

وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری
دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش نهایی
طرح پژوهشی

سنتز سیستم جدید سه حلقه ای ایمیدازو تری آزینو تیادی آزین

کد طرح ۲۲۰۱۹

سال : ۱۳۸۵

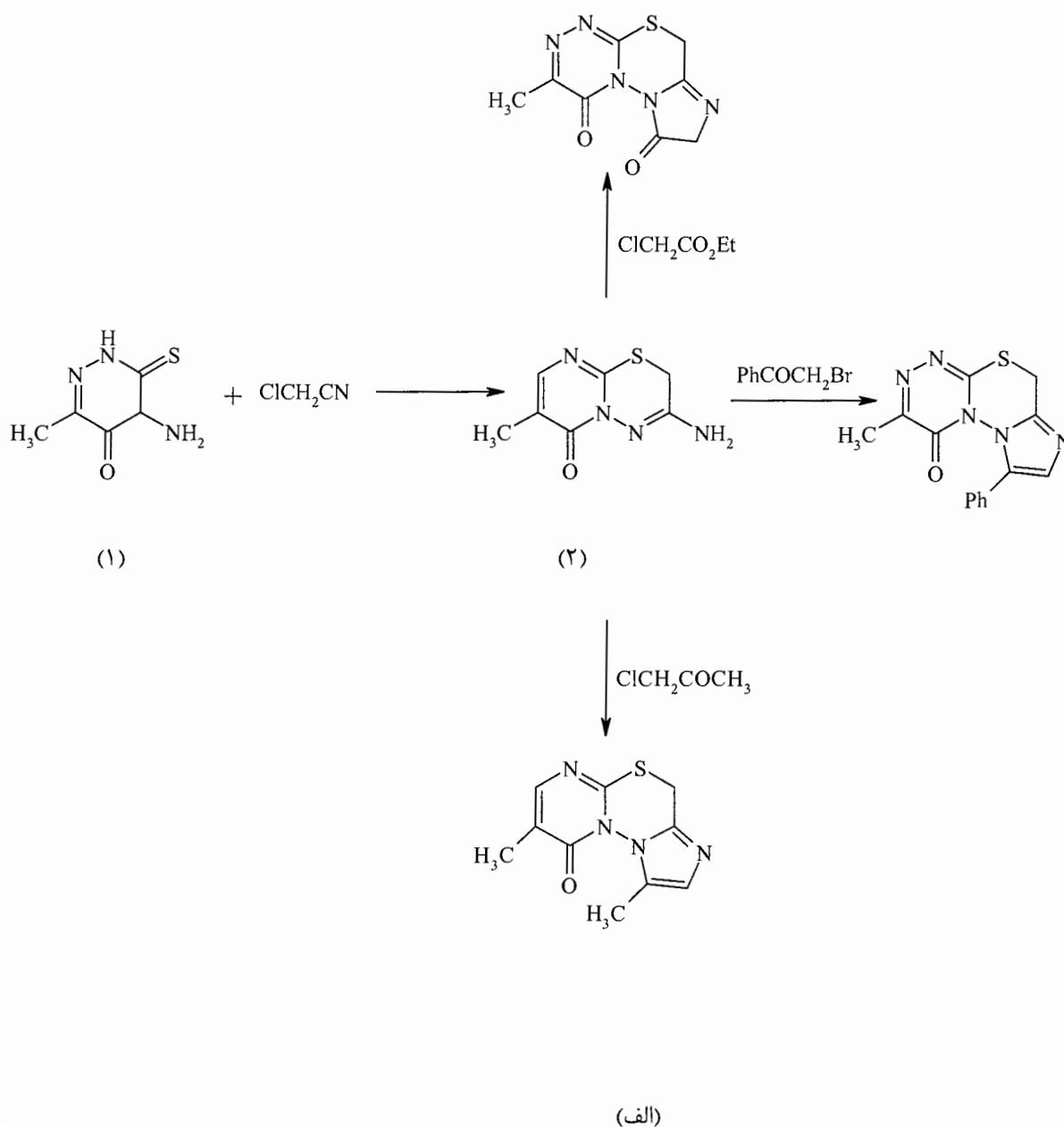
ماه : مهر

مجری : محمد باخرد

این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ های تصویب و خاتمه ی آن به ترتیب ۸۴/۸/۱ و ۸۵/۷/۲۴ می باشد.

چکیده

ابتدا سیستم دو حلقه ای ۷-آمینو-۳-متیل-۸H،۴H-تری آزینو [۱،۴،۲] [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۲) از واکنش ۴-آمینو-۶-متیل-۵-تیو-۱-۲،۴-تری آزین-۳-اون (۱) با کلرو استونیتریل تهیه و در ادامه از واکنش ترکیب (۲) با الکتروفیل‌های دودندانه مختلف مانند فناسیل برمید، کلرواستن و اتیل کلرو استات مشتقاتی از سیستم جدید ایمیدازوتری آزینوتیادی آزین سنتز گردید.



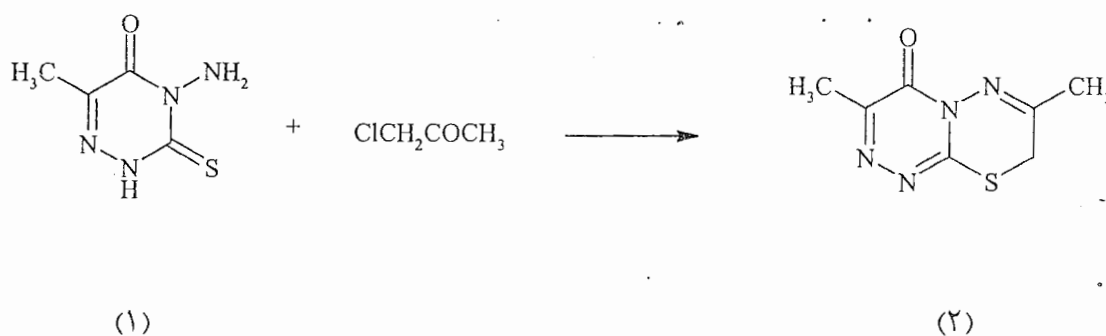
فهرست

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۱	۱-۱) تری آزینو تیادی آزین
۶	۲- سنتز سیستمهای سه حلقه‌ای جدید ایمیدازوتری تری آزینو تیادی آزین
۶	۱-۲) بحث و بررسی نتایج
۷	۲-۲) ۴- آمینو-۶- متیل-۳- تپو-۴،۲،۱- تری آزین-۵-اون (۳)
۸	۳-۲) (۴- آمینو-۶- متیل-۵- اکسو-۵،۴- دی هیدرو-۴،۲،۱- تری آزین-۳- ایل) سولفانیل [متیل سیانید (۴)
۹	۴-۲) ۷- آمینو-۳- متیل-۸H،۴H- [۱،۴،۲] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۵)
۹	۴-۲) ۲- متیل-۹- فنیل- دی متیل-۶H،۱H- ایمیدازو [d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو
۹	[b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۶)
۱۰	۵-۲) ۹،۲- دی متیل-۶H،۱H- ایمیدازو [d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۷)
۱۱	۶-۲) ۲- متیل-۸،۶- دی هیدرو-۹H،۱H- ایمیدازو [d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۸)
۱۳	۳- بخش تجربی
۱۳	۱-۲) روش تهیه ۴- آمینو-۶- متیل-۳- تپو-۴،۲،۱- تری آزین-۵-اون (۳)
۱۳	۲-۳) روش تهیه [۴- آمینو-۶- متیل-۵- اکسو-۵،۴- دی هیدرو-۴،۲،۱- تری آزین-۳- ایل) سولفانیل
۱۳	متیل سیانید (۴)
۱۳	۳- ۳) روش تهیه ۷- آمینو-۳- متیل-۸H،۴H- [۱،۴،۲] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۵)
۱۳	۴- ۳) روش تهیه ۲- متیل-۹- فنیل- دی متیل-۶H،۱H- ایمیدازو [d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو
۱۴	[b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۶)
۱۴	۵-۳) روش تهیه ۹،۲- دی متیل-۶H،۱H- ایمیدازو [d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۷)
۱۴	۶-۳) روش تهیه ۲- متیل-۸،۶- دی هیدرو-۹H،۱H- ایمیدازو [d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-
۱۵	اون (۸)
۱۶	مراجع
۱۷	پیوستها
۱۸	مشخصات دستگاه های استفاده شده

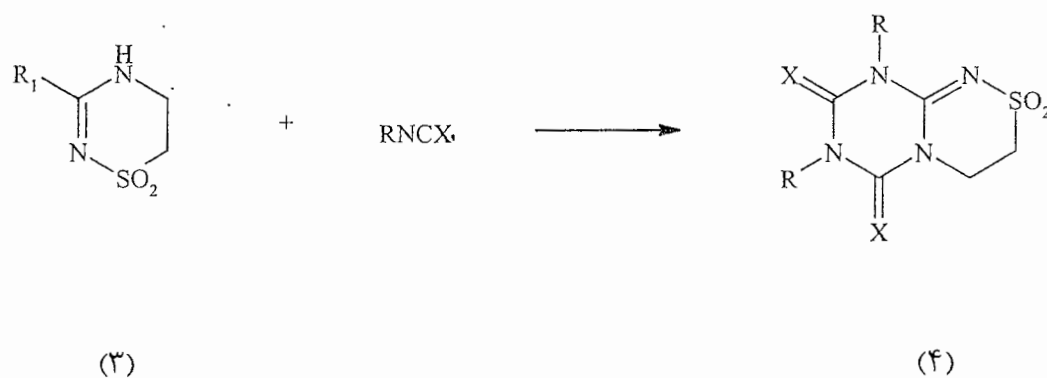
۱-۱) تری آزینو تیادی آزین

ترکیبات تری آزینو تیادی آزین جزء سیستمهایی هستند که تاکنون تعداد کمی از آنها سنتز شده است و آنچه که تا کنون از این سری از ترکیبات ساخته شده در این قسمت آورده می شود.

اولین بار در سال ۱۹۶۸ از واکنش ۴- آمینو-۳-مرکاپتو-۶-متیل-۴،۲،۱- تری آزین - ۵ (۴H) - اون (۱) با کلرواستن، ترکیب ۷،۳- دی متیل-۴- اکسو-۸H،۴H- [۴،۲،۱] تری آزینو [۴،۳- b] [۴،۳،۱] تیادی آزین (۲) سنتز گردید.^۱



در سال ۱۹۷۴ یک گروه فرانسوی مشتقاتی از تری آزینو تیادی آزین دی اکساید (۴) را با استفاده از واکنش تیادی آزین دی اکساید (۳) با واکنشگرهای ایزوسیانات و ایزوتیوسیانات را سنتز نمودند.^۲

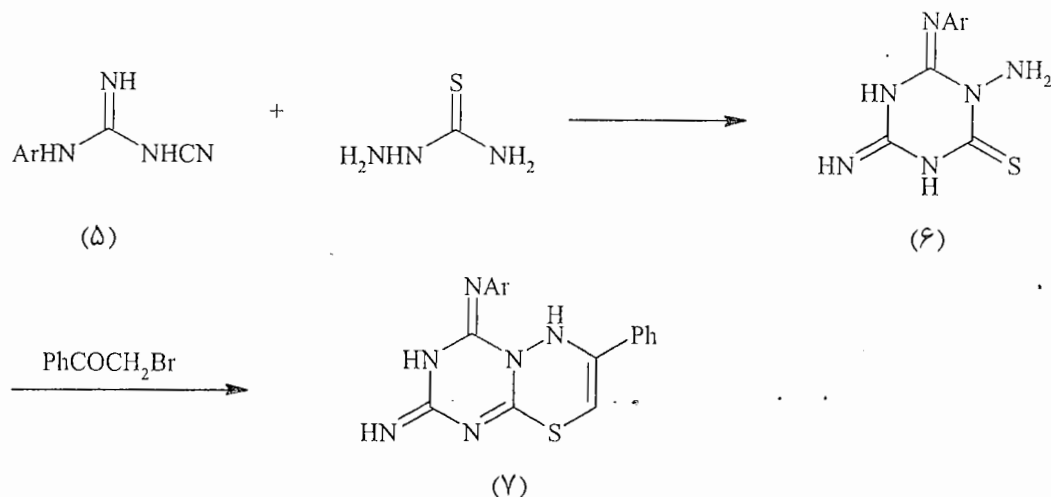


$R_1 = \text{SMe}, \text{OEt}, \text{OPh}$

$R = \text{Me}, \text{allyl}, \text{Ph}$

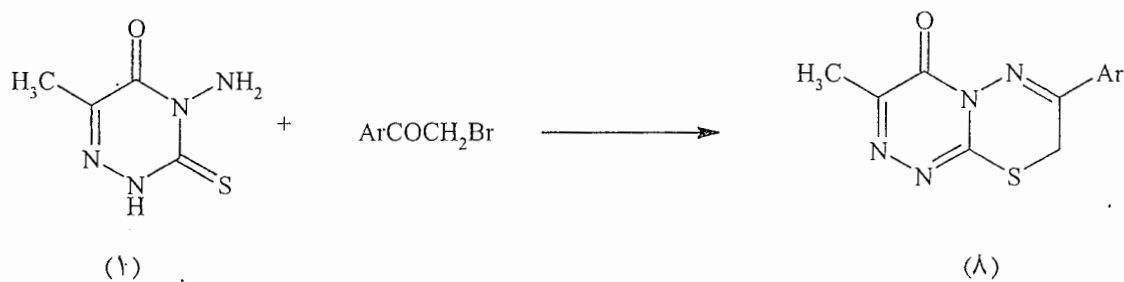
$X = \text{S}, \text{O}$

ترکیب N-سیانو- \dot{N} -آریل گوانیدین (۵) در اثر واکنش با تیوسمی کاربازید، ترکیب-آمینو-۴-آریل ایمینو-۶-ایمینو-۱-هگزاهیدرو-۵,۳,۱-تری آزین-۲- تیون (۶) را ایجاد می‌کند که در مرحله بعد، از واکنش این ترکیب با فناسیل برمید ترکیب ۸-آریل آمینو-۶-ایمینو-۳-فنیل-۴H، ۴H- [۵,۳,۱] تری آزینو [b-۱,۲] [۴,۳,۱] تیادی آزین (۷) تهیه می‌شود.^۳



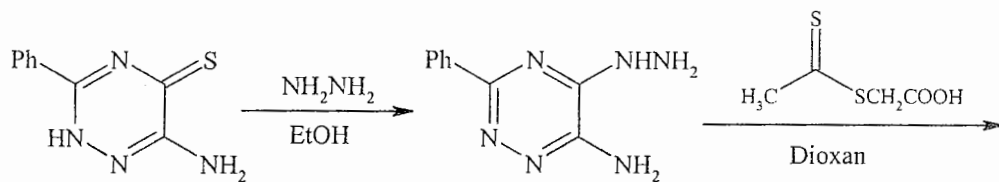
Ar = Ph, P-MeC₆H₄-, P-ClC₆H₄-.

در روشی دیگر، با استفاده از واکنش مشتقات فناسیل برمید با ترکیب (۱) مشتقاتی دیگری از تری آزینو تیادی آزین (۸) سنتز شد.^۴



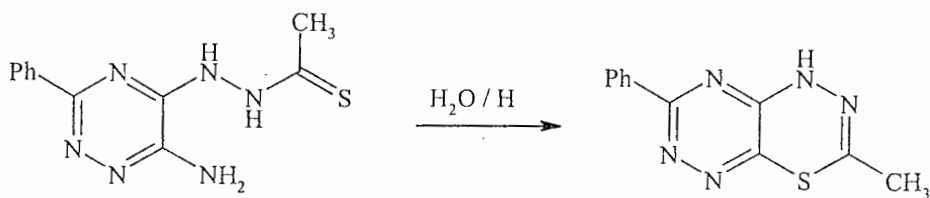
Ar = Ph, P-Br-C₆H₄-, P-Cl-C₆H₄-, P-NO₂-C₆H₄-

سنتز مشتقات دیگری از سیستمهای هتروسیکلی تری آزینو تیادی آزین در سال ۱۹۸۸ توسط نونها فر و همکارانش گزارش شد. در این گزارش آنها از واکنش ۲H-۶-آمینو-۳-فنیل-۱,۲,۴-تری آزین-۵- تیون (۹) با هیدرازین، ترکیب ۶-آمینو-۳-فنیل-۵-هیدرازینو-۱,۲,۴-تری آزین (۱۰) را تهیه و سپس از واکنش این ترکیب با (تیواستیل تیو) اسید استیک ترکیب ۶-آمینو-۳-فنیل-۵- \dot{N} -تیواستیل هیدرازینو (۱۰) -۵- تیون (۱۰) را سنتز نموده که در نهایت این ترکیب در حضور اسیدهای معدنی به ۳-متیل-۷-فنیل-۱H- [۱,۲,۴] تری آزینو [c-۵,۶] [۱,۳,۴] تیادی آزین (۱۲) تبدیل می‌شود.^۵



(۹)

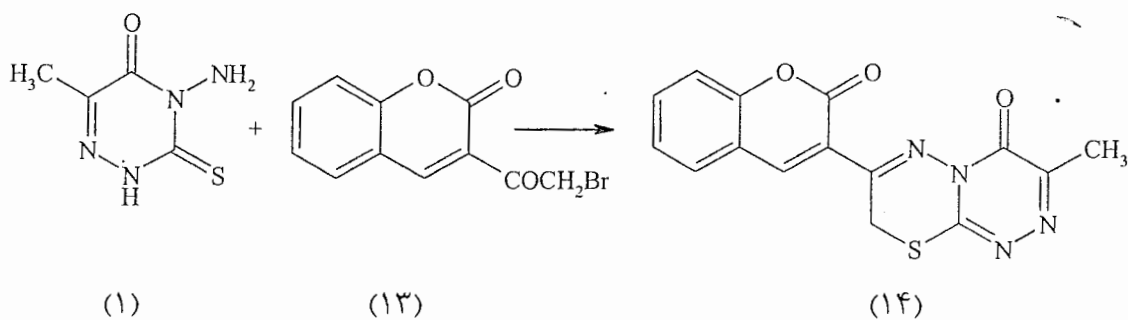
(۱۰)



(۱۱)

(۱۲)

در تحقیقی دیگر از واکنش ترکیب (۱) با کومارین (۱۳) مشتق جدیدی از سیستمهای هتروسیکلی تری آزینو تیادی آزین (۱۴) در سال ۱۹۹۲ توسط راجزوار تهیه گردید.^۶

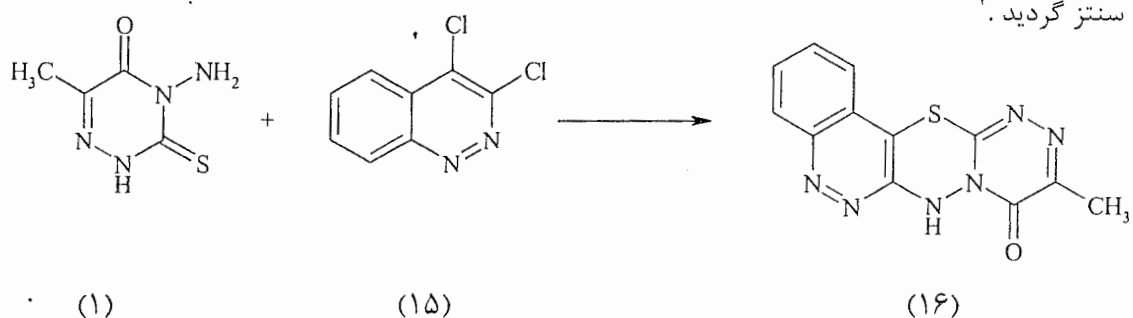


(۱)

(۱۳)

(۱۴)

وبطور مشابه در روشی دیگر از واکنش ترکیب (۱) با ۳،۴-دی کلروسینولین (۱۵) مشتق دیگری از تری آزینو تیادی آزین (۱۶) سنتز گردید.^۷

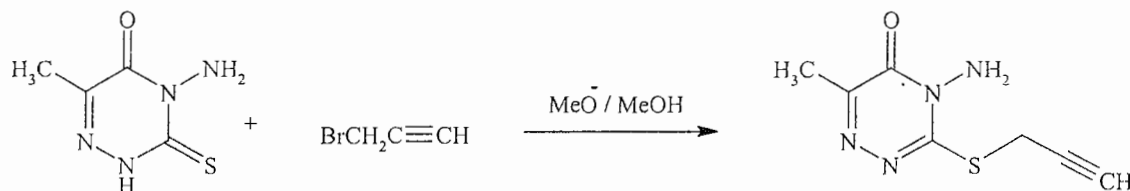


(۱)

(۱۵)

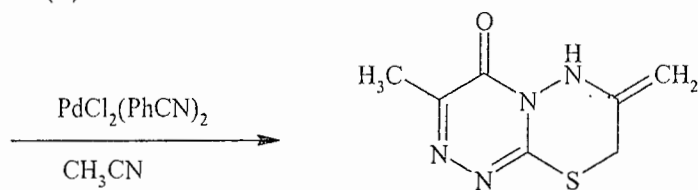
(۱۶)

در سال ۱۹۹۶ مشتقات دیگری از تری آزینو تیادی آزین طبق روش زیرسنتز شد. طبق این روش از واکنش ترکیب (۱) با پروپارژیل برمید در شرایط رفلکس در متانل دارای باز سدیم متوکسید ترکیب (۱۷) تهیه شد که در مرحله بعد از حلقوی شدن این ترکیب در حضور کاتالیزور پالادیم، ترکیب ۸-هیدرو-۳-متیل-۷-متیلن-۴-اکسو-۶H- [۱,۲,۴] تری آزینو [b-۳,۴] [۱,۳,۴] تیادی آزین (۱۸) سنتز گردید.^۸



(۱)

(۱۷)

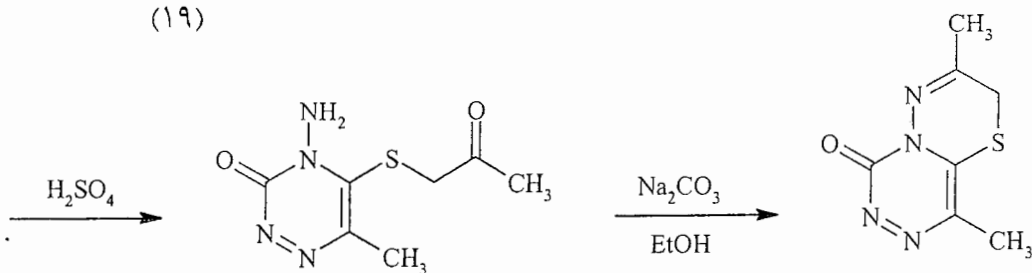


(۱۸)

در گزارشی دیگر ترکیب ۳,۹-دی متیل-۶H- [۱,۲,۴] تری آزینو [b-۴,۵] [۱,۳,۴] تیادی آزین --۶-اون (۲۰) از واکنش ترکیب (۱۹) با پروپارژیل برمید طبق مراحل زیر سنتز گردید.^۹



(۱۹)



(۲۰)

۲- سنتز سیستم‌های سه حلقه‌ای جدید ایمیدازوتری تری آزینو تیادی آزین

۱-۲) بحث و بررسی نتایج

سنتز ترکیبات ناجور حلقه تیادی آزین از سال ۱۹۲۴ آغاز شده و تاکنون مشتقات زیادی از آنها سنتز شده است. از آنجا که این ترکیبات در صنایع مختلف داروئی و شیمیائی موارد استفاده ی زیادی دارند سنتز و بررسی خواص این دسته از ترکیبات از اهمیت به سزائی برخوردار است.

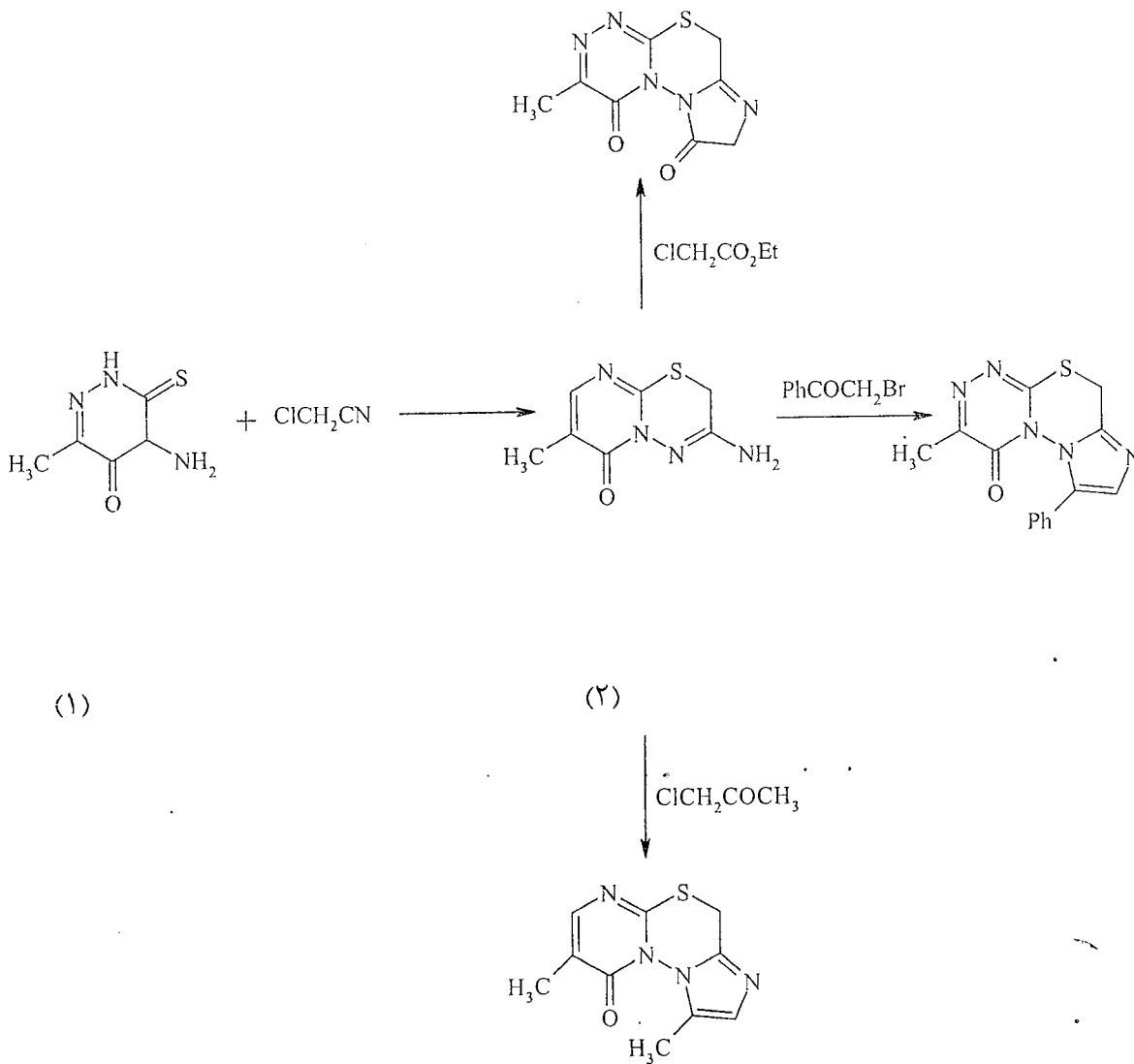
از جمله موارد استفاده از این ترکیبات میتوان به خواص داروئی این ترکیبات اشاره کرد. به عنوان مثال این ترکیبات خواص داروئی گوناگونی از قبیل ضد قارچ^۱، ضد ویروس^۲، ضد باکتری^۳، ضد عفونی کننده^۴، درمان بیماریهای اعصاب^۵، درمان سرطان^۶، درمان بیماری ایدز^۷ و ... می باشد.

به همین منظور و با توجه به اهمیت فراوان این دسته از ترکیبات تصمیم گرفته شد که در این پروژه سنتز سیستم

ایمیدازو تری آزینو تیادی آزین که تاکنون سنتز آن گزارش نشده است سنتز شود.

دراین پروژه ابتدا سیستم دو حلقه ای ۷-آمینو-۳-متیل-۸H،۴H- [۱،۴،۲] تری آزینو [b -۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین- ۴-اون (۲) از واکنش ۴-آمینو-۶-متیل-۵-تیو-۱-۴،۲- تری آزین-۳-اون (۱) با کلرو استونیتریل تهیه و در ادامه از واکنش ترکیب (۲) با الکتروفیل‌های دودندانه مختلف مشتقاتی از سیستم جدید ایمیدازوتری آزینو تیادی آزین سنتز گردید.

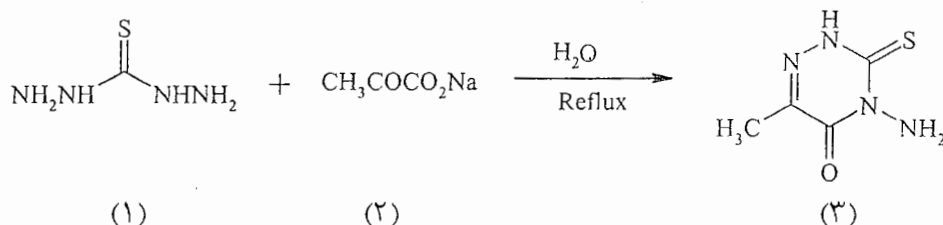
(شکل ۱)



(شکل ۱)

۲-۲) ۴-آمینو-۶-متیل-۳-تیو-۱،۲،۴-تری آزین-۵-اون (۳)

مقادیر با مولهای برابر از ترکیب تیوکربوهیدرازید (۱) با پیرووات سدیم (۲) در حلال آب به مدت یک ساعت رفلکس گردید. سپس محلول واکنش سرد و توسط اسید کلریدریک اسیدی گردید. رسوب ایجاد شده صاف و در حلال اتانول متبلور گردید. در انتها ترکیب (۳) به دست آمد.



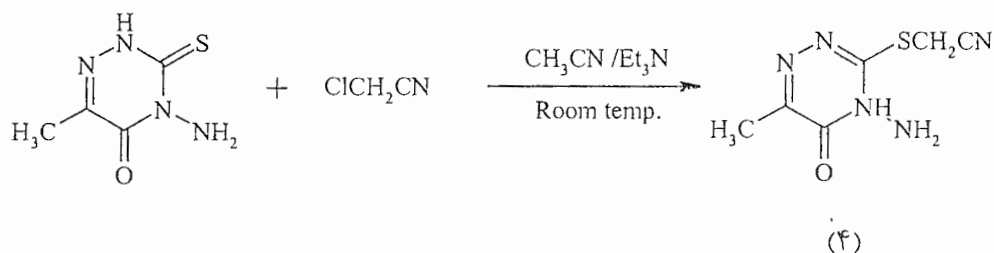
طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به آب کلروفرم را در δ ۳/۳، پیک مربوط به گروه متیل را به صورت یکتائی در δ ۲/۴، پیک مربوط به گروه آمین را به یکتائی در δ ۶/۹ و پیک مربوط به NH حلقه ی تری آزین را به صورت یکتائی در δ ۱۳/۰۳ نشان می دهد. (طیف شماره ۱)

در طیف FT-IR ترکیب (۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است باند کششی مربوط به گروه NH_2 بصورت یک دو شاخه در ناحیه ی $3200 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ و باند کششی مربوط به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) در ناحیه ی 1690 cm^{-1} ظاهر شده است. (طیف شماره ۲).

۳-۲) [۴-آمینو-۶-متیل-۵-اکسو-۴،۵-دی هیدرو-۱،۲،۴-تری آزین-۳-ایل] سولفانیل

متیل سیانید (۴)

یک مول از ترکیب (۳) با دو مول از کلرو استونیتریل در حلال استونیتریل و باز تری اتیل آمین در دمای اتاق همزده شد. پس از اتمام واکنش که به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) مشخص گردید. رسوب ایجاد شده صاف و پس از تبلور در حلال اتانول ترکیب (۴) به دست آمد.

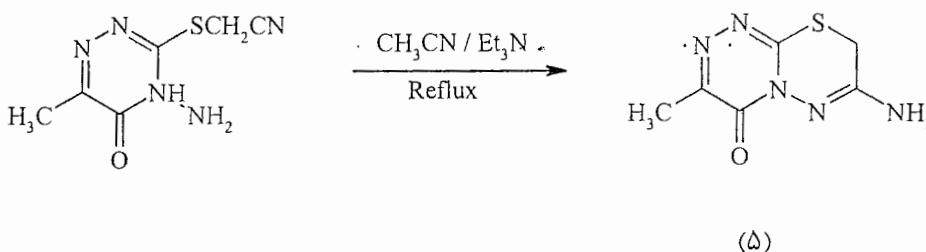


طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال دی متیل سولفوکساید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به آب دی متیل سولفوکساید را در δ ۳/۴، پیک مربوط به گروه متیل را به صورت یکتائی در δ ۲/۳، پیک مربوط به گروه متیلن متصل به گوگرد را به صورت یکتائی در δ ۴/۱ و پیک مربوط به گروه آمین را به صورت یکتائی در δ ۶/۱ نشان می دهد. (طیف شماره ۳)

در طیف FT-IR ترکیب (۴) که به صورت قرص KBr گرفته شده است باند کششی مربوط به گروه NH_2 بصورت یک دو شاخه در ناحیه ی $3340 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ و باند کششی مربوط به گروه سیانید (CN) در ناحیه ی 2250 cm^{-1} و باند کششی مربوط به گروه کربونیل (C=O) در ناحیه ی 1700 cm^{-1} ظاهر شده است. (طیف شماره ۴).

۴-۲) ۷-آمینو-۳-متیل-۸H،۴H-تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۵)

ترکیب (۴) در حلال استونیتریل و باز تری اتیل آمین به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید. سپس حلال واکنش تغلیظ و باقیمانده به وسیله کلروفرم استخراج گردید. که در انتها ترکیب (۵) به دست آمد.



طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال دی متیل سولفوکساید دوتره گرفته شده است پیک مربوط به آب دی متیل سولفوکساید را در δ ۳/۳، پیک پیک مربوط به گروه متیل را به صورت یکتائی در δ ۲/۳، پیک مربوط به گروه

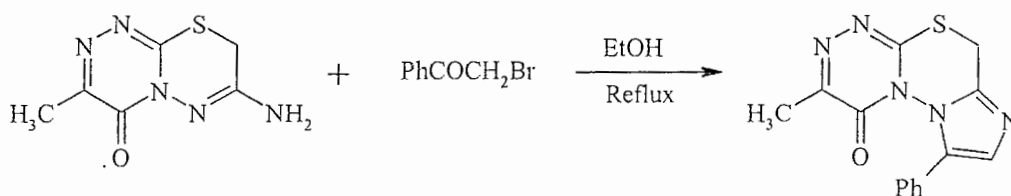
متیلن متصل به گوگرد را به صورت یکتائی در δ ۵/۴ و پیک مربوط به گروه آمین را به صورت یکتائی در δ ۶/۶ نشان می دهد. (طیف شماره ۵)

در طیف FT-IR ترکیب (۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است باند کششی مربوط به گروه NH_2 بصورت یک دو شاخه در ناحیه ی $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده و باند کششی مربوط به گروه سیانید (CN) حذف گردیده است. همچنین باند کششی مربوط به گروه کربونیل (C=O) در ناحیه ی 1690 cm^{-1} ظاهر شده است. (طیف شماره ۶)

۴-۲ (۴-۲) ۲-متیل-۹-فنیل-۵-دی متیل-۶H،۱H-ایمیدازو[d-۲،۱] [۴،۲، ۱] تری آزینو

[b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون (۶)

مقادیر با مولهای مساوی از ترکیب (۵) با فناسیل برمید در حلال اتانول به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش که به وسیله کروماتو گرافی لایه نازک (TLC) مشخص گردید، حلال واکنش تغلیظ و باقیمانده به وسیله ستون کروماتوگرافی با سیستم حلال کلروفرم : متانول (۹۵ به ۵) خالص گردید که در نهایت ترکیب (۶) به دست آمد.



(۶)

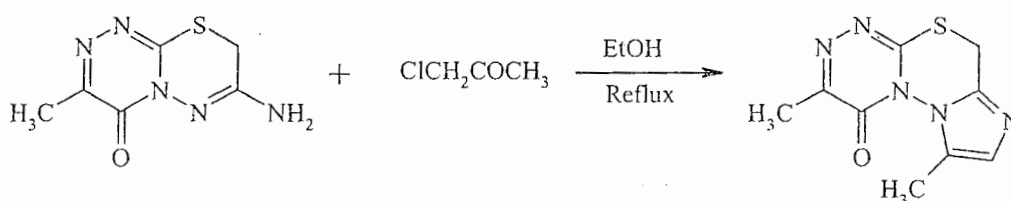
طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال متانول دوتره گرفته شده است پیک مربوط به آب متانول را در δ ۴/۶، پیک مربوط به گروه متیل را به صورت یکتائی در δ ۲/۶، پیک مربوط به گروه متیلن متصل به گوگرد را به صورت یکتائی در δ ۳/۹ و پیک مربوط به هیدروژن حلقه ی ایمیدازول و هیدروژنهای حلقه ی فنیل را به صورت چند تائی در δ ۷/۶-۸/۱ نشان می دهد. (طیف شماره ۷)

در طیف FT-IR ترکیب (۶) که به صورت قرص KBr گرفته شده است باند کششی مربوط به گروه NH_2 حذف گردیده و باند کششی مربوط به گروه کربونیل (C=O) نیز در ناحیه ی 1710 cm^{-1} ظاهر شده است. (طیف شماره ۸).

۲-۵) ۹.۲ - دی متیل-۶H,۱H-ایمیدازو[d-۲,۱] [۴,۲, ۱] تری آزینو[b-۴,۳] [۴,۳,۱] تیادی آزین-۴-

اون(۷)

مقادیر با مولهای برابر از ترکیب (۵) با کلرواستن در حلال اتانول به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش که به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) مشخص گردید، محلول واکنش تغلیظ و باقیمانده به وسیله ستون کروماتوگرافی با سیستم حلال کلروفرم: متانول (۹۵ به ۵) خالص گردید که در انتها ترکیب (۷) به دست آمد.



(۷)

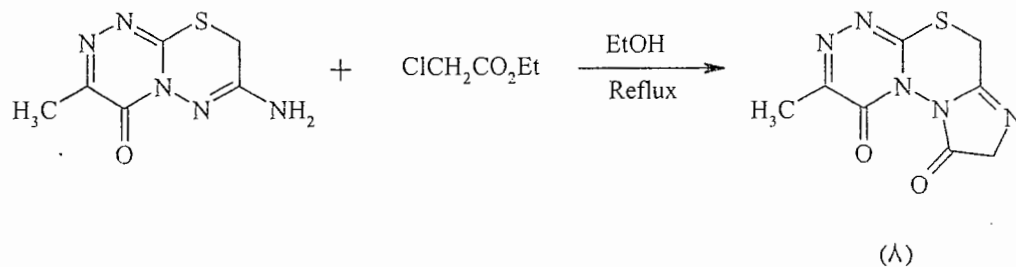
طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال متانول دوتره گرفته شده است پیک مربوط به آب متانول را در δ ۴/۸، پیک مربوط به گروه متیل متصل به حلقه ایمیدازول را به صورت یکتائی در δ ۲/۳، پیک مربوط به گروه متیل متصل به حلقه تری آزین را به صورت یکتائی در δ ۲/۵، پیک مربوط به گروه متیلین متصل به گوگرد را به صورت یکتائی در δ ۳/۹ و پیک مربوط به هیدروژن حلقه ایمیدازول را به صورت یکتائی در δ ۷/۳ نشان می دهد. (طیف شماره ۹)

در طیف FT-IR ترکیب (۷) که به صورت قرص KBr گرفته شده است باند کششی مربوط به گروه NH_2 حذف گردیده و باند کششی مربوط به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) نیز در ناحیه 1700 cm^{-1} ظاهر شده است. (طیف شماره ۱۰).

۲-۶) ۸.۶ - دی هیدرو-۹H,۱H-ایمیدازو[d-۲,۱] [۴,۲, ۱] تری آزینو[b-۴,۳] [۴,۳,۱] تیادی

آزین-۴-اون(۸)

مقادیر با مولهای مساوی از ترکیب (۵) با اتیل کلرو استات در حلال اتانول به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش که به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) مشخص گردید، محلول واکنش سرد و رسوب ایجاد شده صاف و پس از تبلور در حلال اتانول ترکیب (۸) به دست آمد.



طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال متانل دوتره گرفته شده است پیک مربوط به آب متانول را در δ ۴/۸، پیک مربوط به گروه متیل متصل به حلقه تری آزین را به صورت یکتائی در δ ۲/۷، پیک مربوط به گروه متیلن متصل به گوگرد را به صورت یکتائی در δ ۳/۹ و پیک مربوط به هیدروژنهای حلقه ایمیدازول را به صورت یکتائی در δ ۵/۶ نشان می دهد. (طیف شماره ۱۱)

در طیف FT-IR ترکیب (۷) که به صورت قرص KBr گرفته شده است باند کششی مربوط به گروه NH_2 حذف گردیده و باند کششی مربوط به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) نیز در ناحیه 1700 cm^{-1} ظاهر شده است. (طیف شماره ۱۲).

۳- بخش تجربی

۱-۲) روش تهیه ۴- آمینو-۶- متیل-۳- تیو-۴،۲،۱- تری آزین-۵-اون (۳)

مقدار ۰/۰۱ مول (۱/۱ گرم) از ترکیب پیرووات سدیم با ۰/۰۱ مول (۱/۰۶ گرم) تیوکربوهیدرازید در حلال آب (۱۰ میلی لیتر) به مدت یک ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش، محلول واکنش توسط اسید کلریدریک اسیدی گردید. رسوب ایجاد شده صاف و در حلال اتانول متبلور گردید. در نهایت بلورهای زرد رنگ ترکیب (۳) با نقطه ذوب و بازده ۸۰ درصد بدست آمد.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm), ۱۳/۰۳ (s, ۱H, NH), ۶/۹ (s, ۲H, NH_2), ۲/۴ (s, ۳H, CH_3)

FT - IR (KBr disk) : ν ۳۳۰۰، ۳۲۰۰، ۱۶۹۰ cm^{-1}

۲-۳) روش تهیه [۴- آمینو-۶- متیل-۵-اوسو-۵،۴- دی هیدرو-۴،۲،۱- تری آزین-۳- ایل] سولفانیل

متیل سیانید (۴)

مقدار ۰/۰۱ مول (۱/۵۸ گرم) از ترکیب (۳) با ۰/۰۲ مول (۱/۲۷ میلی لیتر) کلرو استو نیتریل در حلال استو نیتریل (۱۰ میلی لیتر) و باز تری اتیل آمین (۲ میلی لیتر) به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. رسوب ایجاد شده صاف و در حلال اتانول متبلور گردید. بلورهای زرد رنگ ترکیب (۴) با نقطه ذوب ۱۸۷ درجه سانتیگراد و بازده ۷۵ درصد بدست آمد.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO} - d_6$) : δ (ppm), ۶/۰ (s, ۲H, NH_2), ۴/۱ (s, ۲H, S- CH_2), ۲/۳ (s, ۳H, CH_3)

FT - IR (KBr disk) : ν ۳۳۴۰، ۳۲۵۰، ۲۲۵۰، ۱۷۰۰ cm^{-1}

۳-۳) روش تهیه ۷- آمینو-۳- متیل-۸H،۴H- [۱،۴،۲] تری آزینو [b-۴،۳] [۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-

اون (۵)

مقدار ۰/۰۰۵ مول (۱ گرم) از ترکیب (۴) در حلال استون نیتریل (۵ میلی لیتر) و باز تری اتیل آمین (۱ میلی لیتر) به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش محلول واکنش تغلیظ و به وسیله کلروفرم استخراج گردید. در نهایت ترکیب (۵) با نقطه ذوب ۱۱۵ درجه سانتیگراد و بازده ۵۲ درصد بدست آمد.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO - d_6) : δ (ppm), ۶/۶ (s, ۲H, NH₂), ۵/۴ (s, ۲H, S-CH₂), ۲/۳ (s, ۳H, CH₃)

FT - IR (KBr disk) : ν ۳۳۰۰, ۳۲۰۰, ۱۶۹۰ cm^{-1}

۳-۴) روش تهیه ۲-متیل-۹-فنیل-دی متیل-۶H,۱H-ایمیدازو[d-۲,۱] [۴,۲,۱] تری آزینو

[b-۴,۳] [۴,۳,۱] تیادی آزین-۴-اون(۶)

مقدار ۰/۰۰۱ مول (۰/۲ گرم) از ترکیب (۵) با ۰/۰۰۱ مول (۰/۲ گرم) فناسیل برمید در حلال اتانول (۵ میلی لیتر) به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول واکنش تغلیظ و به وسیله ستون کروماتوگرافی با حلال کلروفرم: متانول (۵ به ۹۵) جداسازی گردید. در انتها ترکیب (۶) با نقطه ذوب ۱۱۱-۱۱۰ درجه سانتیگراد و بازده ۵۵ درصد به دست آمد

$^1\text{HNMR}$ (CD30D) : δ (ppm), ۷/۶-۸/۱ (m, ۷H, phenyl&imidazo), ۳/۹ (s, ۲H, S-CH₂),

۲/۶ (s, ۳H, CH₃)

FT - IR (KBr disk) : ν ۱۷۱۰ cm^{-1}

۳-۵) روش تهیه ۲-دی متیل-۶H,۱H-ایمیدازو[d-۲,۱] [۴,۲,۱] تری آزینو [b-۴,۳] [۴,۳,۱]

تیادی آزین-۴-اون(۷)

مقدار ۰/۰۰۱ مول (۰/۲ گرم) از ترکیب (۵) با ۰/۰۰۲ مول (۰/۱۵ میلی لیتر) کلرو استن در حلال اتانول

(۵ میلی لیتر) به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول واکنش تغلیظ و به وسیله ستون کروماتوگرافی با حلال

کلروفرم: متانول (۵ به ۹۵) جداسازی گردید. در پایان ترکیب (۷) با نقطه ذوب ۱۵۲-۱۵۱ درجه سانتیگراد و بازده ۴۴ درصد به دست آمد.

$^1\text{HNMR}$ (CD30D) : δ (ppm) , $7/3$ (s , 1H , imidazo) , $3/9$ (s , 2H , S-CH $_2$) , $2/5$ (s , 3H , CH $_3$)

, $2/3$ (s , 3H , CH $_3$)

FT – IR (KBr disk) : ν 1700 cm^{-1}

۶-۳) روش تهیه ۲-متیل-۶،۸-دی هیدرو-۱H-۹H-ایمیدازو[۱،۲-d][۴،۲،۱] تری آزینو[۴،۳-b]

[۴،۳،۱] تیادی آزین-۴-اون(۸)

مقدار ۰/۰۰۱ مول (گرم) از ترکیب (۵) با ۰/۰۰۱ مول (۱/۱ میلی لیتر) اتیل کلرو استات در حلال اتانول (۳ میلی لیتر) به مدت ۸ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول واکنش تغلیظ و به وسیله ستون کروماتوگرافی با حلال کلروفرم : متانول (۹۵ به ۵) جداسازی گردید. در انتها ترکیب (۸) با نقطه ذوب ۱۴۳-۱۴۴ درجه سانتیگراد و بازده ۵۶ درصد به دست آمد.

$^1\text{HNMR}$ (CD30D) : δ (ppm) , $5/6$ (s , 2H , imidazo) , $3/9$ (s , 2H , S-CH $_2$) , $2/7$ (s , 3H , CH $_3$)

FT – IR (KBr disk) : ν 1700 cm^{-1}

مراجع

References

١. K. Zauer, J. Puşkus, Y. Nyitrai, G. Hornyak, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 12(3), 259(1968), *Chem. Abs.*, 71, 1243859h(1968)
٢. A. Etienne, A. Leberre, Y. Giorgetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (9-19.pt.2), 1917(1974)
Chem. Abs., 82, 112050r(1974)
٣. J. Ghittoo, R. Valanilap, *Aust. J. Chem.*, 29(5), 1051(1976)
Chem. Abs., 85, 46603g(1976)
٤. S. Bala, R. Gupta, S. Rakeshp, M. L. Singh, *Indian. J. Chem., Sect. B.*, 16B(6)481(1978)
٥. H. Neunhoffer, M. Dostert, H. Hammann, *Synthesis.*, 10, 778(1988)
٦. R. V. Rayaeswor, *Mat. Acad. Sci. Lett. (Indian)*, 15(8)1992
Chem. Abs., 13, 51174x(1992)
7. K. Gupta, *J. Ind. Chem. Soc.*, 67, 4, 351(1992)
8. M. M. Heravi and P. Khosrofar, *J. Sci. I. R.*, 7, 2(1996)
9. M. M. Heravi, G. Rajabzadeh, M. Rahimizadeh, M. Bakavoli and M. Ghassemzadeh, *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, 175, 193(2001)
10. M. M. Heravi, G. Rajabzadeh, M. Rahimizadeh, M. Bakavoli and M. Ghassemzadeh, *Molecules* 6, M237 (2001)
11. M. Bakavoli, M. Bkherad, M. Rahimizadeh and M. M. Heravi, *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, 178, 1157 (2003)
12. J. M. Evans, C. S. Fake, T. C. Hamilton, R. H. Rager, G. A. Showell, *J. Med. Chem.*, 27, 1127(1984)

پیوست ها

مشخصات دستگاه های استفاده شده

در بررسیهای طیف سنجی و اندازه گیری دماهای نقطه ذوب ترکیبات سنتز شده از دستگاههای زیر استفاده شده است .

Bruker AC 100 MHZ

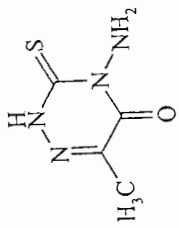
۱-دستگاه FT-NMR

Electrothermal 9100

۲- دستگاه اندازه گیری نقطه ذوب

4300- Shimadzu Res.: 0.025 cm⁻¹

۳-دستگاه FT-IR



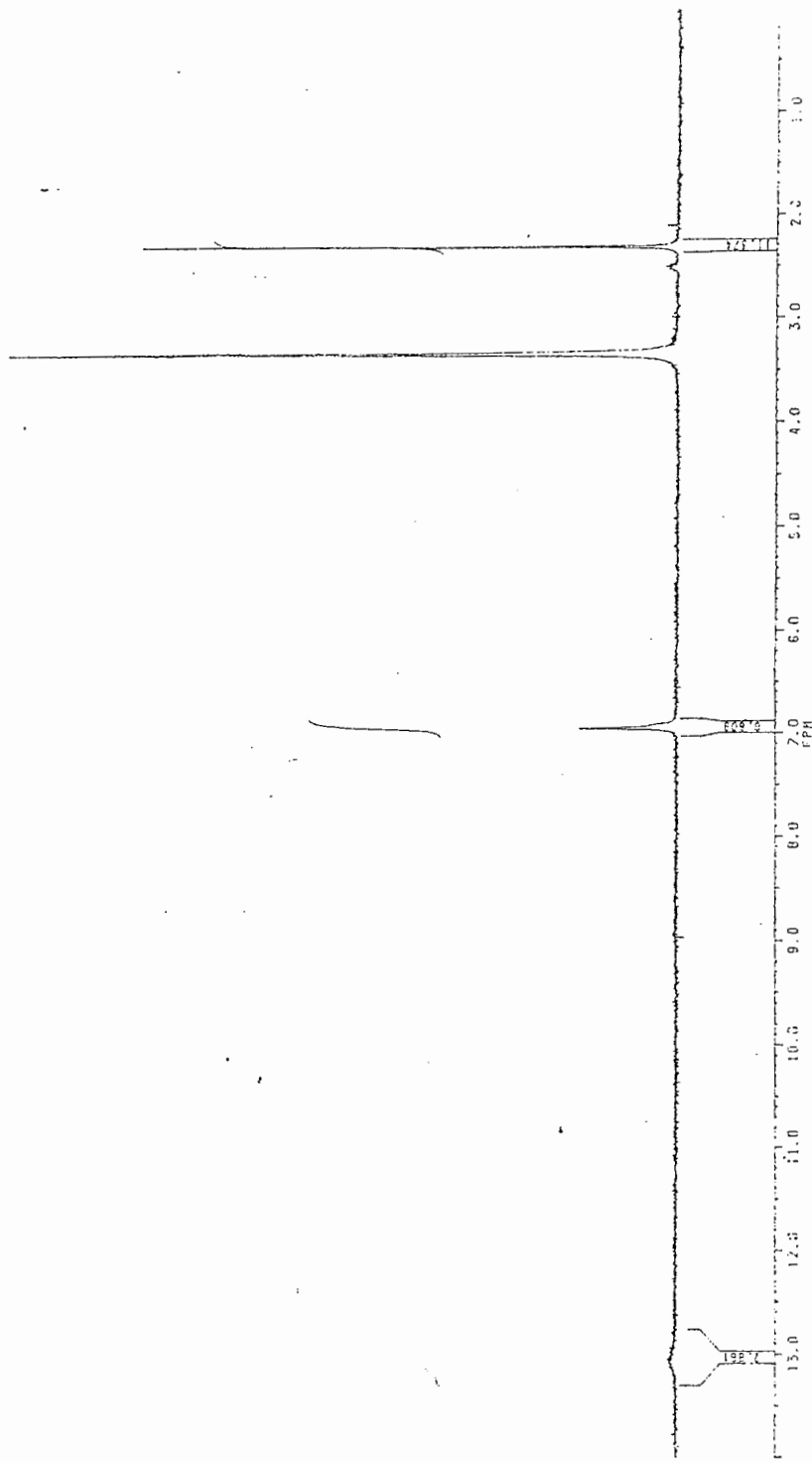
2.1274
2.1282
2.1290

1.1271
1.1281

6.3229

8.9536

13.2250



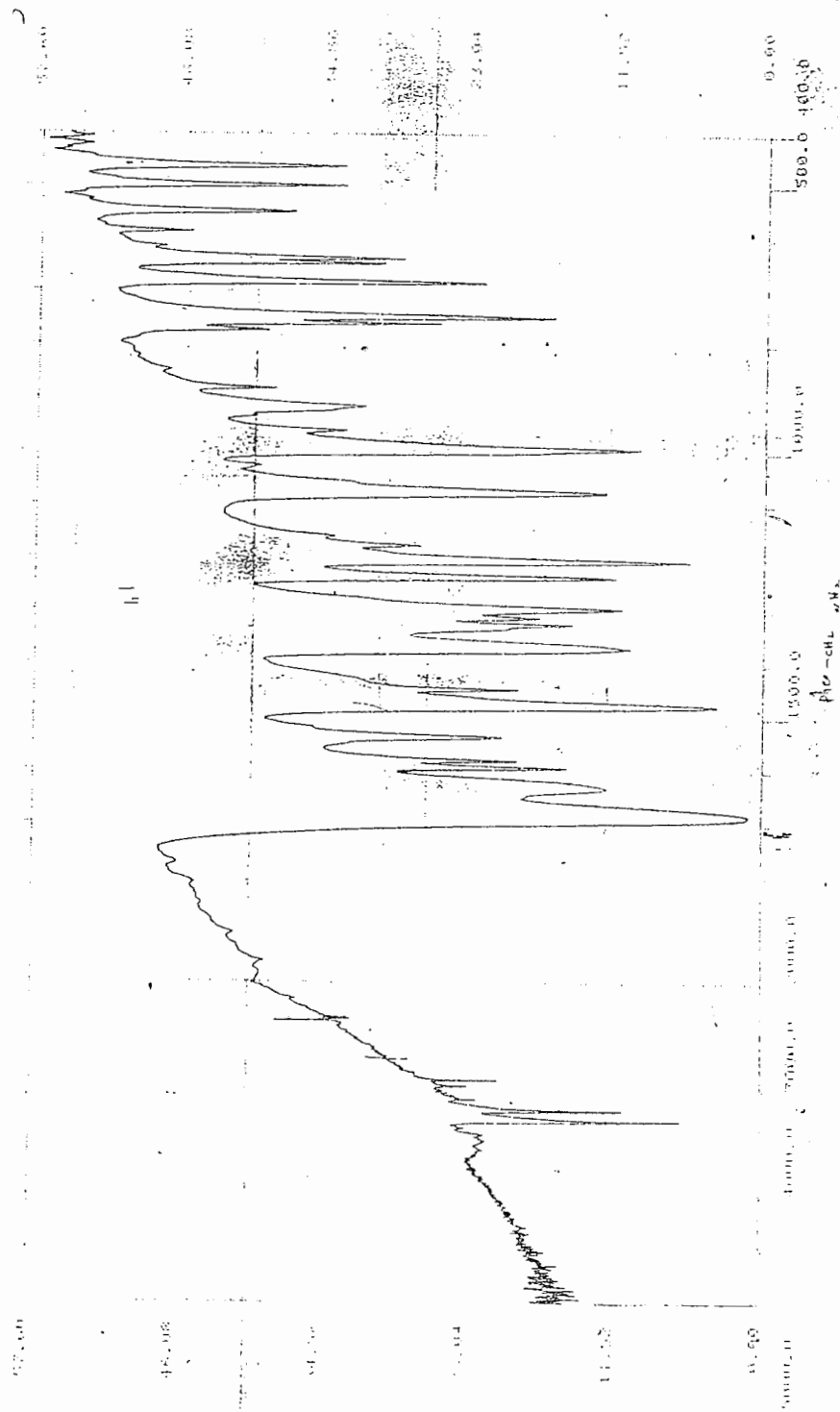
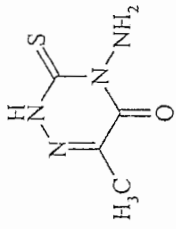
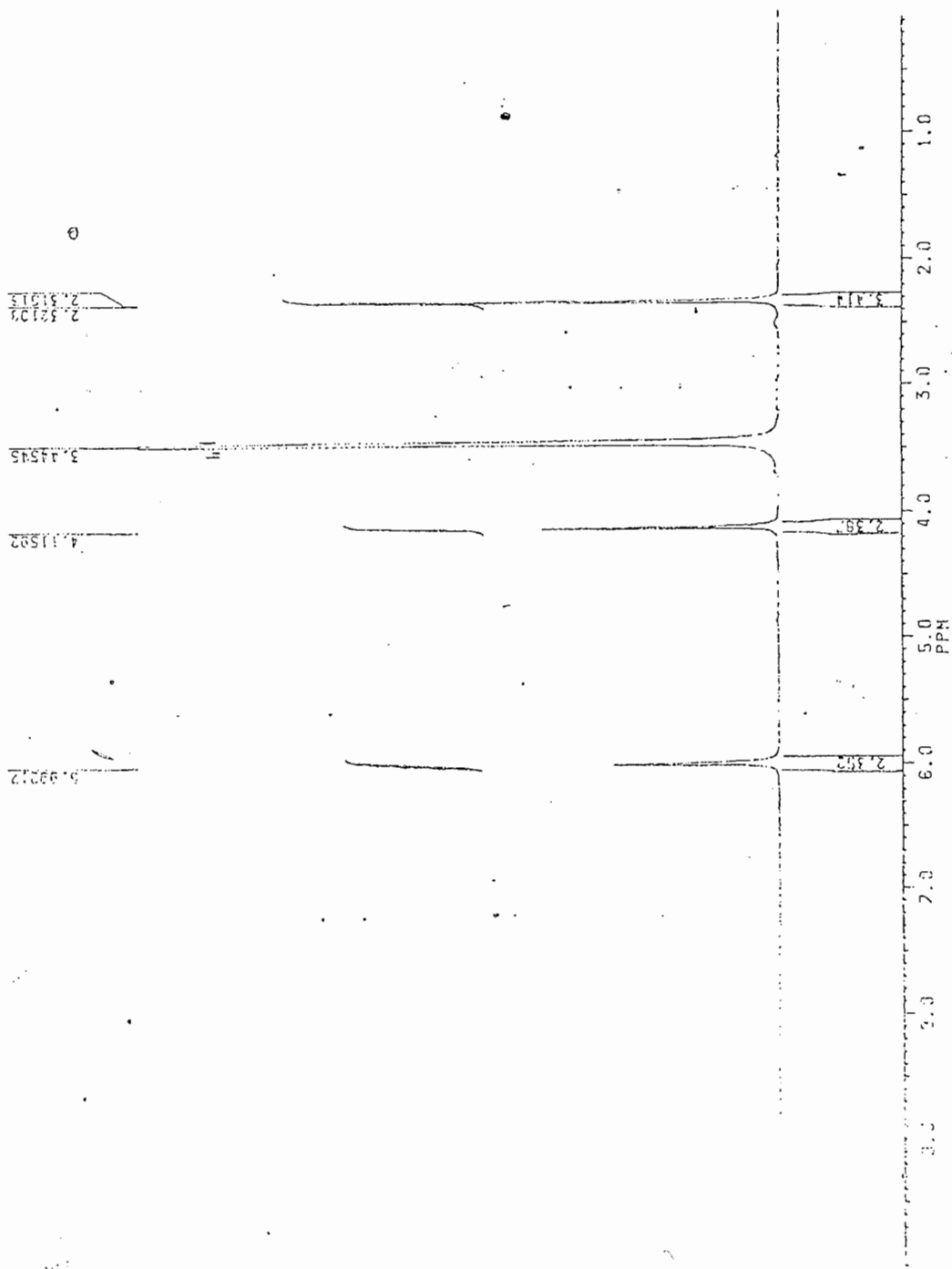
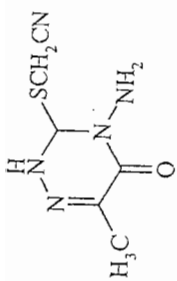
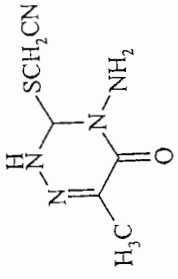


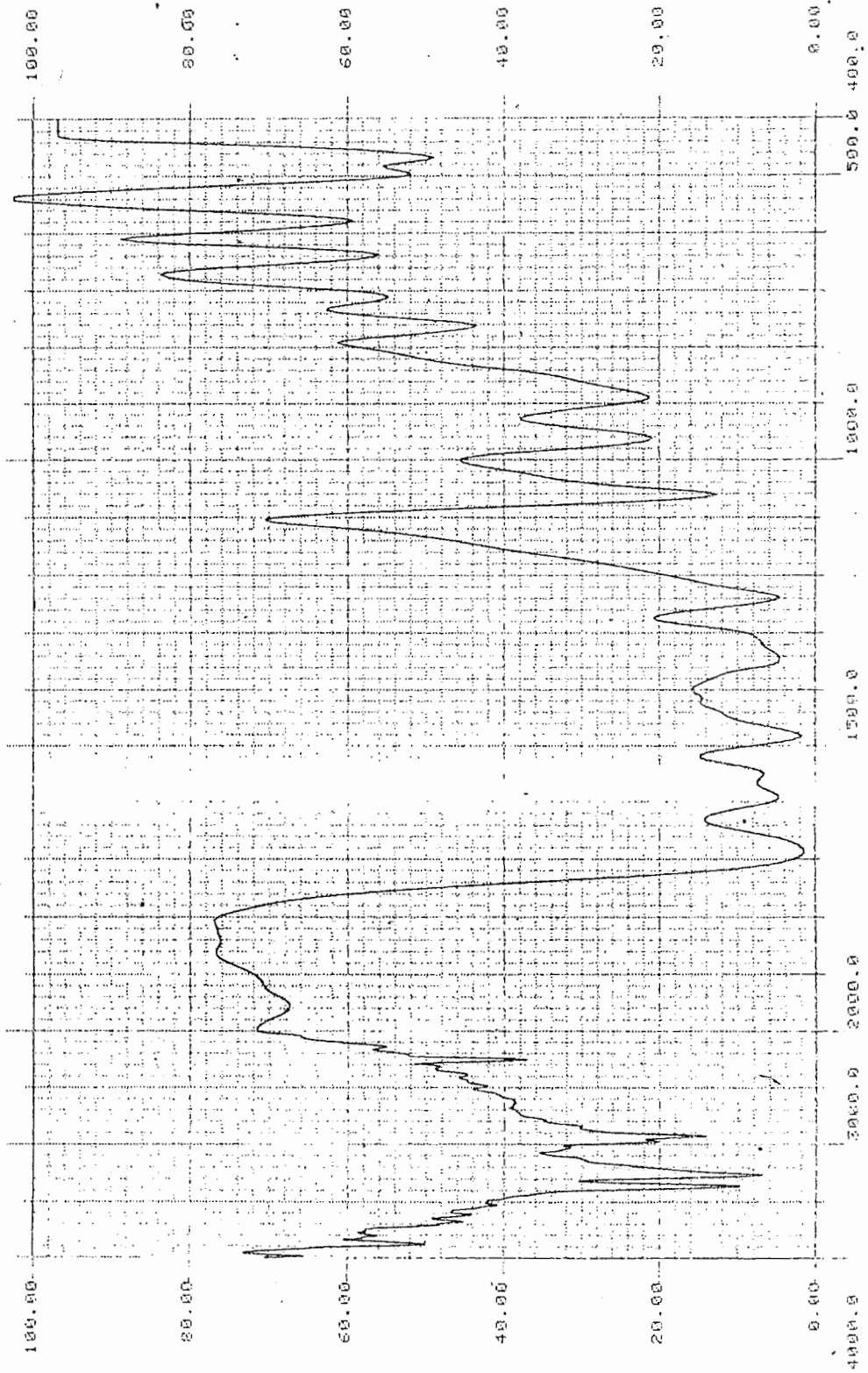
Fig 4.10. IR spectrum of 4-Amino-3-phenylmercapto-6-methyl-1,2,4-triazin-5-one.

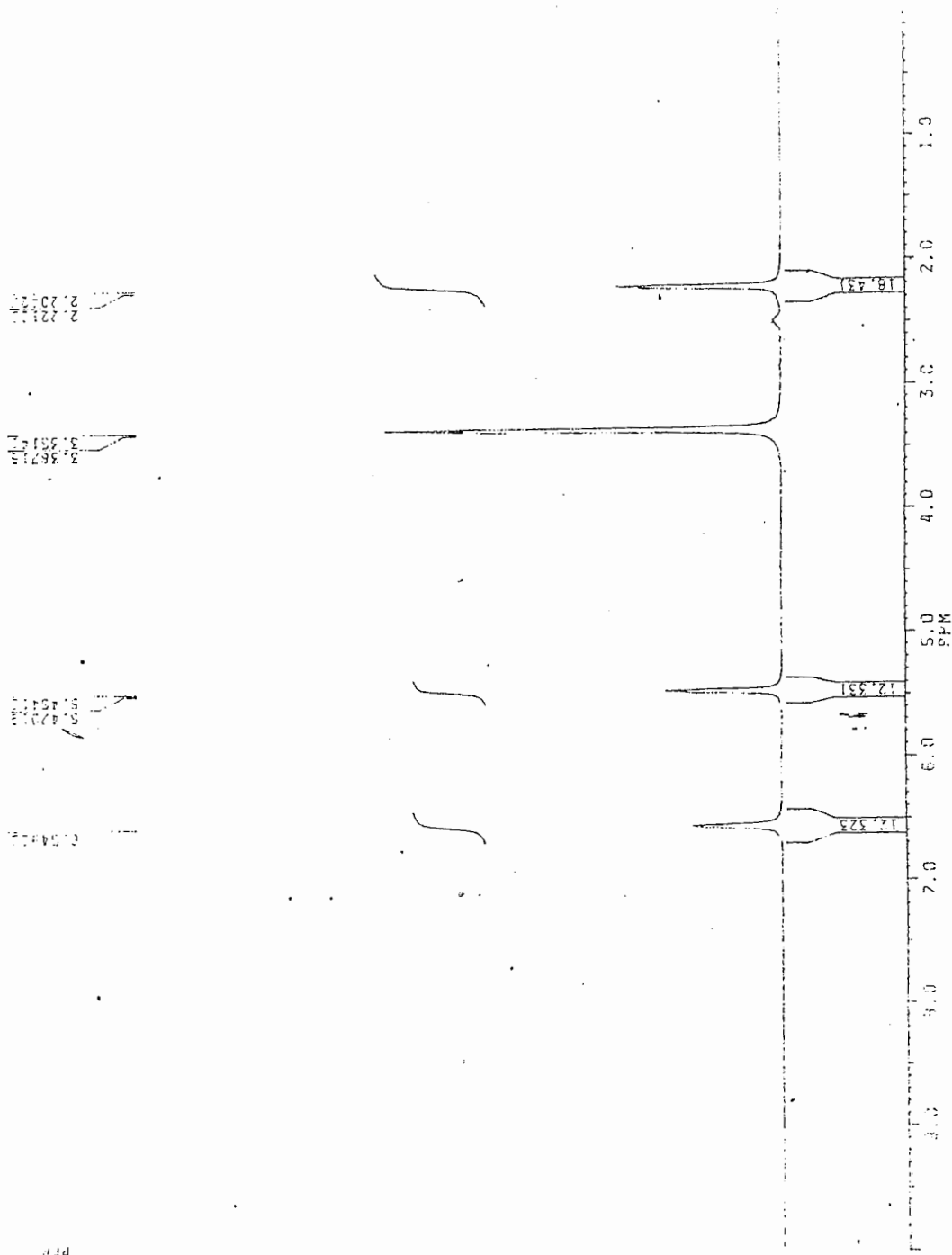
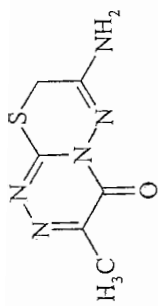


(طيف شماره ٤)



D





PPM

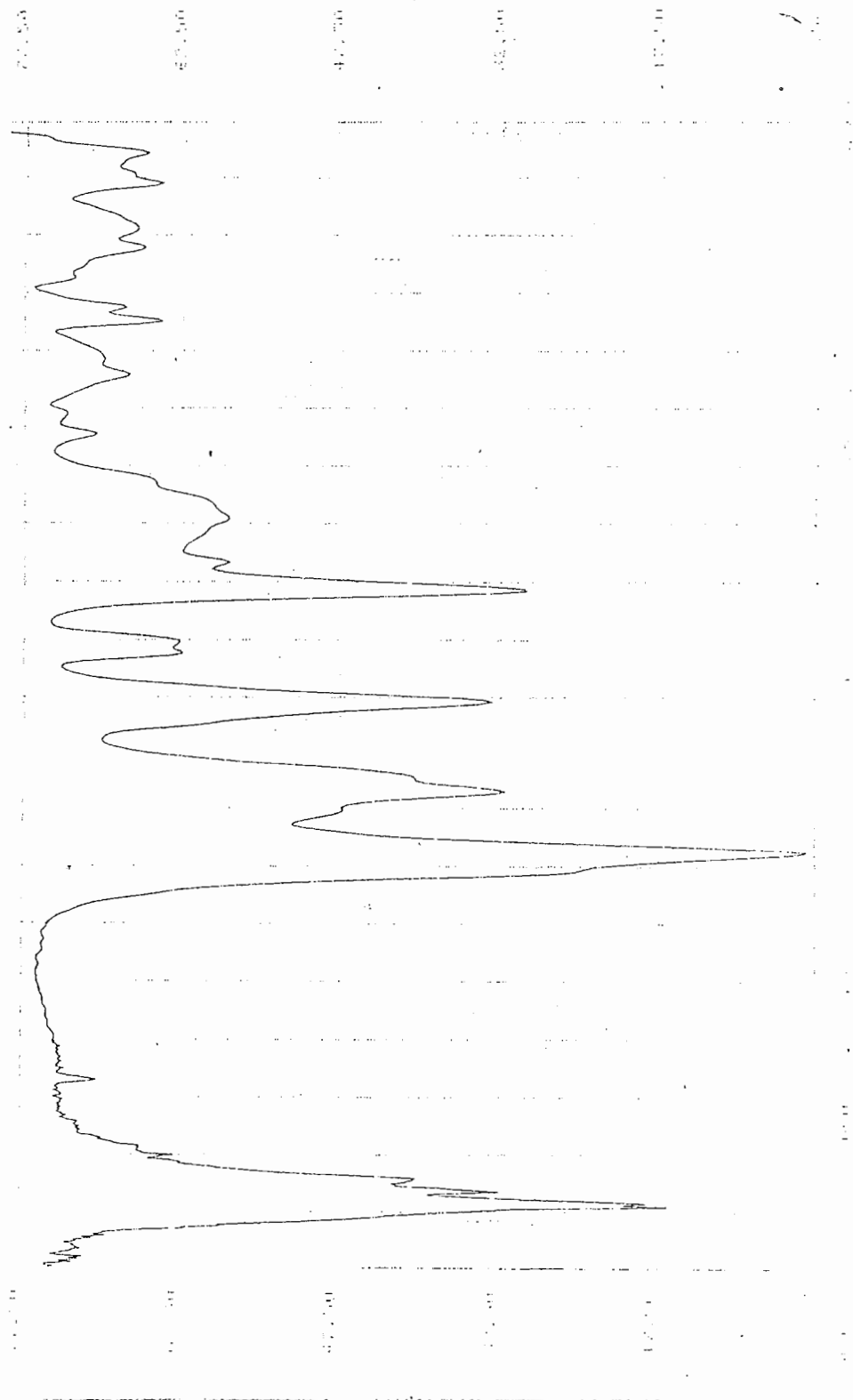
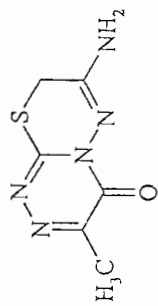
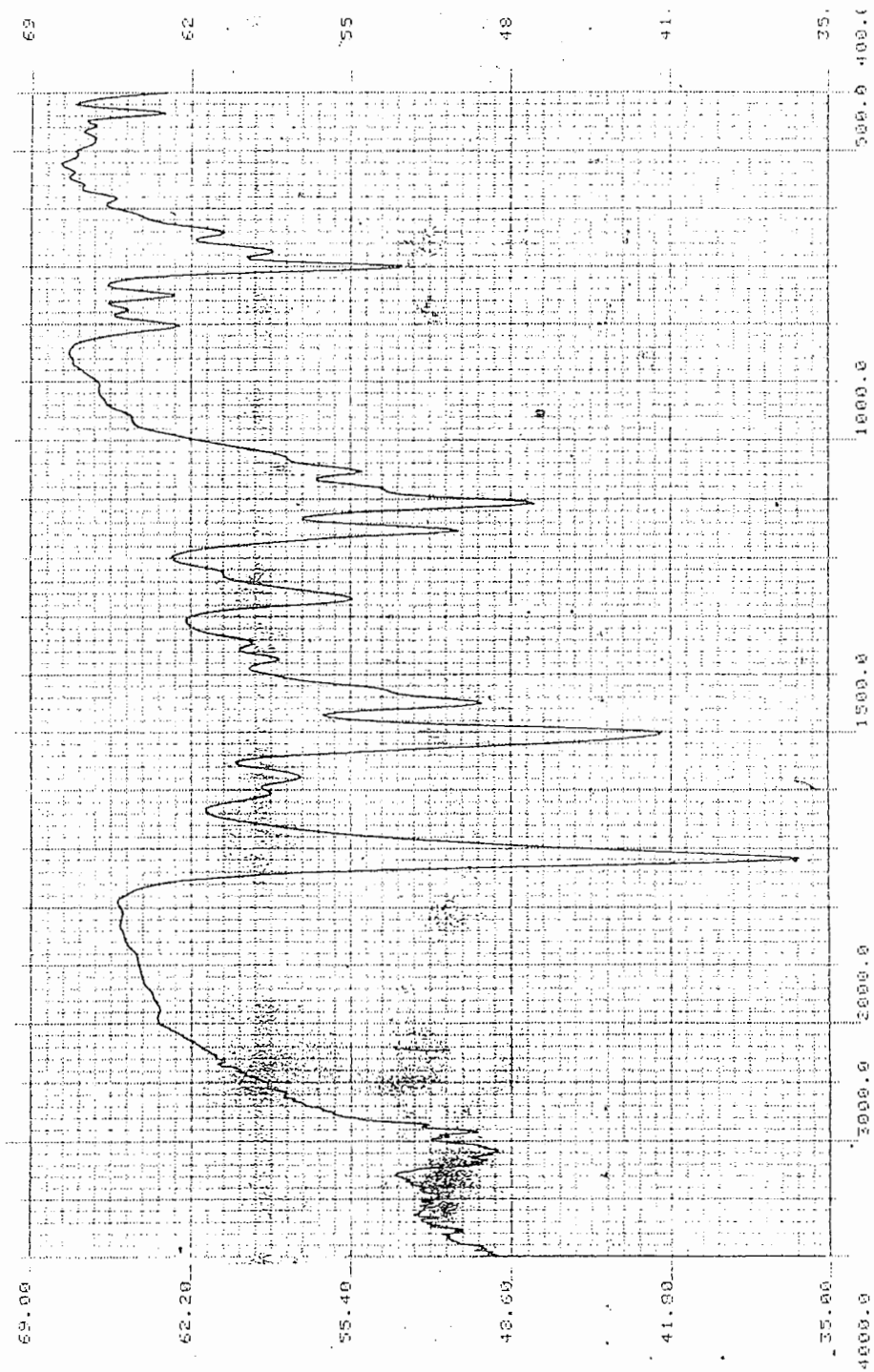
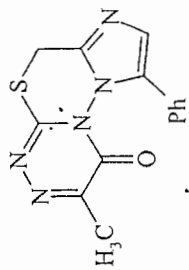
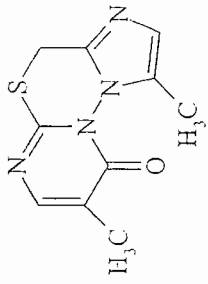


Fig 4.44. IR spectrum of 9-methyl-3-phenyl-1,2,4-triazino [1,3,4] thiadiazin-6-one .

(طيف شماره ۸)



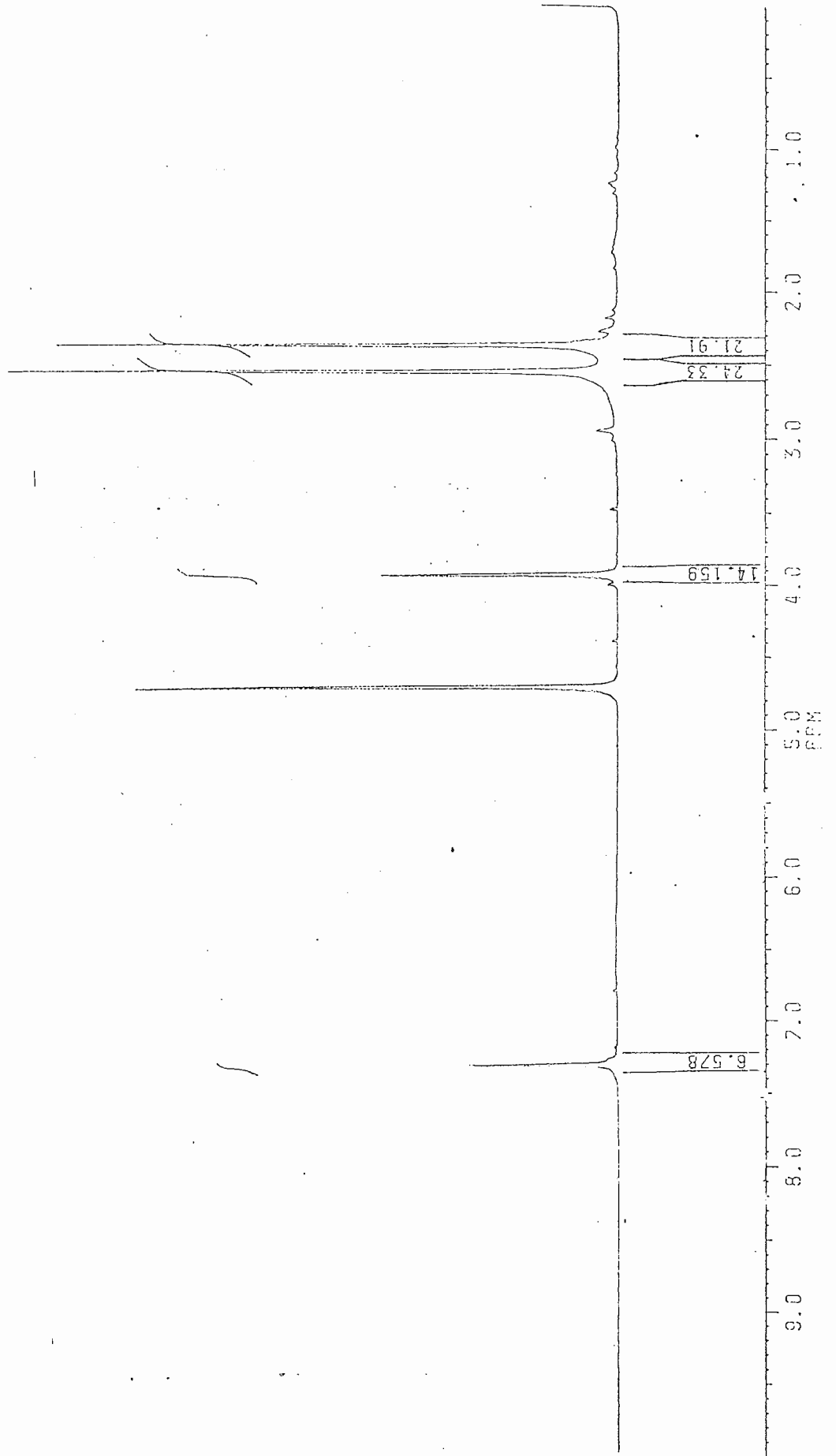


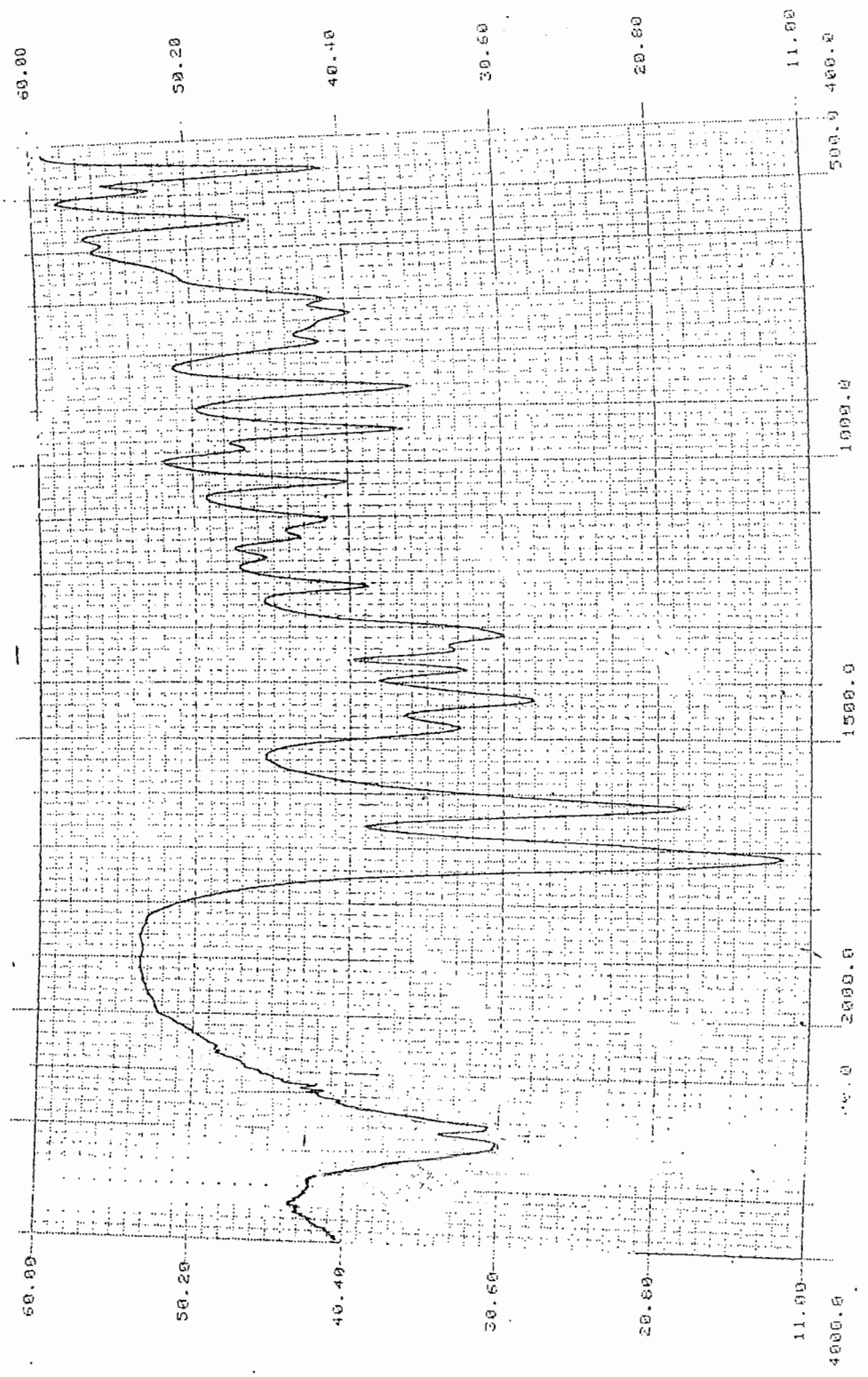
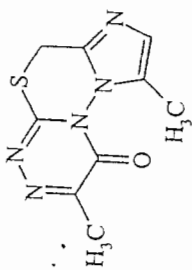
2.5402
2.3699

3.90065

4.50165

7.39525





(طيف شماره ١٠)

