های تیوپیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۶..... ۱-۳-۲- روش عمومی واکنش.....
- ۴۶..... ۱-۱-۳-۲- تهیه نمک ۶،۴،۲- تری فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۷..... ۲-۱-۳-۲- تهیه نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- متیل) تیوپیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۷..... ۳-۱-۳-۲- نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- متوکسی) تیوپیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۷..... ۴-۱-۳-۲- تهیه نمک ۶،۲- بیس (۴- متوکسی فنیل)-۴- فنیل تیوپیریلیوم پرکلرات.....
- ۴۸..... ۵-۱-۳-۲- نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- کلرو) تیوپیریلیوم پرکلرات.....

۴۸	۲-۳-۱-۶- تهیه نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- نیترو فنیل) تیوپیریلیوم پرکلرات
۴۹	۲-۳-۱-۷- نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- برم) تیو پیریلیوم پرکلرات
۴۹	۲-۴- تهیه ی برخی از مایعات یونی دی کاتیونی
۴۹	۲-۴-۱- تهیه ی مایع یونی [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی- ۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی برمید
۴۹	۲-۴-۲- تهیه ی مایع یونی [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی پیریدینیوم)] دی برمید
۵۰	۲-۴-۳- تهیه ی مایع یونی [۱- (۱- پیریدینیوم- ایل- پروپیل)- ۳- متیل ایمیدازولیوم] دی برمید
۵۰	۲-۵- تهیه ی مایعات یونی حاوی آنیون آزید
۵۰	۲-۵-۱- تهیه ی مایع یونی [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی- ۳- متیل ایمیدازولیوم)] آزید در دمای محیط
۵۱	۲-۵-۲- تهیه ی مایع یونی [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی- ۳- متیل ایمیدازولیوم)] آزید در دمای ۸۰ °C
۵۱	۲-۶- واکنش برخی از نمک های تری آریل تیو پیریلیوم پرکلرات با نوکلئوفیل آزید
۵۱	۲-۶-۱- بهینه سازی شرایط واکنش
۵۲	۲-۶-۲- روش عمومی واکنش
۵۲	۲-۶-۱- واکنش نمک ۶،۴،۲- تری فنیل تیو پیریلیوم با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی- ۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید

۲-۲-۶-۲- واکنش نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴-متیل) تیو پیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان-۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳-متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۵۳
۲-۲-۶-۳- واکنش نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- متوکسی فنیل) تیو پیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان-۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۵۳
۲-۲-۶-۴- واکنش نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴، ۴- دی متوکسی فنیل) تیو پیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۵۴
۲-۲-۶-۵- واکنش نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- کلرو فنیل) تیو پیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۵۴
۲-۲-۶-۶- واکنش نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- برمو فنیل) تیو پیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۵۵
۲-۲-۶-۷- واکنش نمک ۶،۲- دی فنیل-۴- (۴- نیترو) تیوپیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان-۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید	۵۵

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱- سنتز برخی از مشتقات تری آریل پیریدین با استفاده از واکنش نمک‌های تری آریل تیو- پیریلیوم پرکلرات با نوکلئوفیل آزید در حضور مایعات یونی.....	۵۶
۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش.....	۵۶
۳-۲-۱- انتخاب بهترین حلال.....	۵۶
۳-۲-۱-۱- انجام واکنش در حلال های آلی در دمای محیط.....	۵۷
۳-۲-۱-۲- انجام واکنش در دمای جوش حلال های آلی.....	۵۸

عنوان	صفحه
۳-۲-۱-۳- استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال.....	۵۹
۳-۲-۲- بهینه سازی نوع نوکلئوفیل.....	۶۱
۳-۲-۳- بهینه سازی مقدار نوکلئوفیل.....	۶۳
۳-۲-۴- بهینه سازی مقدار حلال واکنش.....	۶۳
۳-۳- بررسی واکنش نوکلئوفیلی نمک‌های تری آریل تیوپیریلیوم پرکلرات با ILN ₃	۶۵
۳-۳-۱- بررسی داده های طیفی محصول حاصل از واکنش نمک ۲،۴،۶- تری فنیل تیوپیریلیوم با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۶۵
۳-۳-۲- بررسی داده های طیفی محصول حاصل از واکنش نمک ۲،۴،۶- دی فنیل ۴- (۴-متیل) تیوپیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۶۷
۳-۳-۳- بررسی داده های طیفی محصول حاصل از واکنش نمک ۲،۴،۶- دی فنیل ۴- (۴- متوکسی فنیل) تیوپیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۶۹
۳-۳-۴- بررسی داده های طیفی محصول حاصل از واکنش نمک ۲،۴،۶- دی فنیل ۴- (۴، ۴- دی متوکسی فنیل) تیوپیریلیوم پرکلرات با واکنشگر [۱،۱- (بوتان- ۴،۱- دی ایل)- بیس (دی-۳- متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید.....	۷۱
۳-۴- مکانیسم واکنش نمک های تری آریل تیوپیریلیوم پرکلرات با ILN ₃	۷۴

ضمیمه

طیف‌های IR و NMR و Mass.....	۷۷
------------------------------	----

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۲۵	مراجع و منابع..... چکیده انگلیسی

به نام خدا
چکیده پایان نامه

نام خانوادگی: قنبرزاده	نام: پرستو
عنوان: بررسی واکنش نوکلئوفیلی تری آریل تیوپیریلیوم پرکلرات‌ها با آنیون آزید در مایعات یونی	
استاد راهنما: دکتر آرش مرادزادگان	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
محل تحصیل (دانشگاه): شهید چمران اهواز	گرایش: آلی
تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۱۳۹۲/۶/۳۰	دانشکده: علوم
تعداد صفحات: ۱۴۰	
کلید واژه‌ها: نمک‌های تیوپیریلیوم، آنیون آزید، مایعات یونی دی کاتیونی، شیمی سبز	
چکیده پایان‌نامه:	
<p>در این پروژه واکنش آنیون آزید با برخی از نمک‌های تری آریل تیوپیریلیوم پرکلرات حاوی گروه‌های دهنده و کشنده الکترون بر روی استخلاف‌های فنیل حلقه هتروسیکل با هدف سنتز ترکیبات هتروسیکل ارزشمند در حضور مایعات یونی مورد بررسی قرار گرفت.</p> <p>تلاش‌های اولیه برای انجام این واکنش در حلال‌های متداول آلی، در دمای محیط و تحت شرایط تقطیر برگشتی انجام گرفت. نتایج نشان داد حلال‌های آلی، محیط مناسبی برای انجام این واکنش نمی‌باشند. به طوری که واکنش بسیار آهسته بوده و بعد از گذشت مدت زمان طولانی مقادیر زیادی از ماده اولیه دست نخورده باقی می‌ماند.</p> <p>با توجه به این نتایج و بر طبق اهداف شیمی سبز، واکنش نمک‌های تری آریل تیوپیریلیوم پرکلرات با آنیون آزید در حضور مایعات یونی دی کاتیونی جدید به عنوان مایع یونی کارویژه مورد بررسی قرار گرفت. بهترین نتیجه در حضور [۱،۱- (بوتان-۴،۱-دی ایل)- بیس (دی-۳-متیل ایمیدازولیوم)] دی برمید و [۱،۱- (بوتان-۴،۱-دی ایل)- بیس (دی-۳-متیل ایمیدازولیوم)] دی آزید به ترتیب به عنوان حلال و واکنشگر به دست آمد.</p> <p>به این ترتیب، برای اولین بار تبدیل نمک‌های تیوپیریلیوم به تری آریل پیریدین و تری آریل [۱،۱-تیاپین] که به طور گسترده‌ای به عنوان بلوک‌های ساختمانی در بسیاری از مواد شیمیایی کشاورزی و دارویی استفاده می‌شوند، در حضور مایعات یونی دی کاتیونی جدید به عنوان حلال و واکنشگر بدون استفاده از کاتالیزورهای متداول و حلال‌های آلی انجام گردید.</p>	

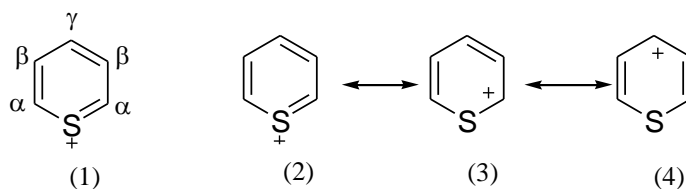
۱-۱- ترکیبات هتروسیکل

ترکیبات آلی شناخته شده ساختارهای گوناگونی دارند. بسیاری از این ساختارها دارای سیستم حلقوی می‌باشند. اگر سیستم حلقوی، متشکل از اتم‌های کربن و حداقل یک عنصر دیگر مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد باشد، هتروسیکل نامیده می‌شود.

ترکیبات هتروسیکل به دو صورت طبیعی و سنتزی وجود دارند. این ترکیبات محدوده استفاده وسیعی داشته و در این میان استفاده‌های داروئی، پزشکی و کشاورزی سهم عمده‌ای دارند [۱-۳]. عمده‌ی ترکیبات هتروسیکل که دارای کاربرد عملی هستند، از منابع طبیعی استخراج نشده‌اند بلکه از طریق واکنش‌های شیمیایی از پیش‌ماده‌های هتروسیکل و غیر هتروسیکل سنتز می‌شوند. یکی از پیش‌ماده‌های هتروسیکل که با واکنش تبدیل برای سنتز دیگر ترکیبات هتروسیکل ارزشمند استفاده می‌شوند، نمک‌های تیوپیریلیوم می‌باشند.

۲-۱- نمک‌های تیوپیریلیوم^۱

نمک‌های تیوپیریلیوم یکی از مهمترین ترکیبات هتروسیکل شش عضوی کاتیونی هستند که دارای هترو اتم گوگرد می‌باشند. کاتیون تیوپیریلیوم دارای ساختارهای رزونانسی است، همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده بار مثبت در موقعیت‌های α و γ قرار می‌گیرد و آنیون‌هایی از قبیل ClO_4^- و BF_4^- یا PF_6^- می‌توانند در کنار این کاتیون قرار بگیرند.



(شکل ۱-۱)

^۱ -Thiopyrylium salts

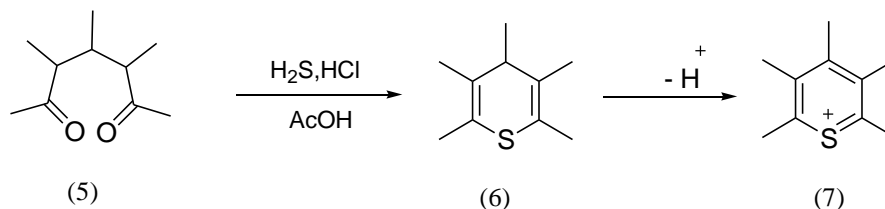
۳-۱- روش های سنتز نمک های تیوپیریلیوم

در سنتز این مواد از پیش ماده های حلقوی و غیر حلقوی استفاده می شود.

۱-۳-۱- استفاده از پیش ماده های غیر حلقوی

یکی از معمول ترین روش های تهیه این نمک ها، واکنش حلقه زایی ۵،۱- پنتا دی ان های

اشباع (۵) با H_2S و HCl می باشد (واکنش ۱-۱).



(واکنش ۱-۱)

این واکنش اغلب در حضور استیک اسید انجام می شود که نقش پروتون زدایی از حد واسط

۴H-تیوپیران (۶) و ایجاد تیوپیریلیوم (۷) مربوطه را دارد.

با توجه به شرایط، واکنش های متنوعی از قبیل Na_2S ، ZnS ، $Na_2S_2O_3$ برای تأمین گوگرد

نوکلئوفیلی استفاده شده اند. فراهم شدن محیط اسیدی مورد نیاز برای انجام واکنش، می تواند با

استفاده از اسیدهای مختلف طرح ریزی شود. استفاده از اسیدهای معدنی مثل $HClO_4$ ، HI ، HBr ،

P_2O_5 ، HF و یا در مواردی نیز استفاده از مخلوط HCl و $AcOH$ برای افزایش قدرت اسید

گزارش شده است [۴]. استفاده از اسیدهای لوئیس مانند BF_3 ، $AlCl_3$ ، $FeCl_3$ ، $SnCl_4$ و $SbCl_5$

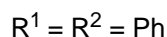
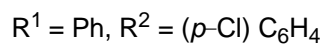
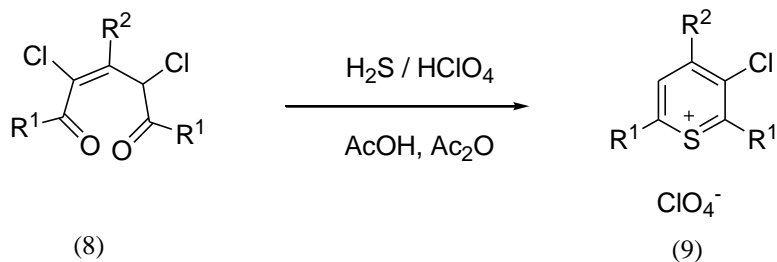
نیز برای تسریع پروتون زدایی گزارش شده است [۵].

ساختار دی کتون و ماده جاذب هیدرید نیز در سرعت واکنش مؤثرند. از این روش برای

سنتز نمک هایی با گروه های آریل در موقعیت α ، هیدروژن یا متیل در موقعیت β و هیدروژن،

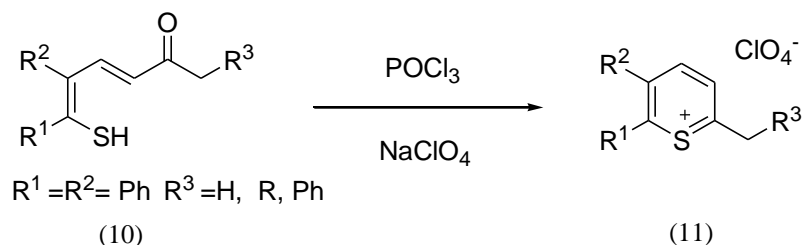
متیل یا آریل در موقعیت γ استفاده می شود.

از ۵،۱- دی کتون‌های غیراشباع نیز می‌توان برای سنتز مشتقات تیوپیریلیوم استفاده کرد
(واکنش ۱-۲) [۶].



(واکنش ۱-۲)

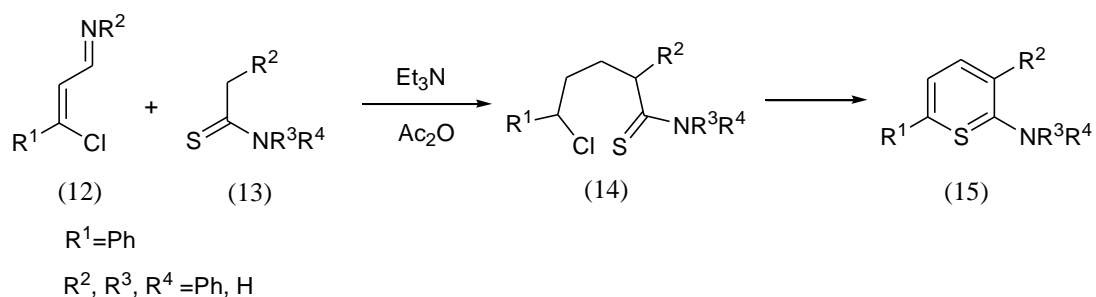
روشی دیگر برای تهیه مشتقات تیوپیریلیوم استفاده از ۵- مرکاپتو ۴،۲- پنتا دی انون در حضور POCl_3 و NaClO_4 است (واکنش ۱-۳) [۷].



(واکنش ۱-۳)

در سال ۱۹۷۱ هارتمن^۱ روش سنتز دو جزئی را برای تهیه آمینو تیوپیریلیوم‌ها گزارش کرد. در این واکنش از ۳- کلرو پروپن ایمونیوم پرکلرات و یک تیو استامید استفاده شده است
(واکنش ۱-۴) [۸].

1- Hartmann

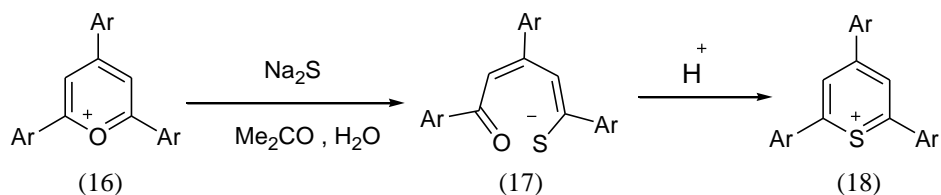


(واکنش ۱-۴)

۱-۳-۲- استفاده از پیش ماده‌های حلقوی

یکی از مفیدترین روش‌های تهیه نمک‌های تیوپیریلیوم، واکنش نمک‌های پیریلیوم با

سدیم سولفید در استون آبی (ویزینگر^۱ و الریش^۲) است (واکنش ۱-۵) [۹].



(واکنش ۱-۵)

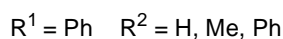
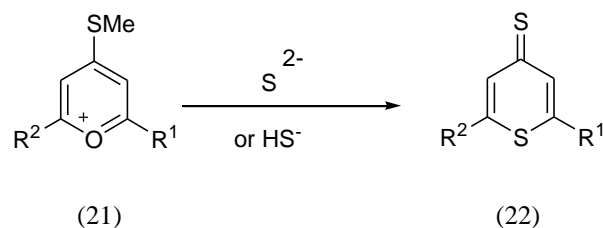
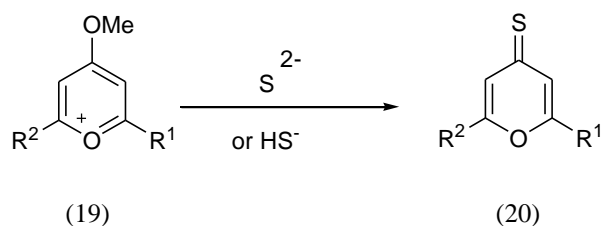
واکنش از حد واسطی با رنگ قرمز بسیار غلیظ که مربوط به آنیون کتو-تیوانولات

غیرحلقوی (۱۷) است می‌گذرد.

در صورت وجود گروه ترک‌کننده خوب روی حلقه پیریلیوم، علاوه بر جابجایی $\text{O} \rightarrow \text{S}$

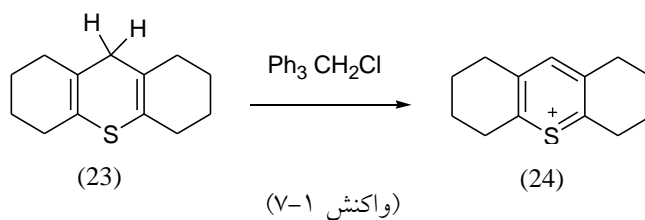
واکنش جانشینی نوکلئوفیلی نیز رخ می‌دهد (واکنش ۱-۶) [۱۰].

1- Wizinger
 2- Ulrich



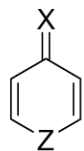
(واکنش ۶-۱)

دیگر پیش ماده‌های حلقوی مورد استفاده تیوپیران‌ها هستند. نمک‌های تیوپیریلیوم به سادگی از اکسایش 2H^- و 4H^- تیوپیران‌های مربوطه با حذف یک هیدروژن از موقعیت ۲ یا ۴ بدست می‌آیند (واکنش ۷-۱). واکنش‌های مورد استفاده غالباً فسفر پنتا کلرید [۱۱]، تری فنیل متیل پرکلرات، تری فنیل متیل کلرید و تری فنیل متیل یدید [۱۲] می‌باشند. این واکنش در حضور اکسیژن به عنوان اکسیدکننده نیز رخ می‌دهد [۱۳].

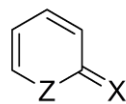


از تیوپیران‌های حاوی پیوند دوگانه خارج از حلقه نیز می‌توان برای سنتز نمک‌های تیوپیریلیوم استفاده کرد. این ترکیبات با توجه به ماهیت اتم یا گروه X که با پیوند دوگانه به حلقه

متصل است می توانند شامل تیوپیران تیون‌ها^۱ ($x = S$) تیوپیرانون‌ها^۲ ($x = O$)، تیوپیران ایمین‌ها^۳ ($x = NR$) و آلکالیدن تیوپیران‌ها^۴ ($x = CR_2$) باشند (شکل ۲-۱).



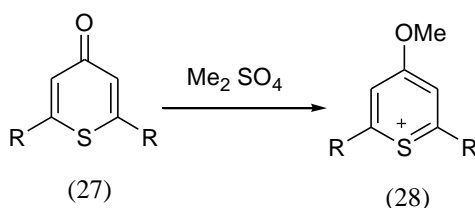
(25)



(26)

(شکل ۲-۱)

استفاده از این ترکیبات این امکان را فراهم می آورد که نمک‌های تیوپیریلیوم با استخلاف‌هایی که از ابتدا روی حلقه وجود ندارند بدست آیند (واکنش‌های ۸-۱ و ۹-۱).

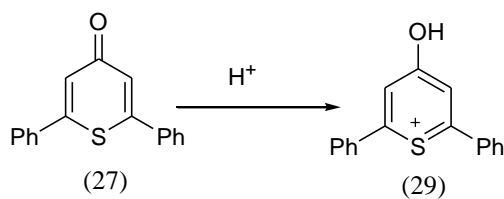


(27)

(28)

R = H, Ph

(واکنش ۸-۱)



(27)

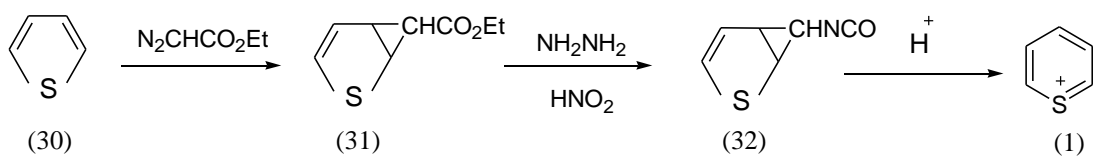
(29)

(واکنش ۹-۱)

-
- 1-Thiopyranthiones
 - 2-Thiopyranones
 - 3-Thiopyranimines
 - 4-Alkylidenthiofurans

در سال ۱۹۶۰ پتیت^۱ استفاده از تیوفن به عنوان پیش ماده حلقوی برای سنتز نمک‌های

تیوپیریلیوم را گزارش کرد (واکنش ۱-۱۰) [۱۴].



(واکنش ۱-۱۰)

۱-۴-۱- واکنش‌های نمک‌های تیوپیریلیوم پرکلرات

از جمله مهم‌ترین خواص شیمیایی این دسته از ترکیبات، انجام واکنش‌های نوکلئوفیلی است

که در ادامه به توضیح برخی از آن‌ها می‌پردازیم.

۱-۴-۱-۱- واکنش‌های نوکلئوفیلی

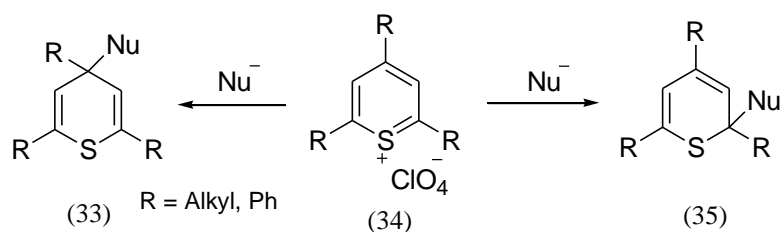
واکنش‌های نوکلئوفیلی در نمک‌های تیوپیریلیوم در موقعیت α یا γ رخ می‌دهد و محصولات

$2H-$ و یا $4H-$ تیوپیران‌های مربوطه بدست می‌آید (واکنش ۱-۱۱). البته با توجه به شرایط انجام

واکنش، انتخابگری می‌تواند متفاوت باشد هر چند در اکثر موارد ارجحیت با محصول افزایشی

$2H-$ (۴۵) است که علت آن را میتوان به چگالی بیشتر بار مثبت در موقعیت α و پایداری

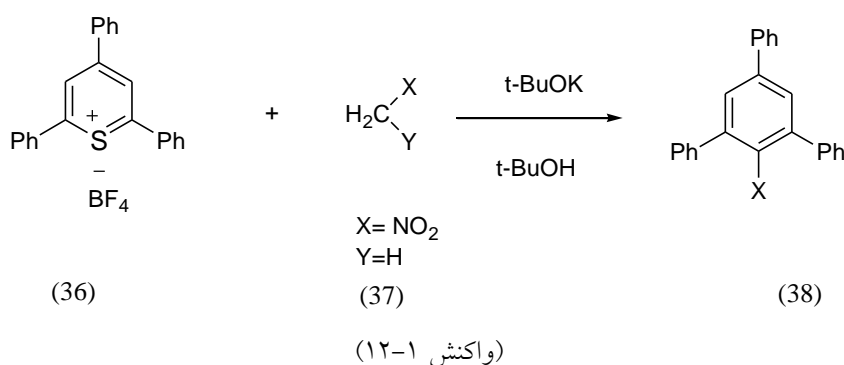
ترمودینامیکی بیشتر محصولات $2H-$ نسبت به $4H-$ تیوپیران‌ها مربوط دانست.



(واکنش ۱-۱۱)

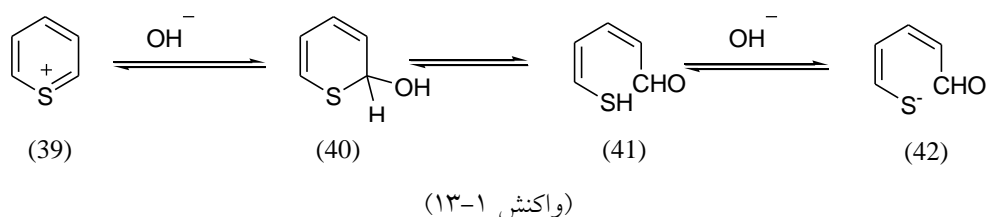
۱-۱-۴-۱- واکنش با نوکلئوفیل کربن

در سال ۱۹۷۱ واکنش ۶،۴،۲- تری فنیل تیوپیریلیوم فلئوئورو بورات با نیترو متان در حضور t-BuOK توسط یوشیدا^۱ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت و تری فنیل نیترو بنزن مربوطه (۳۸) در محیط بازی بدست آمد (واکنش ۱-۱۲) [۱۵].



۱-۱-۴-۲- واکنش با نوکلئوفیل اکسیژن

هیدرولیز کاتیون تیوپیریلیوم در آب و در pH های متفاوت بررسی شده است. این کاتیون در pH > 6 پایدار است و در pH > 11 ترکیب (۴۲) تنها گونه‌ی حاضر در محلول است. این واکنش در حضور اسید برگشت پذیر می‌باشد (واکنش ۱-۱۳) [۱۶].



اگر در موقعیت α یا γ نمک تیوپیریلیوم گروه ترک کننده خوبی وجود داشته باشد، در حضور آب از طریق واکنش جانشینی نوکلئوفیلی به تیوپیرانون (۴۵) تبدیل می‌شود (واکنش ۱-۱۴) [۱۷].

