

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی آلی

سنتز سه جزئی ۱،۲،۳-تری آزول ها با استفاده از واکنش ۱و۳-دو قطبی

در حضور کاتالیزگر کمپلکس مس-اتیلن دی آمین تثبیت شده روی PVC

مینا خسرو جردی

استاد راهنما :

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۴

تقدیم به دو وجود مقدس:

اطمینان بخش بی ادعا و تکیه گاه روزهای سختی، پدر عزیزم

آغوش پر مهری که محبتش آموزگار دوست داشتن بود، مادر مهربانم

فدا را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته

تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و

در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری

است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از

پروردگار، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی

پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان

بودن را معنا کردند.

خدای بزرگ را سپاس می‌گویم که مرا در لحظات سخت و آسان
زندگیم یاری فرموده. اگر در زندگیم افتخاری باشد، آن را مدیون رنج‌ها
و فداکاری‌های پدر و مادر بسیار عزیزم می‌دانم. و از آنها یک دنیا
ممنون و سپاسگزارم.

اگر این مختصر کارم شایسته‌ی ارزشی باشد، شایسته‌تر آن
است که از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر کیوانلو که در سایه‌ی
راهنمایی‌های ایشان این بار گران به منزل رسید، نهایت تشکر و
سپاس را داشته باشم.

سپاس ویژه از جناب آقای دکتر پاخرد که در طول این دوره با
راهنمایی‌شان برای انجام این پروژه کمک شایانی کردند.

سپاس از اساتید محترم، آقای دکتر نصرافهانی و آقای دکتر
پهرامیان که زحمات دآوری و بازبینی پایان نامه را برعهده داشتند.

از دوستان عزیز هم آزمایشگاهی به خاطر کمک‌های فراوانشان و
لحظات زیبایی که در کنارشان رقم خورد قدردانی می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب **مینا خسرو جردی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز سه جزئی ۳،۲،۱-تری آزول ها با استفاده از واکنش ۳و۱-دو قطبی در حضور کاتالیزگر کمپلکس مس-اتیلن دی آمین تثبیت شده روی PVC** تحت راهنمایی دکتر علی کیوانلو متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

۳،۲،۱-تری آزول‌ها دارای خواص بیولوژیکی متنوع هستند؛ بنابراین ارائه روش‌های نوین سنتزی و سنتز مشتقات جدید آن‌ها دارای اهمیت است. در این تحقیق ابتدا کاتالیزگر ناهمگن جدید کمپلکس مس-اتیلن‌دی‌آمین تثبیت شده روی PVC تهیه شد و سپس کاربرد آن در سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. واکنش سه جزئی پروپارژیل برمید، آمین و آزید آروماتیک در حضور کاتالیزگر $PVC-EDA-Cu^{+2}$ و کاهنده سدیم اسکورات در حلال آب و در دمای اتاق با بهره‌ی ۸۲-۹۴ درصد محصولات ۴-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-یل)متیل)آمین را ایجاد کرد. در ادامه برای بررسی بیشتر ترکیبات ۲-((۴-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-یل)متوکسی)بنزآلدئید از واکنش پروپارژیل اترها با آزیدهای آروماتیک در حضور این کاتالیزگر در حلال آب مغناطیس و در دمای اتاق با بهره‌ی بالا به دست آمد.

از مزایای این روش، استفاده از حلال آب به عنوان یک حلال سبز، بهره‌ی بالای واکنش، زمان کوتاه و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر می‌باشد.

واژگان کلیدی: PVC، واکنش سه جزئی، ۳،۲،۱-تری آزول، سدیم اسکورات، پروپارژیل برمید

فهرست

فصل اول

- ۱- مقدمه ۲
- ۱-۱- واکنش‌های چند جزئی ۲
- ۲-۱- شیمی کلیک ۲
- ۱-۲-۱- انواع واکنش‌های کلیک ۳
- ۲-۲-۱- شیمی کلیک در آب ۴
- ۳-۱- واکنش ۳،۱-دوقطبی ۵
- ۴-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۶
- ۱-۴-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۸
- ۵-۱- کاتالیزگر ۱۳
- ۱-۵-۱- انواع کاتالیزگرها ۱۳
- ۶-۱- پلی‌وینیل کلرید (PVC) ۱۵

فصل دوم

- ۲- بحث و بررسی نتایج ۱۸
- ۱-۲- تهیه کاتالیزگر ۱۹
- ۲-۲- تهیه آزیدهای آروماتیک ۲۲
- ۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش ۲۳
- ۱-۳-۲- ترکیبات ۴-((۱-آریل)- H -۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)آمین ۲۳

۲-۳-۲- ترکیبات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید

۲۵

۲-۳-۳- سنتز مشتقات ۴-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)آمین

۲-۴- سنتز مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید

۳۰

۲-۵- مکانیسم واکنش

۲-۶- شواهد طیفی مشتقات ۴-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)آمین

۲-۷- شواهد طیفی مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-

ایل)متوکسی)بنزآلدهید

۲-۸- نتیجه گیری

۲-۹- آینده نگری

فصل سوم

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه ها

۳-۲- مواد اولیه

۳-۳- تهیه آزیدهای آروماتیک

۳-۳-۱- سنتز آزیدهای آلی جامد

۳-۳-۲- سنتز آزیدهای آلی مایع

۳-۴- سنتز کاتالیزگر

۳-۴-۱- تهیه PVC-EDA ۵۴

۳-۴-۲- تهیه PVC-EDA-Cu⁺² ۵۴

۳-۵- سنتز مشتقات ۴-((۱-آریل)-H-۱-۲،۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)آمین ۵۴

۳-۶- سنتز مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۲،۳-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید ۵۸

۳-۷- سنتز مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۲،۳-تری آزول-۴-ایل)متوکسی) بنزآلدهید ۵۸

..... ۵۸

۴- مراجع ۶۰

۵- ضمیمه ۶۴

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

امروزه ارزش اصلی یک روش مؤثر و کارآمد برای ساختن ترکیبات شیمیایی، کاهش پیچیدگی آن است. همچنین روش‌های مدرن بایستی نیازهای محیط ما را برآورده کنند. این نیازها عمدتاً حفاظت از منابع طبیعی و اجتناب از کاربرد مواد سمی می‌باشند. نتایج چنین روش‌هایی از نظر اقتصادی نیز سودمند هستند، زیرا از به هدر رفتن زمان و مواد اولیه جلوگیری می‌کنند.

۱-۱- واکنش‌های چند جزئی

واکنش‌های چند جزئی^۱ از جمله زمینه‌های جذاب برای بسیاری از شیمی‌دان‌ها بوده و امروزه دارای جایگاه مهمی در شیمی آلی و دارویی می‌باشند. واکنش‌هایی تک ظرفی^۲ که در آن سه یا بیش از سه واکنشگر به عنوان مواد اولیه با هم واکنش داده و فرآورده‌ای تولید می‌نمایند که در آن اتم‌های اصلی مواد اولیه وجود دارند، اصطلاحاً واکنش‌های چند جزئی نامیده می‌شوند.

واکنش‌های چند جزئی به علت داشتن خصوصیات منحصر به فرد از اهمیت بالایی برخوردارند. به عنوان مثال، به دلیل ماهیت تک ظرفی، نه تنها هزینه‌های اضافی برای جداسازی و تخلیص فرآورده‌های میانی را ندارند، بلکه بهره‌ی واکنش نیز نسبت به واکنش‌های دو یا چند مرحله‌ای ممکن است بیشتر باشد [۱].

۱-۲- شیمی کلیک^۳

شیمی کلیک روشی با قابلیت گسترش بوده که با استفاده از آن بسیاری از واکنش‌های شیمیایی قابل انجام است. نخستین بار شیمی کلیک توسط گروه شارپلس^۴ در سال ۱۹۹۹ در نشست سالانه

^۱ Multi Component Reaction

^۲ One-Pot

^۳ Click Chemistry

^۴ Dr. Barry Sharpless' Group

جامعه شیمی امریکا معرفی و تبدیل به موضوعی شد که در نشریات مرتبط، رشد نمایی داشته است.

در سال ۲۰۰۱ خصوصیات واکنش کلیک توسط شارپلس اینگونه مطرح شد [۲]:

۱- شرایط ساده واکنش (غیر حساس بودن واکنش نسبت به آب و اکسیژن و همچنین در

دسترس بودن مواد اولیه و واکنشگرها)

۲- قابلیت گسترش و تنوع پذیری

۳- بازده بسیار بالا

۴- نداشتن فرآورده‌های جانبی

۵- فضا گزینی

۱-۲-۱- انواع واکنش‌های کلیک

بطور کلی واکنش‌های کلیک به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

۱- واکنش‌های حلقه‌زایی^۱

۲- واکنش‌های باز شدن حلقه‌های هتروسیکلی توسط حمله هسته دوستی^۲

۳- واکنش‌های شیمی کربونیل‌ها از نوع غیر آلدولی^۳

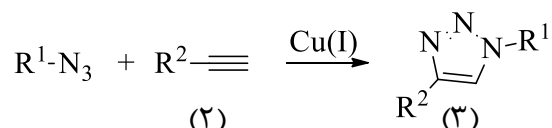
۴- واکنش افزایشی به پیوندهای چند گانه کربن-کربن

^۱ Cycloaddition

^۲ Nucleophilic

^۳ Non-Aldol

واکنش حلقه‌زایی شامل ۳،۱-دوقطبی^۱ و حلقه‌زایی دیلز آلدرد^۲ است که در واکنش ۳،۱-دو قطبی از واکنش آریدها (۱) با آلکین‌های انتهایی (۲) در حضور کاتالیزگر مس(I)، تری‌آزول‌های دو استخلافی در موقعیت‌های ۴و۱ (۳) سنتز می‌شوند [۳،۲].



۱-۲-۲- شیمی کلیک در آب

پس از پژوهش‌های انجام شده بر روی واکنش‌های کلیک، این‌گونه به نظر می‌رسد که بر طبق استانداردهای شیمی کلیک، بسیاری از واکنش‌ها در حلال آب بهتر از حلال‌های آلی پیش می‌روند. این موضوع یک نتیجه بدست آمده از چندین فاکتور مطالعه شده است که به پنج مورد اشاره می‌شود :

۱- واکنش‌های کلیک معمولا در آب گرم بهتر پیش می‌روند و یک محصول واحد را تولید می‌کنند. در حقیقت واکنش‌های بین مواد آلی در محلول‌های آبی، دارای ثابت سرعت بالاتری نسبت به موارد مشابه در محیط‌های آلی می‌باشند. ترکیبات آلی حتی زمانی که حتی به صورت بسیار ناپایدار آبیوشی^۳ می‌شوند، دارای انرژی آزاد بیشتری هستند؛ همین امر باعث افزایش واکنش‌پذیری می‌شود. از این خاصیت برای انجام واکنش‌هایی که دارای غلظت پایینی از مواد اولیه می‌باشند، می‌توان استفاده کرد.

۲- افزایش هسته دوستی به الکترون دوست‌های اپوکسید و آزیردین به وسیله حلال‌هایی که بیشترین توانایی را در تأمین پیوندهای هیدروژنی در طی واکنش دارند، حمایت می‌شوند که در این

¹ 1,3-Dipolar Cycloaddition² Diels-Alder Cycloaddition

³ Hydration

رابطه، آب یک حلال بی نظیر است.

۳- دو زیر مجموعه مهم از واکنش‌های کلیک که بر روی الفین و آلکین انجام می‌شود، شامل اکسایش الفین‌ها به وسیله معرف الکترون دوست و واکنش حلقه‌زایی به وسیله آلکین‌ها است. تمام مراحل این واکنش‌ها شامل هسته دوست‌ها و یا الکترون دوست‌های قطبش‌پذیر^۱ است. بنابراین انجام واکنش در آب می‌تواند توانایی بیشتری در تفاوت بین واکنش‌پذیری اجزاء رقابت کننده از لحاظ قطبش‌پذیری و یا عدم قطبش‌پذیری داشته باشد.

۴- واکنشی که در آن دو جزء واکنش دهنده در آب محلول هستند، بسیار سریعتر از واکنشی که تنها یک جزء قابل حل در آب دارد، پیش می‌رود.

۵- آب به دلیل داشتن ظرفیت گرمایی^۲ بالا، یک کاهش دهنده حرارت بسیار عالی است و همچنین دارای دمای جوش مناسب است. این دو خصوصیت مفید، استفاده از این حلال را در مراحل با مقیاس بزرگ امکان‌پذیر کرده است.

بنابراین آب یک حلال ایده‌آل بوده و استفاده از آن برای انجام واکنش، دارای هزینه‌ای ناچیز است [۴].

۳-۱- واکنش ۳،۱-دوقطبی

واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی که به حلقه‌زایی هویزگن^۳ نیز شهرت دارد از واکنش‌های مهم شیمی آلی به شمار می‌آید و از مهمترین مباحث سنتز نوین در شیمی آلی می‌باشد. این واکنش شامل برهمکنش یک دوقطبی دوست^۴ با یک ترکیب ۳،۱-دوقطبی است و منجر به تشکیل حلقه‌های پنج

¹ Polarizable

² Heat Capacity

³ Huisgen Cycloaddition

⁴ Dipolarophile

عضوی می‌شود. سهولت تشکیل دوقطبی‌ها، تنوع و گوناگونی دوقطبی‌دوست‌ها و سهولت انجام واکنش‌های حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی از جمله دلایل اهمیت این واکنش می‌باشد.

هر ترکیب ۳،۱-دوقطبی شامل یک سیستم الکترونی با چهار الکترون π است که روی سه اتم بطور غیر مستقر قرار گرفته است و می‌توان آن را به صورت ساختار a-b-c نشان داد. طی واکنش حلقه‌زایی، این سیستم به یک پیوند دوگانه یا سه‌گانه با دو الکترون π (دوقطبی) افزوده می‌شود و یک حلقه پنج‌عضوی را بوجود می‌آورد [۵].



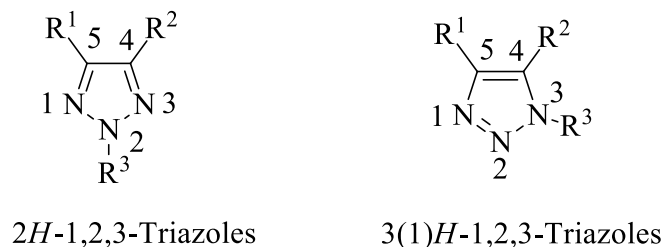
۴-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها هتروسیکل‌های مهم پنج‌عضوی می‌باشند که طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی مانند مانع در برابر خوردگی، رنگ، درخشان‌کننده‌های نوری و خواص جالب بیولوژیکی را شامل می‌شوند [۶].

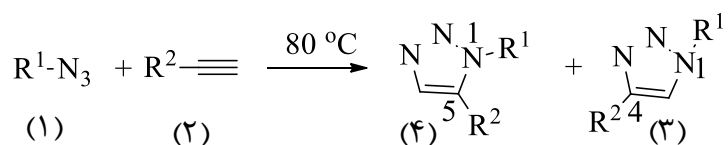
نام تری‌آزول برای اولین بار توسط بلادین^۱ برای ساختار حلقوی با فرمول $C_2N_3H_3$ به کار گرفته شد. وی اولین بار در سال ۱۸۸۵ اولین مشتقات تری‌آزول را از واکنش سیانوزن و فنیل هیدرازین و متعاقب آن حلقوی کردن ترکیب حاصل در حضور استیک اسید به دست آورد. این حلقه‌ی هتروسیکل به علت داشتن سه اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن دارای کمبود الکترون است. واکنش‌های جانشینی الکترون دوستی در این سیستم‌های حلقوی تقریباً غیر معمول است، زیرا تعداد اتم‌های کربن کمتر است و

^۱ Bladin

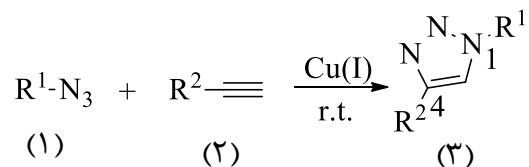
الکترون دوست‌ها ترجیحاً به نیتروژن حمله می‌کنند. ۳،۲-تری‌آزول‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند [۷]:



در سال ۱۹۶۳ واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دو قطبی آزید و آلکین، توسط رولف هوپزگن کشف شد. این واکنش مخلوطی از دو ایزومر ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ و ۵،۱ ایجاد می‌کند [۸].



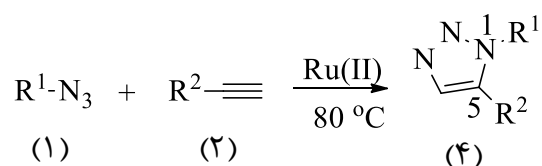
این حلقه‌زایی در سال ۲۰۰۲ توسط ملدال^۱ و شارپلس از طریق استفاده از کاتالیزگر مس بهبود داده شد که در اثر آن، ایزومر استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ به طور گزینش پذیر تشکیل می‌شود [۹].



در سال ۲۰۰۵ شارپلس ایزومر استخلاف شده در موقعیت‌های ۵،۱ را به طور گزینش پذیر با

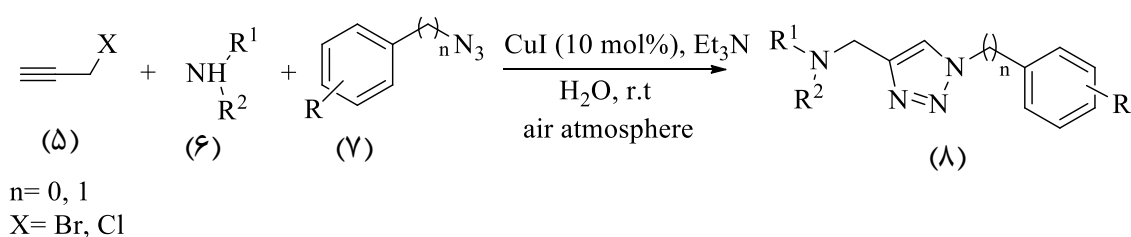
^۱ Meldal

استفاده از کاتالیزگر روتنیوم تهیه کرد [۱۰].



۱-۴-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری آزولها

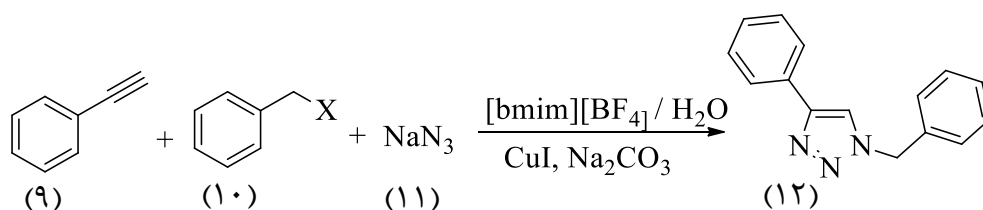
در سال ۲۰۰۵ یک واکنش سه جزئی کاتالیز شده با مس(I) (I) دید برای تهیه ۳،۲،۱-تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ معرفی گردیده است که طبق حلقه‌زایی هویزگن با استفاده از آمین‌های نوع اول و دوم (۶)، پروپارژیل هالید (۵) و آزیدهای آروماتیک (۷) در محیط آبی انجام شده است [۱۱].



در سال ۲۰۰۶ شیمیدان چینی به نام یابین ژائو^۱ در واکنش سه جزئی از فنیل استیلن (۹)، بنزیل هالید (۱۰) و سدیم آزید (۱۱)، ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ (۱۲) را در حضور کاتالیزگر مس(I) (I) دید در مخلوطی از مایع یونی و آب با بهره‌ی بالا سنتز کرد. استفاده از مخلوط مایع یونی و آب به عنوان حلال، بهره‌ی بهتری در مقایسه با استفاده‌ی تنها از مایع

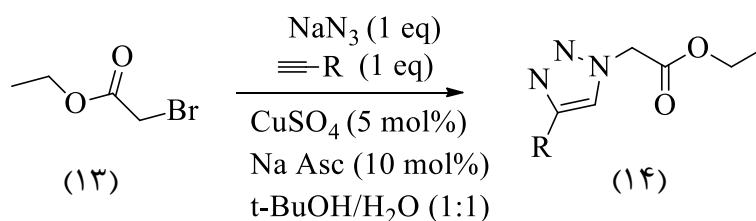
¹Ya-Bin zhao

یونی داشته است. این به دلیل نقش آب در انحلال پذیری سدیم آزید می باشد [۶].



[bmim][BF₄]=1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate

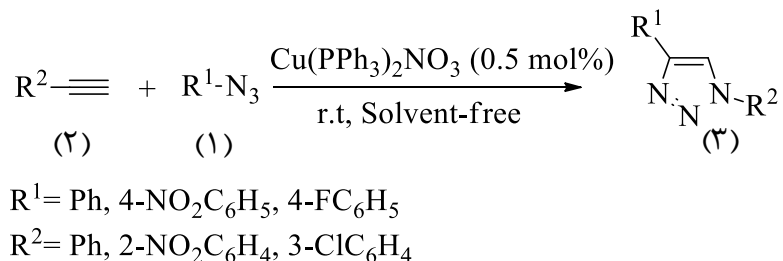
در سال ۲۰۰۷ یک روش تک ظرفی برای تبدیل α -هالو استرها به ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ بررسی شده است. در این سنتز با استفاده از متیل-۲-برمو استات (۱۳) و سدیم آزید، ابتدا آزید آلی تشکیل می‌شود سپس در واکنش با آلکین‌های انتهایی در حضور مس(II) سولفات و سدیم اسکورات در حلال آب و ترشیو بوتانول ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ (۱۴) تشکیل می‌گردد [۱۲].



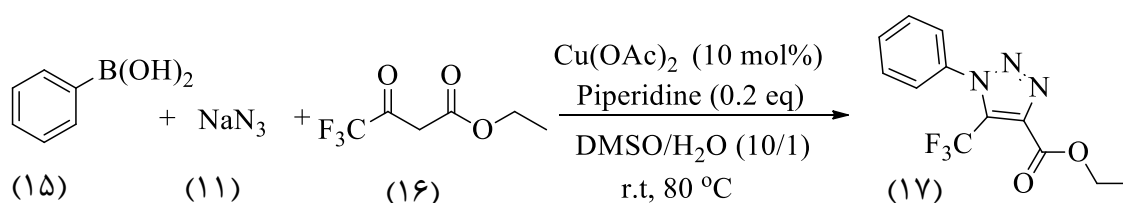
در سال ۲۰۱۰ سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ با استفاده از کاتالیزگر Cu(PPh₃)₂NO₃ توسط دانگ ونگ^۱ گزارش شد که یک روش مؤثر و مناسب با محیط زیست

¹ Dong Wang

است. ویژگی مثبت این روش استفاده از مقادیر کم کاتالیزگر و راحتی تهیه‌ی آن می‌باشد [۱۳].



در سال ۲۰۱۳ یک واکنش سه جزئی جدید برای سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۵،۴،۱ با بازده‌های بالا گزارش گردیده است. در این سنتز با استفاده از فنیل برونیک اسید (۱۵)، سدیم آزید (۱۱) و اتیل-۴،۴،۴-تری‌فلوئورو استو استات (۱۶) در حضور مس(II) استات و پای‌پیریدین^۱ در مخلوطی از حلال‌های دی‌متیل سولفوکسید و آب ترکیبات ۱-آریل-۵-تری‌فلوئورومتیل-۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۵،۴،۱ (۱۷) تهیه گردیده است [۱۴].

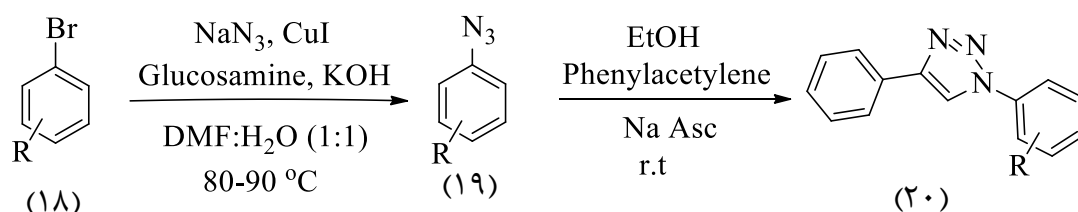


در سال ۲۰۱۳ سنتز سه جزئی و تک ظرفی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از آریل برمیدها (۱۸)، فنیل استیلن (۹) و آزیدهای آروماتیک (۱۹) در حضور D-گلوکوز آمین^۲ و مس(I) دید به عنوان

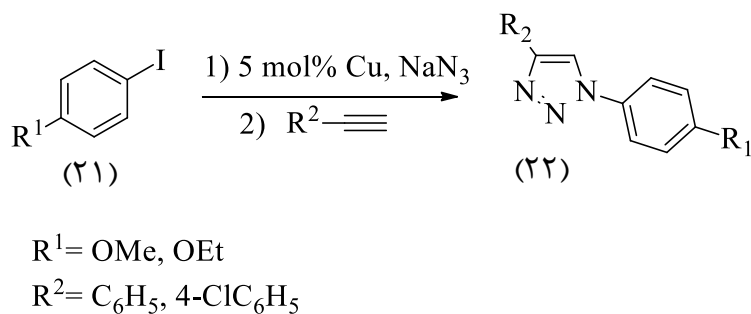
^۱ Piperidine

^۲ D-Glucosamine

کاتالیزگر ارائه شده است. یکی از مزیت‌های این روش انحلال‌پذیری بالای کاتالیزگر در آب و حذف آسان آن از محصول تشکیل شده می‌باشد [۱۵].



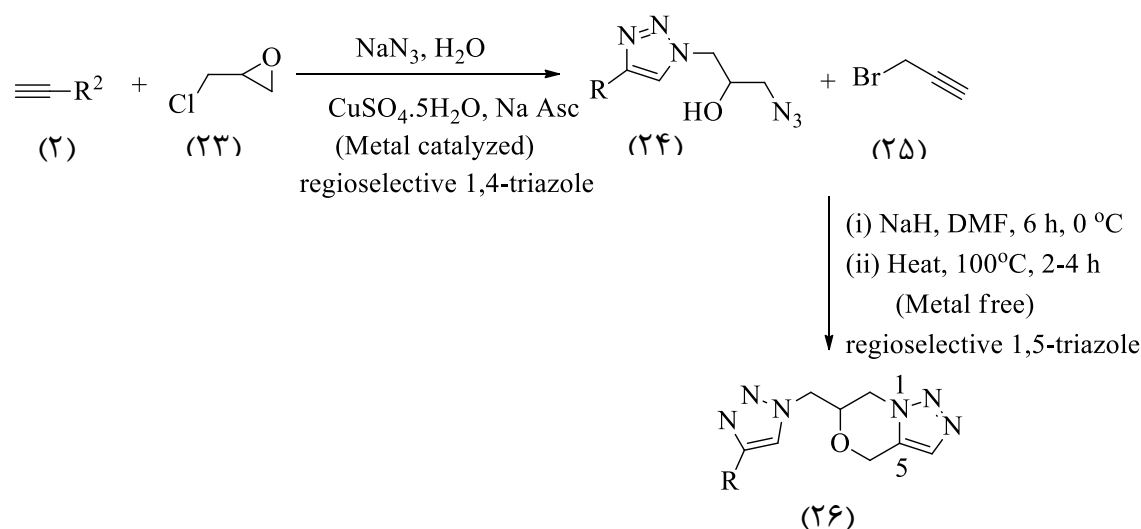
در سال ۲۰۱۴ سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر مس، از آریل یدیدها (۲۱)، آلکین‌ها و سدیم آزید ارائه شده است. در این روش با استفاده از کاتالیزگر مس فلزی طی واکنش جفت شدن و در شرایط ملایم، آریل آزیدها تشکیل شده و سپس در همان شرایط در حضور کاتالیزگر مس، حلقه‌زایی بین آلکین و آزید انجام می‌گیرد [۱۶].



در سال ۲۰۱۴ کانج بی میشر^۱ شیمیدان هندی سنتز جدیدی از تری‌آزول‌ها را معرفی کرد. طی این واکنش تک ظرفی ابتدا حمله‌ی سدیم آزید به حلقه‌ی ۲-(کلرو متیل)اکسیران (۲۳) انجام

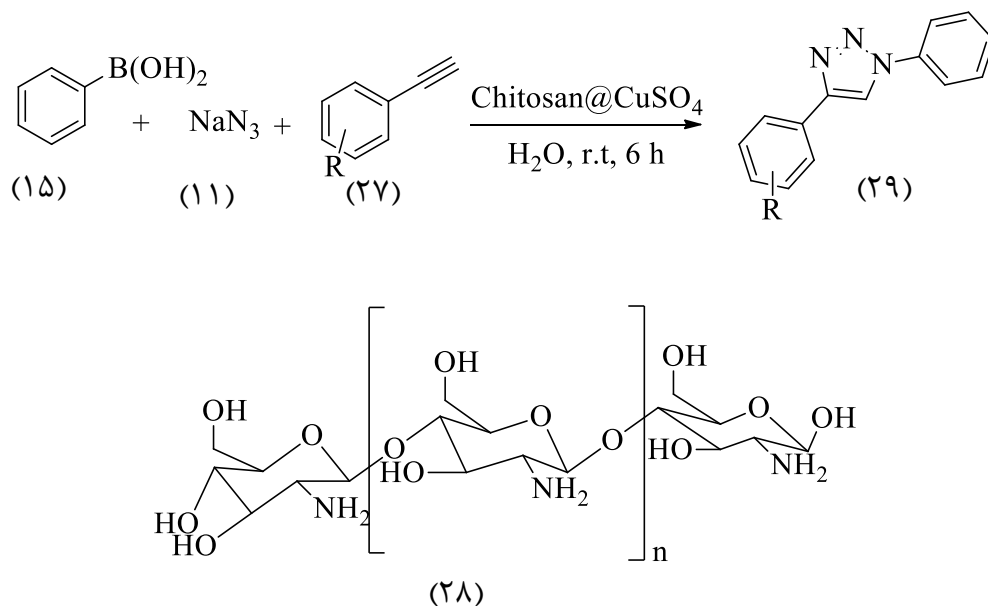
^۱ Kunj B. Mishra

می‌گیرد و به دنبال آن باز شدن حلقه و سپس واکنش با آلکین انتهایی (۲) در حضور کاتالیزگر مس منجر به تشکیل ۴،۱-تری‌آزولیل آزیدو الکل‌ها (۲۴) می‌گردد. در مرحله‌ی بعد با استفاده از پروپارژیل برمید (۲۵) طی دو مرحله و بدون نیاز به کاتالیزگر مس ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۵،۱ که در آن مورفولین به دو حلقه تری‌آزول اتصال دارد (۲۶)، به دست آمده است [۱۷].



در سال ۲۰۱۵ یک سنتز آسان و مناسب با محیط زیست برای تهیه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴،۱ ارائه شده است. در این کار با استفاده از فنیل برونیک اسید (۱۵)، سدیم آزید (۱۱) و آلکین‌های آروماتیک (۲۷) در حضور مس(II) سولفات تثبیت شده روی کیتوزان^۱ (۲۸) به عنوان کاتالیزگر ناهمگن ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها سنتز شدند. این سنتز سه جزئی و سبز در حلال آب و در دمای اتاق انجام شده است. از مزیت‌های این روش بازیابی آسان کاتالیزگر می‌باشد [۱۸].

¹ Chitosan



۵-۱- کاتالیزگر

امروزه کاتالیزگرها جزء جدایی ناپذیر فرآیندهای شیمیایی^۱ می باشند و طراحی آن ها با خواص ویژه، هم در شیمی صنعتی و هم در شیمی آزمایشگاهی از اهمیت زیادی برخوردار است. کاتالیزگرهای متعدد شناخته شده تا به امروز، بر اساس معیارهای مختلفی مانند ساختار، ترکیب، حوزه ی کاربرد و نوع فاز طبقه بندی می شوند. براساس حالت تراکم، کاتالیزگرها به دو دسته بزرگ کاتالیزگرهای همگن^۲ و ناهمگن^۳ (کاتالیزگرهای حالت جامد) تقسیم می شوند.

۱-۵-۱- انواع کاتالیزگرها

کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن دو نوع مهم از کاتالیزگرها می باشند. در کاتالیزگرهای همگن، فاز مواد واکنش دهنده با فاز کاتالیزگر یکسان و معمولاً در یک محلول گازی یا مایع اجرا می شود. کاتالیزگرهای همگن دارای بازدهی و گزینش پذیری بالایی هستند؛ اما عدم امکان بازیابی کاتالیزگر از

¹ Chemical Process

² Homogenous

³ Heterogeneous

محیط واکنش، محدودیت پایداری در دماهای بالا و مشکل خالص سازی محصولات از معایب این کاتالیزورها به شمار می آید.

۱-۵-۱-۱- کاتالیزگرهای ناهمگن

کاتالیزگرهای ناهمگن با محصولات و مواد اولیه در فازهای متفاوت هستند. این کاتالیزورها در پیچهای به شیمی سبز بوده و باعث می شوند تا آلودگی کمتری ایجاد شده و فرآیند خالص سازی فرآورده ها نیز کوتاه تر یا در برخی موارد حذف گردد. مهم ترین واکنش های صنعتی، واکنش های کاتالیزوری ناهمگن هستند که در آنها کاتالیزگر مورد استفاده در فازهای متفاوت با گونه های واکنشگر است. کاتالیزگرهای ناهمگن نسبت به کاتالیزگرهای همگن مشابه شان دارای مزایای زیادی می باشند، لذا استفاده از آنها در سنتز ترکیبات آلی توصیه می شود از جمله این مزایا می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- امکان استفاده مجدد از کاتالیزگر

۲- جداسازی آسان کاتالیزگر از مخلوط واکنش از طریق صاف کردن

۳- امکان استفاده از کاتالیزگر به مقدار اضافی برای پیش بردن بیشتر واکنش

۴- گزینش پذیری بیشتر

۵- سمیت پایین

۶- پایداری بیشتر

برای کاتالیزگرهای مختلف می توان از حامل های مختلفی نظیر جامدهای معدنی (سیلیکاژل^۱،

^۱ Silica gel

آلومینا^۱ و غیره) و پلیمرهای آلی (پلی استایرن^۲، پلی وینیل کلرید^۳ و غیره) استفاده کرد.

استفاده از سطوح جامد در کار شیمیدان‌هایی که واکنش‌ها را منحصراً در محلول انجام می‌دهند غیر قابل انکار است. در سال‌های اخیر واکنشگرهای جذب شده روی سطوح جامد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بدین ترتیب انجام واکنش‌های آلی از طریق جذب مواد روی سطح، هم در مقیاس آزمایشگاهی هم در مقیاس صنعتی، روش مفید و سودمندی محسوب می‌شود؛ البته معایبی نیز وجود دارد که عبارتند از:

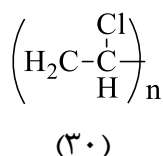
۱- قیمت بالای بعضی از بسترهای جامد

۲- جذب محصول واکنش توسط بستر

۳- مشکلات تهیه مخلوط خوب از معرف‌های مایع و گاز با بسترهای جامد [۱۹].

۱-۶- پلی وینیل کلرید (PVC)

پلی (وینیل کلرید) (PVC) از پر مصرف‌ترین پلیمرهای سنتزی پس از پلی‌الفین‌ها به شمار می‌آید [۲۰]. با توجه به خواص با ارزش، قیمت ارزان، مقاومت شیمیایی بالا و کاربردهای زیاد، PVC یکی از گسترده‌ترین مواد گرما نرم^۴ در دنیا است. مونومر وینیل کلرید که VCM نامیده می‌شود، ماده بی‌رنگ است که برای تولید پلی وینیل کلرید (۳۰) به کار می‌رود. در دمای محیط و فشار محیطی وینیل کلرید به حالت گازی است [۲۱].



^۱ Alomina

^۲ Polystyrene

^۳ Poly(Vinyl Chloride)

^۴ Thermo Plastic

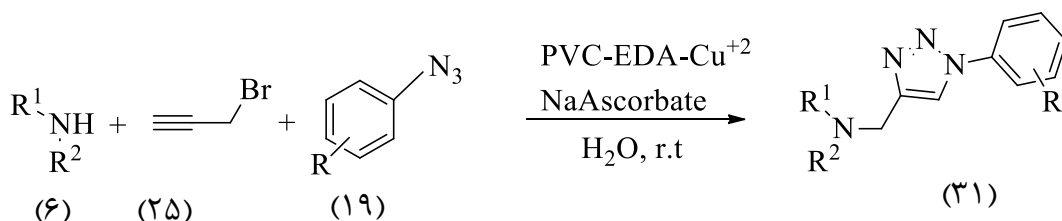
فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

۲- بحث و بررسی نتایج

ترکیبات هتروسیکل از بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین خانواده ترکیبات آلی هستند. ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از مهم‌ترین ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن‌دار می‌باشند [۲۲]. مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها به علت کاربردهای وسیعی که دارند از قبیل فعالیت‌های بیولوژیکی مانند ضد ویروس HIV و ضد میکروب مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱۱]. رایج‌ترین روش تهیه ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن بین یک آزید آلی و یک آلکین در حضور کاتالیزگر مس(I) می‌باشد [۲۳].

باتوجه به ویژگی‌های ذکر شده از ترکیبات ۳،۲،۱-تری‌آزول، در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۴،۱-دو استخلافی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها توسط کاتالیزگر جدید کمپلکس مس-اتیلن‌دی‌آمین تثبیت شده روی PVC سنتز گردید. در این پژوهش دو نوع واکنش مورد بررسی قرار گرفت: (الف): سنتز ترکیبات ۴-((۱-آریل)-H-۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متیل)آمین (۳۱). از واکنش سه جزئی آمین نوع اول یا نوع دوم (۶)، پروپارژیل برمید (۲۵) و آزید آروماتیک (۱۹) در حضور کاتالیزگر PVC-EDA- Cu^{+2} در حلال آب و دمای اتاق به دست آمد. (طرح ۲-۱)

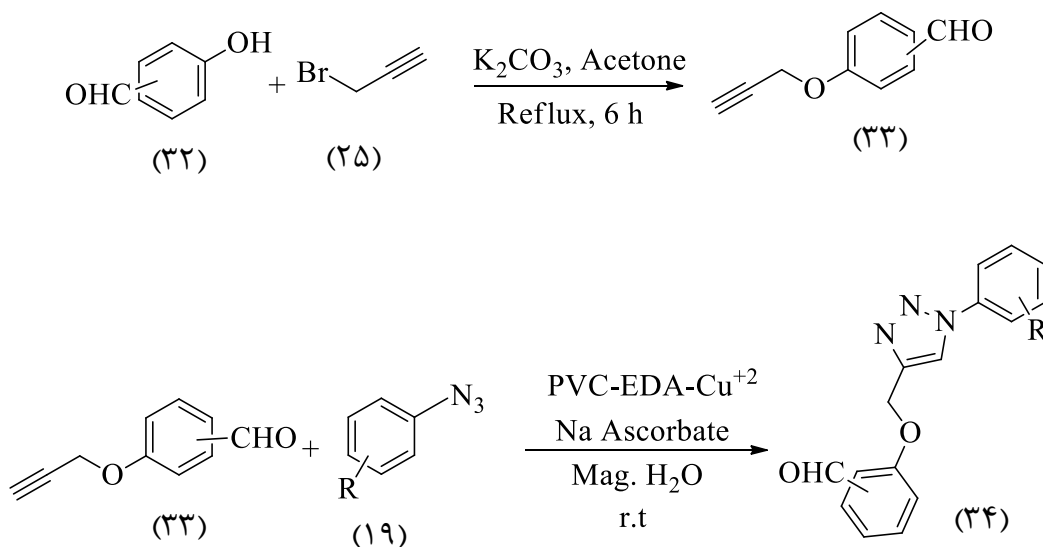


طرح (۲-۱)

(ب): سنتز ترکیبات ۲-((۱-آریل)-H-۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکسی)بنزآلدهید (۳۴). در این واکنش ابتدا ۲-((۴-پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)بنزآلدهید (۳۳) از واکنش ۲-((۴-هیدروکسی)بنزآلدهید (۳۲) با پروپارژیل برمید (۲۵) در حضور K_2CO_3 به عنوان باز به دست آمد. سپس پروپارژیل اترهای به دست آمده با آزید آروماتیک (۱۹) در حضور کاتالیزگر PVC-EDA- Cu^{+2} در حلال آب

مغناطیس و دمای اتاق واکنش داده و ۳،۲،۱-تری آزول‌های مربوطه با بهره‌ی بالا به دست آمد.

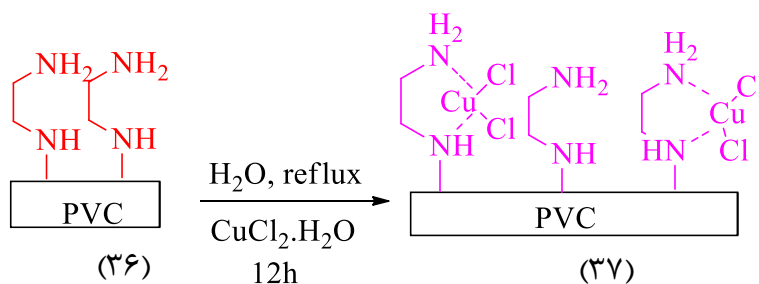
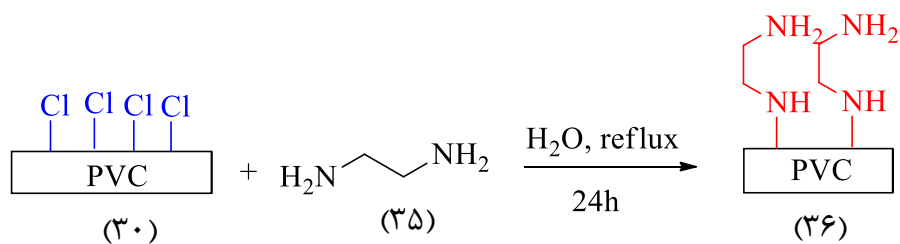
(طرح ۲-۲)



طرح (۲-۲)

۲-۱- تهیه کاتالیزگر

ساخت کاتالیزگرهای ناهمگن دریچه‌ای به شیمی سبز بوده و باعث می‌شود تا آلودگی کمتری ایجاد شده و فرآیند خالص‌سازی فرآورده‌ها نیز کوتاه‌تر گردد. بدین منظور در این پژوهش کاتالیزگر ناهمگن جدید کمپلکس مس-اتیلن‌دی‌آمین تثبیت شده روی PVC در دو مرحله تهیه گردید. ابتدا از واکنش بین پلی‌وینیل کلراید (۳۰) با لیگاند اتیلن‌دی‌آمین (۳۵) در حلال آب و شرایط رفلکس به مدت ۲۴ ساعت، لیگاند روی بستر PVC قرار گرفت. در مرحله بعد، بستر PVC-EDA (۳۶) با نمک مس(II) کلرید در حلال آب و به مدت ۱۲ ساعت رفلکس شد و کمپلکس مس-اتیلن‌دی‌آمین تثبیت شده روی PVC (PVC-EDA-Cu²⁺) (۳۷) تهیه گردید. (طرح ۲-۳)

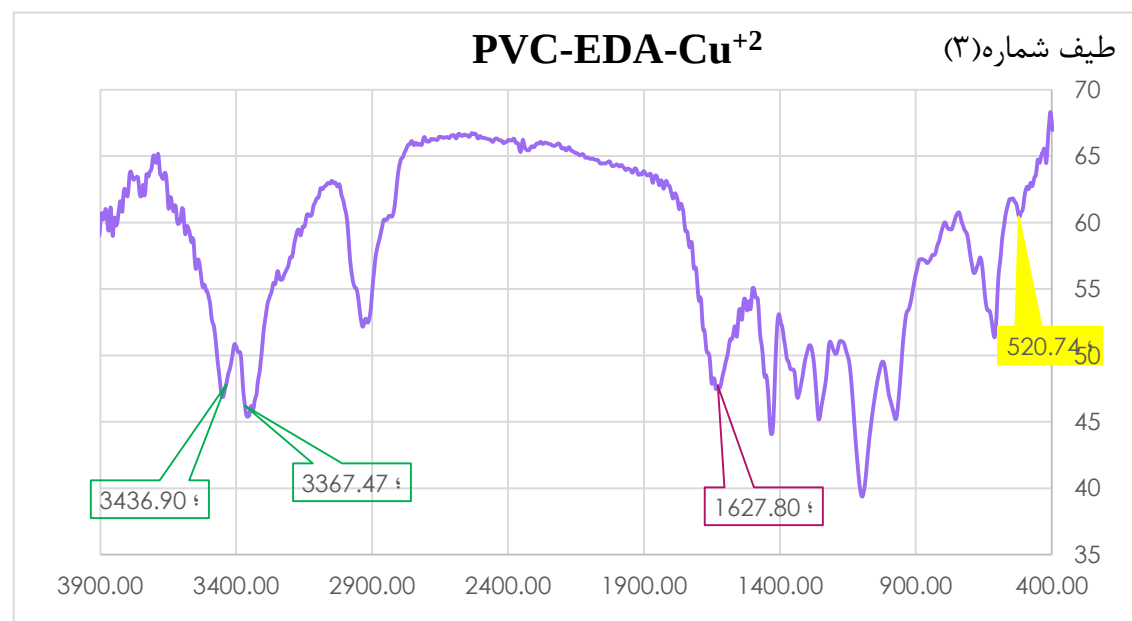
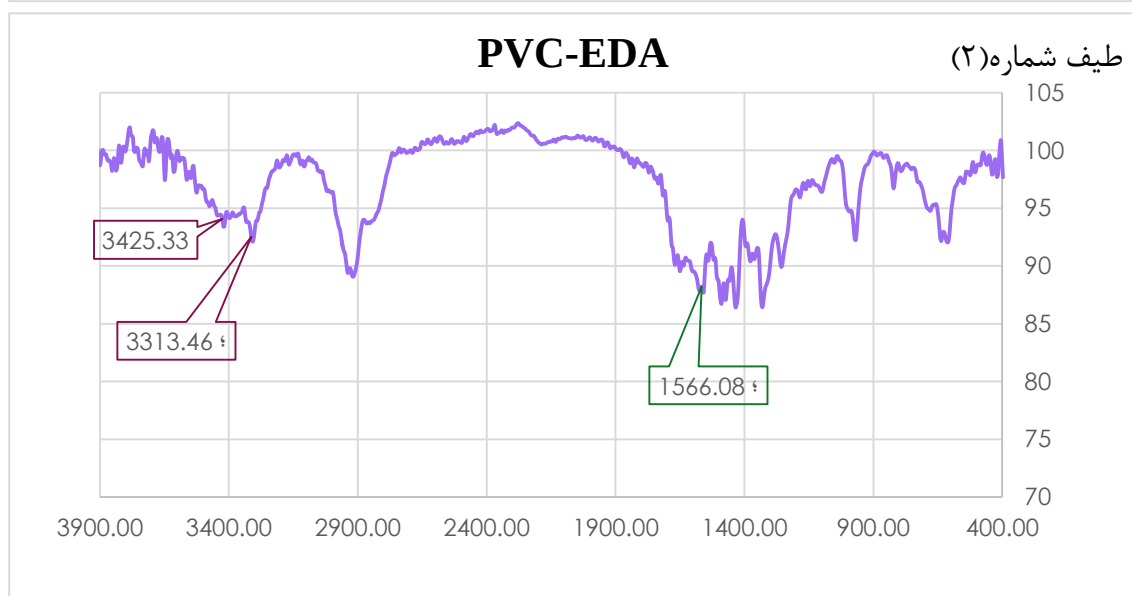
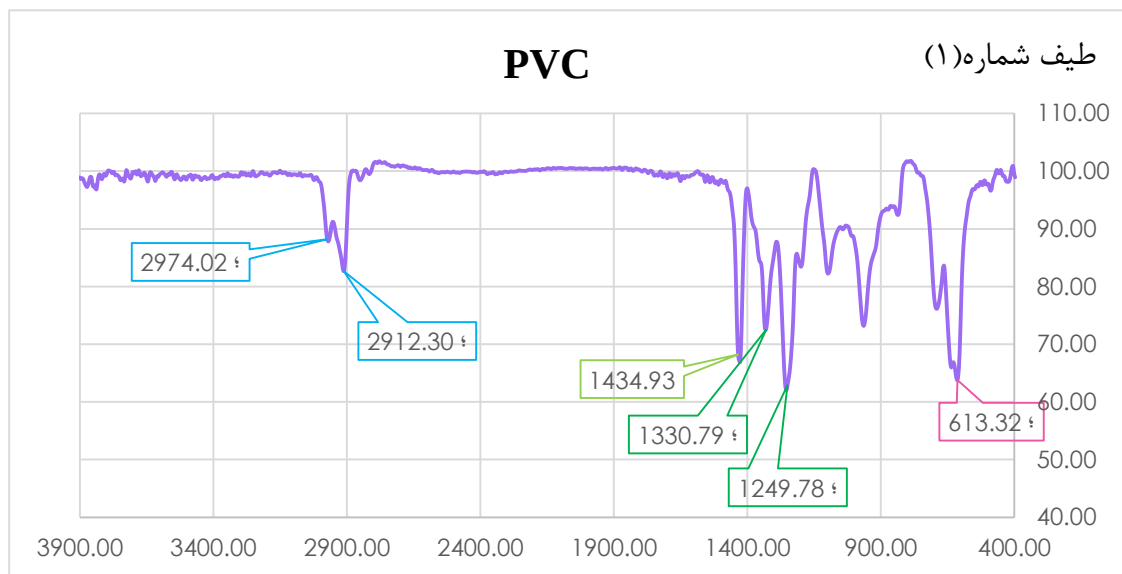


طرح (۲-۳)

ساختار پلیمر تغییر یافته با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز

عنصری و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مورد تأیید قرار گرفت. طیف FT-IR سه نمونه PVC،

PVC-EDA و PVC-EDA-Cu⁺² در طرح (۲-۴) نشان داده شده است.



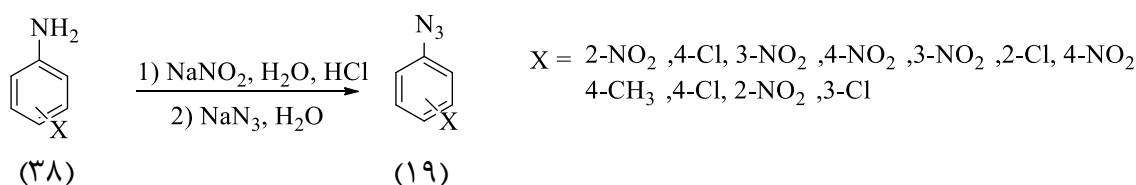
در طیف شماره (۱) که مربوط به بستر PVC است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیک در ۲۹۱۲ و ۲۹۷۴ cm^{-1} و جذب‌های خمشی پیوند (C-H) در ۱۴۳۴، ۱۳۳۰ و ۱۲۴۹ cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین جذب کششی پیوند (C-Cl) در ۶۱۳ cm^{-1} ظاهر شده است [۲۴]. در طیف شماره (۲) که مربوط به PVC-EDA می‌باشد، مشاهده جذب کششی پیوندهای (NH) و (NH₂) در ۳۴۲۵ و ۳۳۱۳ cm^{-1} ، جذب خمشی مربوط به پیوند (NH) در ۱۵۶۶ cm^{-1} نشان دهنده‌ی قرار گرفتن لیگاند بر روی بستر می‌باشد [۲۵]. در طیف شماره (۳) که مربوط به PVC-EDA-Cu⁺² می‌باشد، جابه‌جایی جذب‌های کششی پیوندهای (NH) و (NH₂) به ۳۴۳۶ و ۳۳۶۷ cm^{-1} و جذب‌های خمشی NH به ۱۶۲۷ cm^{-1} کئوردینه شدن یون فلز با اتم‌های نیتروژن را تأیید می‌کند. همچنین ظاهر شدن جذب کششی پیوند N-Cu در حدود ۵۲۰ cm^{-1} دلیل دیگری بر کئوردینه شدن لیگاند به فلز است.

نتایج حاصل از آنالیز عنصری مقدار ۵/۲۹٪ نیتروژن را نشان می‌دهد که معادل ۰/۳۸ mol نیتروژن و ۰/۱۹ mol لیگاند در ۱۰۰ گرم نمونه می‌باشد. نتایج به دست آمده از ICP مقدار ۱/۶٪ مس را نشان می‌دهد که معادل ۰/۰۲۵ mol مس در ۱۰۰ گرم نمونه می‌باشد که این مقدار برابر ۱۰×۲/۵ ms در ۰/۱ گرم کاتالیزگر است.

۲-۲- تهیه آزیدهای آروماتیک

آریل آزیدها (۱۹) از دی‌آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک (۳۸) در حضور سدیم آزید تهیه گردید

[۲۶]. (طرح-۵-۲)



طرح(۵-۲)

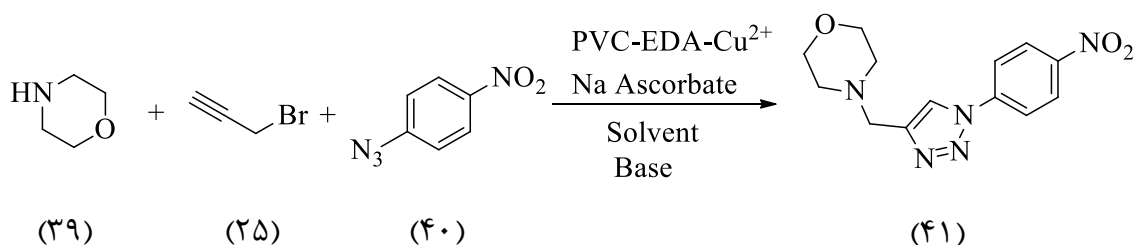
۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش

۳-۲-۱- ترکیبات ۴-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-

ایل(متیل)آمین

برای بهینه سازی از واکنش مورفولین (۳۹)، پروپارژیل برمید (۲۵) و ۴-نیترو فنیل آزید (۴۰) در حضور کاتالیزگر PVC-EDA-Cu²⁺ و سدیم اسکورات به عنوان واکنش مبنا استفاده شد. (طرح ۶-۲) برای جداسازی محصول از کاتالیزگر در کلرفرم داغ جوشانده شد تا محصول حل شده و بعد از تبخیر حلال در مخلوط آب و اتانول کریستاله شد. بعد از خشک شدن با توزین رسوب بدست آمده میزان بهره واکنش به دست آمد.

اثرات میزان کاتالیزگر، دما، حلال و نوع باز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (۱-۲) نشان داده شده است.



طرح (۶-۲)

جدول ۱-۲: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ترکیبات ۴-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-

ایل(متیل)آمین

ردیف	حلال	باز	مقدار کاتالیزگر (g)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بهره(%)
۱	آب	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۱۰	۹۱
۲	آب	K ₂ CO ₃	۰/۱	۵۰	۱۵	۷۱
۳	اتانول	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۱۵	۸۹
۴	آب : اتانول	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۱۵	۸۷
۵	استون	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۲۰	۸۳
۶	استونیتریل	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۲۰	۷۴
۷	دی کلرومتان	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۲۰	۷۶
۸	تولون	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۲۰	۶۴
۹	تتراهیدروفران	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۲۰	۶۵
۱۰	آب مغناطیس	K ₂ CO ₃	۰/۱	RT	۲۰	۷۰
۱۱	آب	Et ₃ N	۰/۱	RT	۱۵	۶۳
۱۲	آب	Morpholine	۰/۱	RT	۳۰	۸۸

۱۳	اتانول	Morpholine	۰/۱	RT	۳۰	۸۵
۱۴	آب :اتانول	Morpholine	۰/۱	RT	۳۰	۸۷
۱۵	استون	Morpholine	۰/۱	RT	۳۰	۸۲
۱۶	استونیتریل	Morpholine	۰/۱	RT	۳۰	۷۷
۱۷	آب	K ₂ CO ₃	۰/۰۵	RT	۴۰	۳۷
۱۸	آب	K ₂ CO ₃	۰/۱۵	RT	۱۰	۶۲

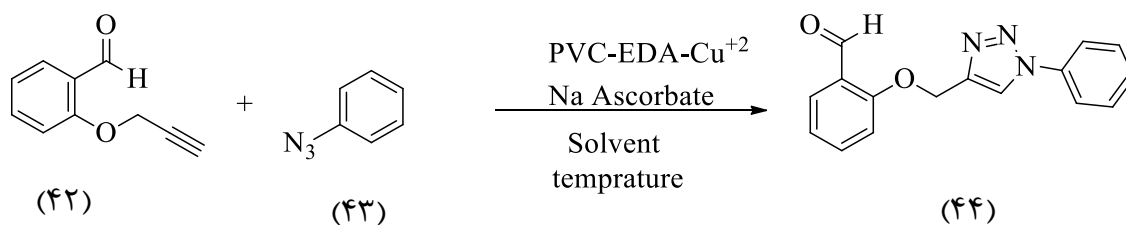
شرایط بهینه در حلال‌های مختلف قطبی و غیر قطبی، دمای اتاق و دمای ۵۰°C و بازهای آلی و معدنی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از جدول (۱-۲) در شرایط حلال آب، K₂CO₃، دمای اتاق، (g ۰/۱) کاتالیزگر در حضور سدیم اسکوربات به ازای (۱ mmol) مورفولین (۳۹)، (۱ mmol) پروپارژیل برمید (۲۵) و ۴-نیترو فنیل آزید (۴۰) بالاترین بهره در کوتاه‌ترین زمان به دست آمد، که به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد.

۲-۳-۲- ترکیبات ۲(۴)-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-

ایل(متوکسی)بنزآلدهید

واکنش ۲- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)بنزآلدهید (۴۲) با فنیل آزید (۴۳) در حضور کاتالیزگر PVC-EDA-Cu²⁺ و سدیم اسکوربات به عنوان واکنش مبنا انتخاب شد (طرح ۷-۲). شرایط واکنش شامل نوع حلال، مقدار کاتالیزگر و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۲-۲) نشان داده شده است. برای جداسازی محصول از کاتالیزگر در کلرفرم داغ جوشانده شد تا محصول حل شده و بعد از

تبخیر حلال در مخلوط آب و اتانول کریستاله شد. بعد از خشک شدن با توزین رسوب بدست آمده میزان بهره واکنش به دست آمد.



طرح (۲-۷)

جدول ۲-۲: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ترکیبات (۴۲)-(۱۱)-(آریل)-H-۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل(متوکسی)بنزآلدئید

بهره (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	مقدار کاتالیزگر (g)	حلال	ردیف
۹۵	۱۲۰	RT	۰/۲	آب	۱
۹۷	۶۰	۵۰	۰/۲	آب	۲
۸۹	۱۲۰	RT	۰/۲	اتانول	۳
۹۶	۶۰	۵۰	۰/۲	اتانول	۴
۹۴	۶۰	۵۰	۰/۲	آب : اتانول (۱:۱)	۵
۸۸	۹۰	۵۰	۰/۲	استون	۶
۹۷	۱۵	RT	۰/۲	آب مغناطیس	۷ ^۱

۸ ^۱	آب مغناطیس	۰/۲	۵۰	۱۵	۸۴
۹ ^۱	آب مغناطیس	—	۵۰	۱۲۰	—
۱۰ ^۱	آب مغناطیس	۰/۱۵	RT	۱۲۰	۷۴
۱۱ ^۱	آب مغناطیس	۰/۲	RT	۱۲۰	۹۵

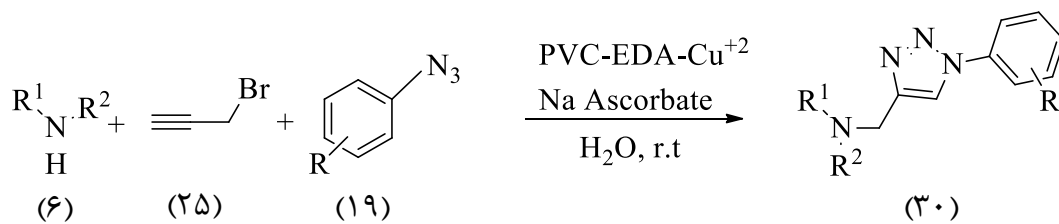
شرایط بهینه در حلال‌های مختلف قطبی، غیر قطبی و مغناطیس شده، دمای اتاق و دمای ۵۰°C مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از جدول (۲-۲) در شرایط حلال آب مغناطیس دمای اتاق، (۰/۲g) کاتالیزگر در حضور سدیم اسکورات به ازای (۱ mmol) ۲- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۴۲) و (۱ mmol) فنیل آزید (۴۳) بالاترین بهره در کوتاه‌ترین زمان به دست آمد، که به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد.

۲-۳-۳- سنتز مشتقات ۴-((۱-آریل)-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-آمین

ایل(متیل)آمین

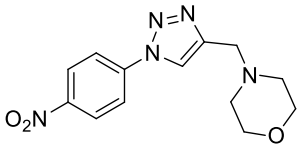
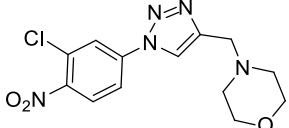
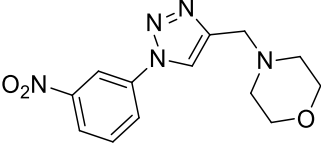
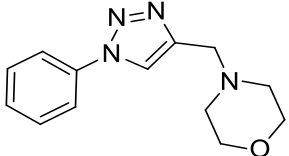
آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک در واکنش با پروپارژیل برمید و آزیدهای آروماتیک در شرایط بهینه واکنش داده و مشتقات ۴-((۱-آریل)-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-آمین(متیل)آمین را با بهره‌ی بالا تولید کرده که نتایج در جدول (۳-۲) نشان داده شده است.

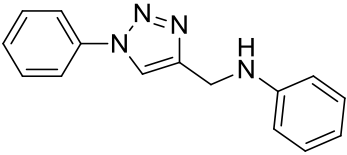
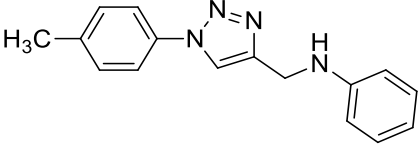
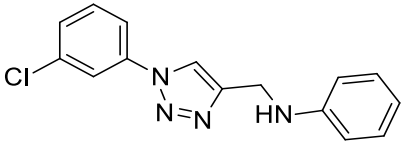
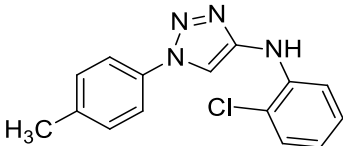
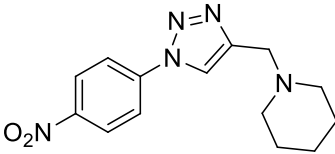
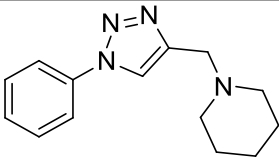
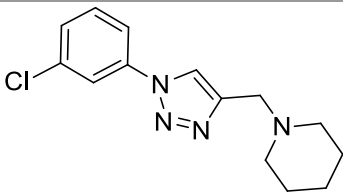
^۱ آب مغناطیس با استفاده از دستگاه مغناطیس کردن حلال‌ها به مدت ده دقیقه چرخش آب در دستگاه به دست آمد.



طرح (۲-۸)

جدول ۲-۳: بهره‌ی واکنش و نقطه ذوب مشتقات ۴-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متیل‌آمین

ترکیب	ساختار	زمان (دقیقه)	بهره (%)	دمای ذوب مرجع (°C)	دمای ذوب (°C)
Ya		۱۰	۹۱	۱۹۵-۱۹۷ [۱۱]	۱۹۵-۱۹۷
Yb		۱۰	۹۱	—	۱۲۳-۱۲۵
Yc		۱۰	۹۰	—	۱۱۹-۱۲۱
Yd		۱۵	۸۵	۸۸-۹۰ [۱۱]	۸۸-۹۰

Ye		۲۰	۸۸	۱۳۸-۱۴۰ [۱۱]	۱۳۷-۱۴۰
Yf		۲۰	۹۴	—	۱۶۰-۱۶۲
Yg		۱۵	۸۶	—	۱۳۹-۱۴۱
Yh		۲۰	۸۲	—	۱۰۲-۱۰۵
Yi		۱۵	۸۸	۱۰۹-۱۱۱ [۱۱]	۱۱۵-۱۱۷
Yj		۱۵	۸۵	۹۵-۹۷ [۱۱]	۹۷-۹۸
Yk		۱۵	۸۹	—	۷۷-۸۰

با توجه به ناهمگن بودن کاتالیزگر، واکنش مبنا با کاتالیزگر بازیافتی نیز انجام گرفت که نتایج در جدول (۲-۴) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود تا دوبار بازیافت تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد محصول مشاهده نمی‌شود.

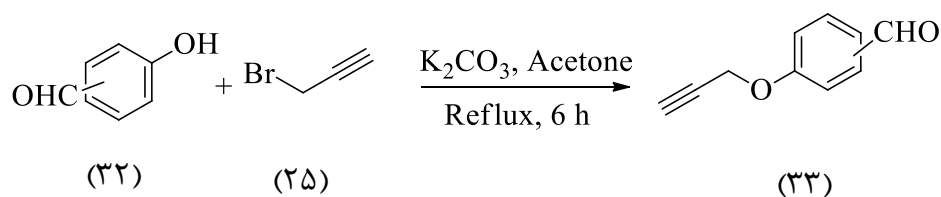
جدول ۴-۲: استفاده از کاتالیزگر بازیافتی برای سنتز ۴-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ايل)متيل)مورفولين

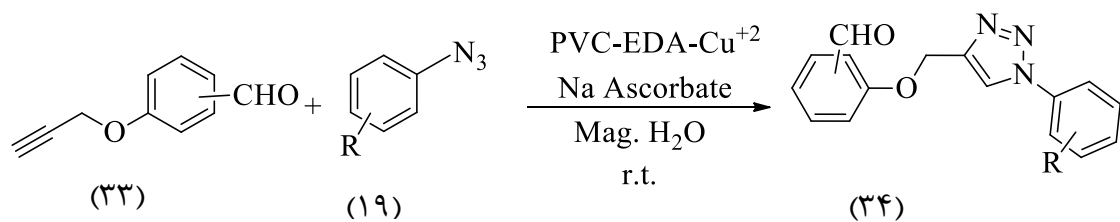
بازده (%)	زمان (دقیقه)	بازیافت	ردیف
۸۷	۱۰	اول	۱
۸۵	۱۰	دوم	۲
۷۴	۱۰	سوم	۳
۶۸	۱۵	چهارم	۴

۴-۲- سنتز مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ايل)متيل)متوکسی بنزالدهید

ايل)متوکسی بنزالدهید

ابتدا از واکنش ۲(۴)-هیدروکسی آلدهید (۳۲) با پروپارژیل برمید (۲۵) در حلال استون و در حضور باز K_2CO_3 مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ايل)متيل)متوکسی بنزالدهید (۳۳) به دست آمد [۲۷]. پس از اتمام واکنش و کریستاله کردن در اتانول در مرحله بعد این ترکیبات با آزید آروماتیک (۱۹) در حضور کاتالیزگر $PVC-EDA-Cu^{2+}$ و در شرایط بهینه واکنش داده و مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ايل)متيل)متوکسی بنزالدهید (۳۴) سنتز شدند. نتایج در جدول (۵-۲) آمده است.



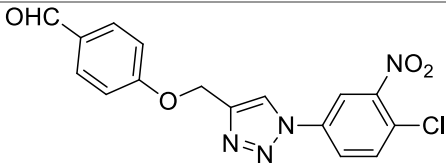
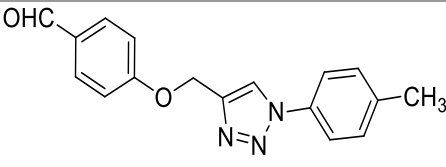
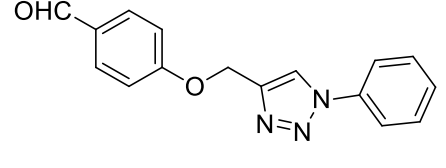


طرح (۲-۹)

جدول ۲-۵: بهره‌ی واکنش و نقطه ذوب مشتقات ۲(۴)-(۱۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-

ایل(متوکسی)بنزآلدهید

ترکیب	ساختار	زمان (دقیقه)	بهره (%)	نقطه ذوب(°C)
۳۱a		۱۵	۹۶	۱۴۰-۱۴۳
۳۱b		۲۰	۸۷	۱۱۲-۱۱۵
۳۱c		۱۵	۹۴	۱۴۲-۱۴۴
۳۱d		۱۵	۹۳	۱۴۶-۱۴۷

۳۱e		۱۵	۹۱	۱۴۳-۱۴۷
۳۱f		۲۰	۹۰	۱۴۰-۱۴۳
۳۱g		۱۵	۹۵	۹۵-۹۷

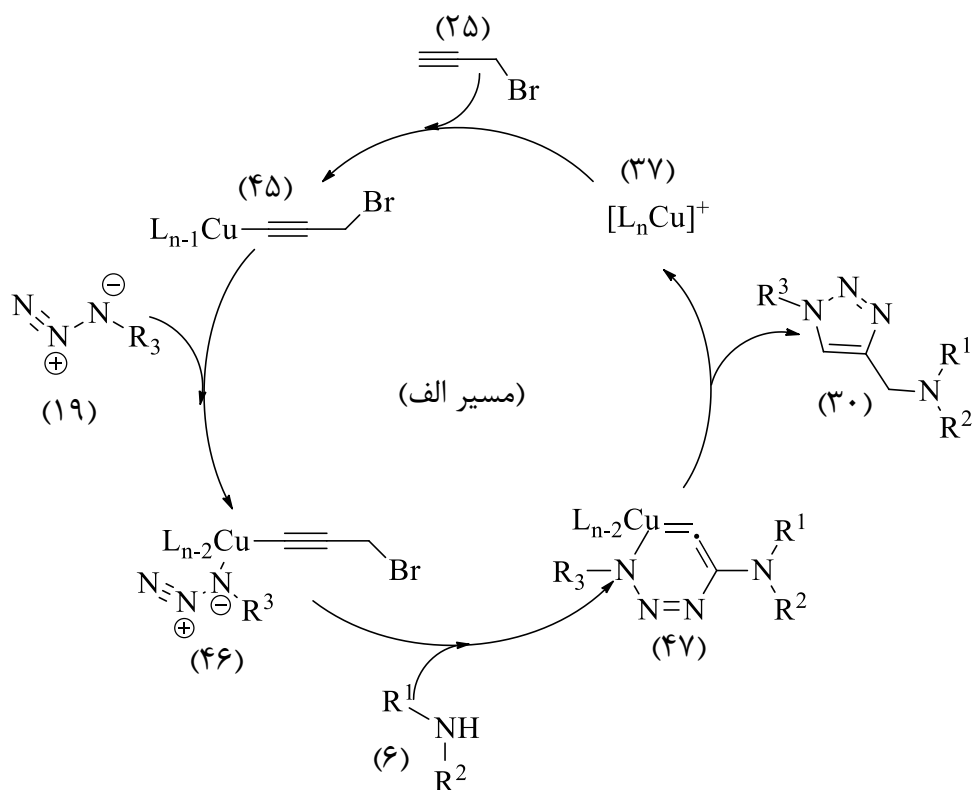
با توجه به ناهمگن بودن کاتالیزگر، واکنش مبنا با کاتالیزگر بازیافتی نیز انجام گرفت که نتایج در جدول (۲-۶) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود تا دوبار بازیافت تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد محصول مشاهده نمی شود.

جدول ۲-۶: استفاده از کاتالیزگر بازیافتی برای سنتز ۴-(۱-((آریل)- $1H$ -۳,۲,۱-تری آزول-۴-یل)متوکسی)بنزآلدهید

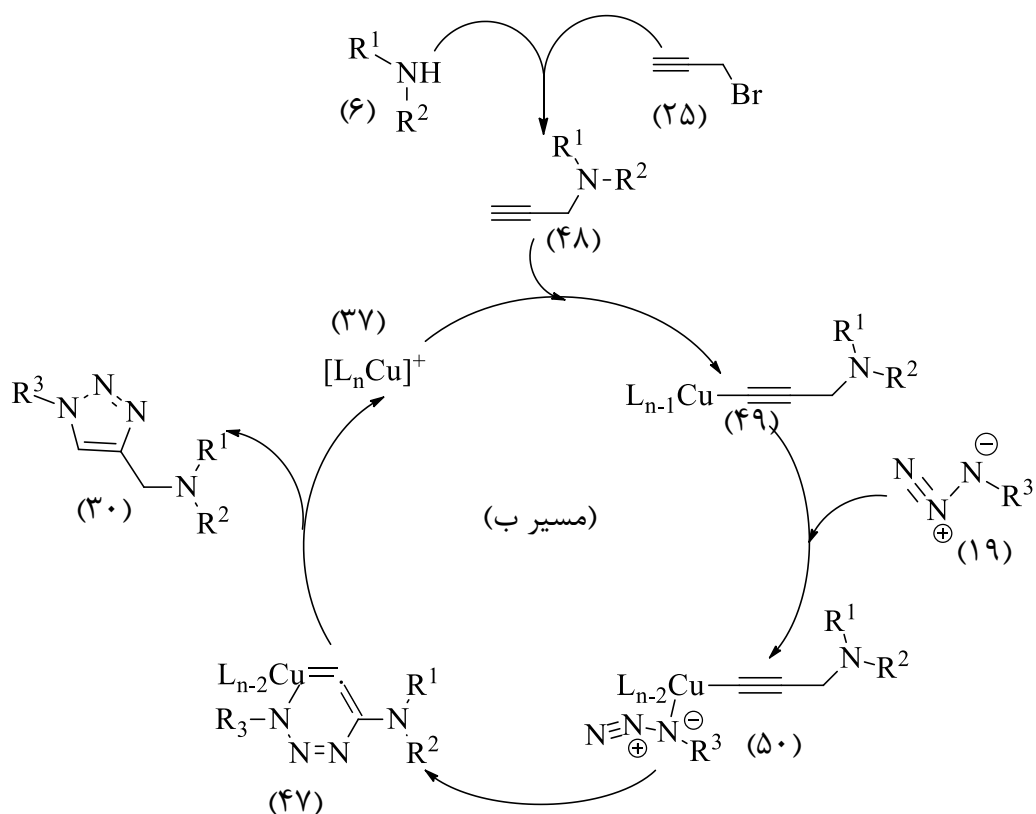
بازده (%)	زمان (دقیقه)	بازیافت	ردیف
۸۸	۲۰	اول	۱
۸۵	۲۰	دوم	۲
۷۹	۳۰	سوم	۳
۷۰	۳۰	چهارم	۴

۲-۵- مکانیسم واکنش

برای واکنش تهیه ترکیبات ۴-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-یل)متیل)آمین دو مکانیسم پیشنهاد می‌گردد که در طرح (۲-۱۰) و طرح (۲-۱۱) مشاهده می‌گردد [۱۲]. در مکانیسم الف (طرح ۲-۱۰)، ابتدا واکنش بین پروپارژیل برمید (۲۵) و کاتالیزگر (۳۷) منجر به تشکیل ترکیب استیلید-مس(I) (۴۵) می‌شود. سپس با ورود آزید آروماتیک (۱۹) و آمین، حدواسط حلقوی شش عضوی شامل مس(III) (۴۷) ایجاد می‌شود که بعد از پروتونه شدن مشتقات تری آزول (۳۰) تشکیل می‌گردد.



طرح (۲-۱۰)

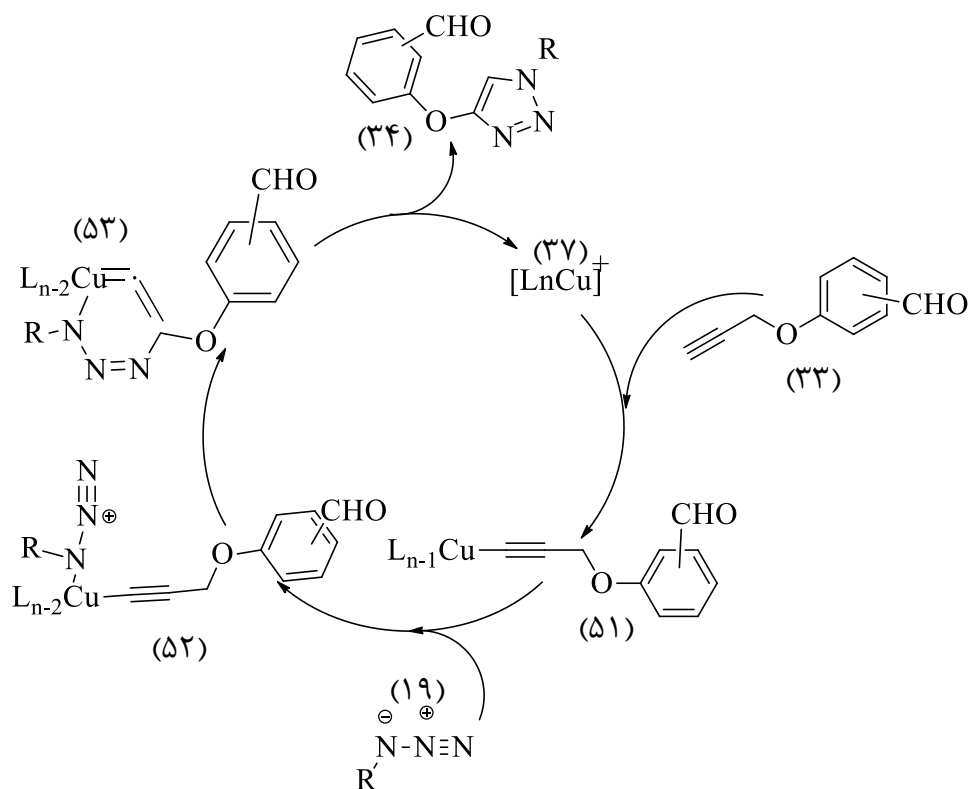


طرح (۲-۱۱)

در مکانیسم ب (طرح ۲-۱۱)، مرحله اول واکنش بین پروپارژیل برمید (۲۵) با نوکلئوفیل آمین (۶) برای تشکیل پروپارژیل آمین (۴۸) انجام می‌شود، سپس با ورود مس (I) به محیط واکنش ترکیب استیلید-مس (I) (۴۹) تشکیل می‌گردد که در واکنش با آزید (۱۹) حدواسط حلقوی شش عضوی شامل مس (III) (۴۷) ایجاد می‌شود این حدواسط بعد از پروتونه شدن مشتقات تری آزول (۳۰) را ایجاد می‌کند. مکانیسم (ب) مسیر بهتری است، تشکیل پروپارژیل آمین یک فاکتور مهم برای کامل شدن واکنش در آب است به علت این که پروپارژیل برمید انحلال پذیری ضعیفی در آب دارد [۱۱].

مکانیسم پیشنهادی برای تهیه ترکیبات ۲-(۴-((۱-آریل)-۱H-۱،۲،۳-تری آزول-۴-یل

(ایل)متوکسی) بنزالدهید که یک واکنش دو جزئی است در طرح (۲-۱۲) نشان داده شده است.



طرح (۲-۱۲)

۲-۶- شواهد طیفی مشتقات ۴-(۱۱)-(آریل)-۳،۲،۱- H -تری آزول-۴-

ایل(متیل)آمین

۷a: ۴-(۱۱)-(۴-نیترو فنیل)-۳،۲،۱- H -تری آزول-۴-ایل(متیل)مورفولین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 و 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده 2750 تا 2900 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1450 cm^{-1} دیده می‌شود. همچنین جذب‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 در 1350 و 1520 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه مورفولین به صورت دو قله‌ی یک تایی در $2/8$ و $3/8$ ppm هر کدام با سطح زیر

پیک چهار پروتون قابل مشاهده است. پروتون‌های گروه متیلن به صورت یک تایی در ۴/۰ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های آروماتیک به صورت دو قله‌ی دوتایی در ۸/۲ و ۸/۴ ppm هر کدام با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. همچنین پروتون (C-H) حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۵ ppm ظاهر شده و تا حدی با دو پروتون حلقه‌ی بنزن همپوشانی کرده است.

۷b: ۴-(۱-((۳-کلرو-۳-نیترو فنیل)-۱H-۲،۱-۳-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در 2850 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1460 cm^{-1} دیده می‌شود. همچنین جذب‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1345 و 1520 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه مورفولین به صورت دو قله‌ی یک تایی در ۲/۹ و ۳/۹ ppm هر کدام با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن به صورت یک تایی در ۴/۱ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های آروماتیک به صورت دو قله‌ی دوتایی در ۷/۷ و ۷/۹ ppm هر کدام با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون دیگر به صورت یک تایی در ۸/۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول نیز به صورت یک تایی در ۸/۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

۷c: ۴-(۱-((۳-نیترو فنیل)-۱H-۲،۱-۳-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 و 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به

پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۸۰۰ تا 2950 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در ۱۶۲۰ و 1445 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در ۱۳۴۵ و 1520 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۶) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه مورفولین در محدوده ۲/۲ تا ۲/۸ ppm به صورت چندتایی با پیک DMSO همپوشانی کرده و در محدوده ۳/۵ تا ۳/۸ ppm با پروتون‌های گروه متیلن همپوشانی کرده و به صورت چندتایی دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه آروماتیک در ۷/۷ تا ۸/۱ ppm به صورت سه تایی با سطح زیر پیک یک پروتون، در ۸/۱ تا ۸/۶ ppm به صورت چندتایی به سطح زیر پیک دو پروتون و در ۸/۸ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون مربوط به حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۹ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۷د: ۴-((۱-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۷) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۸۰۰ تا 2980 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در ۱۵۹۵ و 1460 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۸) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه مورفولین در محدوده ۲/۲ تا ۲/۷ ppm به صورت چندتایی با پیک DMSO همپوشانی کرده، در محدوده ۳/۵ تا ۳/۸ ppm با پروتون‌های مربوط به گروه متیلن همپوشانی کرده و به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های مربوط به حلقه‌ی آروماتیک در محدوده ۷/۴ تا ۸/۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج پروتون قابل

مشاهده است. پروتون مربوط به حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۷ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود.

۷e: N-(۱-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل‌آنیلین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۹) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3310 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه‌ی آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۸۵۰ تا 2950 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در ۱۶۰۰ و 1460 cm^{-1} دیده می‌شود.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۰) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن در ۴/۴ ppm به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های مربوط به حلقه‌ی آروماتیک در محدوده ۶/۴ تا ۷/۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج پروتون و در محدوده ۷/۳ تا ۸/۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج پروتون دیده می‌شود. پروتون مربوط به پیوند (C-H) حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۷ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۷f: N-(۱-پارا-تولیل)-(۱-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل‌آنیلین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۱) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به (N-H) در 3300 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب کششی مربوط به (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۸۵۰ تا 3000 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در ۱۶۰۰ و 1460 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۲) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل در ۲/۳ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک سه پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های گروه متیلن در ۴/۳ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های مربوط به پیوند (N-H) احتمالاً در ۵/۹ تا ۶/۱ ppm به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های مربوط به حلقه‌ی آروماتیک در محدوده ۶/۴ تا ۶/۸ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک سه پروتون، در محدوده ۶/۹ تا ۷/۵ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون و در محدوده ۷/۶ تا ۷/۹ ppm به صورت دو تایی با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است. پروتون مربوط به پیوند (C-H) حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود.

۷g: N-(۱-((۳-کلروفنیل)-۱H-۲،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)آنیلین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3300 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۸۰۰ تا 2950 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در ۱۶۰۰ و 1480 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۴) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن در ۴/۴ ppm به صورت دو تایی با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های مربوط به پیوند (N-H) احتمالاً در ۶/۰ تا ۶/۲ ppm به صورت سه تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده ۶/۵ تا ۶/۸ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک سه پروتون، در محدوده ۶/۸ تا ۷/۲ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون و در محدوده ۷/۵ تا ۸/۱ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون

ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۸ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود.

۷h: ۲-کلرو-N-((۱-پارا-تولیل)-(۱H-۳,۲,۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)آنیلین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3400 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده 2850 تا 3050 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1460 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۶) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل در ۲/۴ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک سه پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های گروه متیلن در ۴/۵ ppm به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های مربوط به پیوند (N-H) احتمالاً در ۵/۷ تا ۶/۱ ppm به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های حلقه آروماتیک در محدوده ۶/۴ تا ۷/۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش پروتون و در محدوده ۷/۶ تا ۷/۹ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۶ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

۷i: ۱-((۱-نیتروفنیل)-(۱H-۳,۲,۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)پای‌پیریدین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۷) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-) (H) آلیفاتیکی در محدوده 2750 تا 2950 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی مربوط به پیوند

(C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1460 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1520 و 1340 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۸) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه‌ی پای‌پیریدین در محدوده $1/4$ تا $1/9\text{ ppm}$ به صورت پیک پهن با سطح زیر پیک شش پروتون و در محدوده $2/2$ تا $2/8\text{ ppm}$ که با پیک DMSO همپوشانی کرده با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن در $3/8\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده $8/1$ تا $8/6\text{ ppm}$ به صورت چهارتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌شود. پروتون مربوط به پیوند (C-H) حلقه‌ی تری‌آزول در $8/9\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

۷j: ۱-((۱-فنیل-۱H-۲،۳-تری‌آزول-۴-یل) متیل) پای‌پیریدین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۹) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده 2750 تا 3050 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1460 cm^{-1} دیده می‌شود.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲۰) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه‌ی پای‌پیریدین در محدوده $1/2$ تا $1/8\text{ ppm}$ به صورت پیک پهن با سطح زیر پیک شش پروتون و در محدوده $2/3$ تا $2/6\text{ ppm}$ که با پیک DMSO همپوشانی کرده با سطح زیر پیک چهار پروتون قابل مشاهده است. پروتون‌های گروه متیلن در $3/6\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های آروماتیک در محدوده $7/4$ تا $8/1\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک پنج پروتون دیده می‌شود. پروتون مربوط به پیوند (C-H) حلقه‌ی تری‌آزول در $8/6\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۷k: ۱-((۱-۳-کلروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل) پای پیریدین

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۱) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۷۰۰ تا 2950 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در ۱۶۰۰ و 1460 cm^{-1} ظاهر شده است.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲۲) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های حلقه‌ی پای پیریدین در محدوده ۱/۲ تا ۱/۷ ppm به صورت پیک پهن با سطح زیر پیک شش پروتون و در محدوده ۲/۲ تا ۲/۶ ppm با پیک DMSO همپوشانی کرده و به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن در ۳/۶ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های آروماتیک در محدوده ۷/۴ تا ۷/۸ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون و در محدوده ۷/۸ تا ۸/۱ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است. پروتون مربوط به پیوند (C-H) حلقه‌ی تری آزول در ۸/۷ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۷-۲- شواهد طیفی مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)

ایل)متوکسی)بنزآلدهید

۳۱a: ۲-((۱-۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده ۲۸۵۰ تا 2950 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) گروه آلدیدی در ۲۷۵۰ و 2850 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب‌های کششی مربوط به پیوند

(C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1480 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1520 و 1340 cm^{-1} مشاهده می‌گردد. جذب کششی مربوط به گروه کربونیل در 1690 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲۴) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن در $5/5\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده $7/0$ تا $8/2\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک پنج پروتون و در محدوده $8/2$ تا $8/7\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در $8/9\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون گروه آلدهیدی در $10/4\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

۳۱b: ۲-((۱-پارا-تولیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده 2700 تا 3050 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) گروه آلدهیدی در 2750 و 2850 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1460 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی مربوط به گروه کربونیل در 1700 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲۶) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل در $2/3\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک سه پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های گروه متیلن در $5/4\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های آروماتیک در محدوده $7/1$ تا $7/6\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک

چهار پروتون و در محدوده ۷/۶ تا ۸/۰ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌شود. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در ۸/۹ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون گروه آلدهیدی در ۹/۹ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

۳۱c: ۲-((۱-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۷) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیکی در محدوده 2850 تا 2900 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) گروه آلدهیدی در 2750 و 2850 cm^{-1} قابل مشاهده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و cm^{-1} دیده می‌شود. جذب کششی گروه کربونیل در 1690 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲۸) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن در ۵/۴ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده ۷/۰ تا ۷/۳ ppm به صورت سه تایی با سطح زیر پیک یک پروتون و در محدوده ۷/۳ تا ۸/۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک هشت پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در ۹/۰ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون گروه آلدهیدی در ۱۰/۴ ppm به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود.

۳۱d: ۴-((۱-نیتروفنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۹) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب

کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند C-) (H آلیفاتیکی در محدوده 2800 و 3000 cm^{-1} قابل مشاهده است. جذب کششی مربوط به پیوند C-) (H گروه آلدئیدی در 2750 و 2850 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی مربوط به پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1480 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب کششی مربوط به گروه کربونیل در 1690 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1520 و 1340 cm^{-1} قابل مشاهده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۳۰) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن را در $5/4\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده $7/1$ تا $7/5\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون، در محدوده $7/8$ تا $8/1\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک سه پروتون، در محدوده $8/2$ تا $8/6\text{ ppm}$ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون و در $8/8\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در $9/2\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون گروه آلدئیدی در $9/9\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۳۱e: ۴-(۱-(۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدئید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳۱) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3100 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب کششی پیوند (C-H) آلیفاتیکی در 2700 تا 2800 cm^{-1} مشاهده شده است. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) گروه آلدئیدی در 2750 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی گروه کربونیل در 1690 cm^{-1} قابل مشاهده است. جذب‌های کششی پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1480 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب‌های کششی متقارن و

نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1520 و 1340 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۳۲) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن در $5/4\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده $7/1$ تا $7/6\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو پروتون، در محدوده $7/6$ تا $8/4\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون و در $8/7\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در $9/1\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون گروه آلدهیدی در $9/9\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۳۱۴: ۴-((۱-پارا-تولیل)- $1H$ -۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3150 cm^{-1} و جذب کششی پیوند (C-H) آلیفاتیکی در 2850 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) گروه آلدهیدی در 2850 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی گروه کربونیل در 1690 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب‌های کششی پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1480 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۳۴) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل در $2/3\text{ ppm}$ که با پیک DMSO همپوشانی کرده به صورت یک تایی با سطح زیر پیک سه پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های گروه متیلن در $5/5\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های آروماتیک در محدوده $7/1$ تا $8/0\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک هشت پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در $9/0\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون گروه آلدهیدی در $9/0\text{ ppm}$

۱۰/۴ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۳۱g: ۴-((۱-فنیل-۱H-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) حلقه آروماتیک در 3120 cm^{-1} و جذب کششی پیوند (C-H) آلیفاتیکی در 2800 تا 2920 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) گروه آلدیدی در 2750 و 2850 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی گروه کربونیل در 1690 cm^{-1} ظاهر می‌شود. جذب‌های کششی پیوند (C=C) حلقه آروماتیک در 1600 و 1460 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۳۶) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن در $5/3\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در محدوده $7/1$ تا $8/1\text{ ppm}$ به صورت چند تایی با سطح زیر پیک نه پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی تری‌آزول در $8/9\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون گروه آلدیدی در $9/9\text{ ppm}$ به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

۲-۸- نتیجه گیری

هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار به دلیل دارا بودن خواص بیولوژیکی زیاد گروه مهمی از هتروسیکل‌ها می‌باشند. چندین روش سنتزی برای تهیه‌ی ۳,۲,۱-تری‌آزول‌ها و مشتقاتش گسترش یافته است؛ در این بین حلقه‌زایی بین آزید و آلکین تحت کاتالیزگر مس(I) از مهم‌ترین روش‌های سنتز ۳,۲,۱-تری‌آزول‌ها است. مشتقات ۴-((۱-آریل)-۱H-۳,۲,۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)آمین در سال ۲۰۰۵ توسط کاتالیزگر CuI، در حلال آب و طی مدت ۷ ساعت سنتز شده بودند در این تحقیق با استفاده از

کاتالیزگر ناهمگن و جدید $PVC-EDA-Cu^{+2}$ سنتز این مشتقات در زمان کوتاه و بهره بالا انجام گرفت. سنتز مشتقات ۲(۴)-((۱-آریل)-H-۱،۲،۳-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید نیز تا کنون با کاتالیزگر ناهمگن گزارش نشده است که در این تحقیق با استفاده از کاتالیزگر جدید تهیه شده، طی زمان کوتاه و با بهره بالا سنتز شدند.

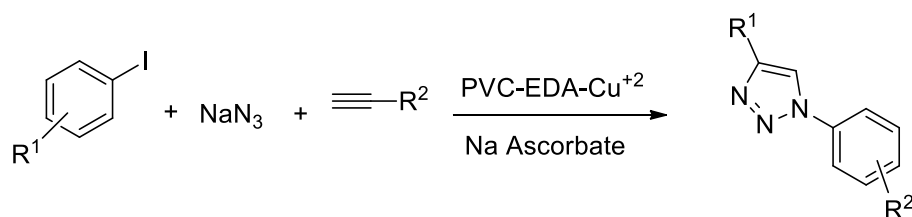
از ویژگی‌های این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- استفاده از کاتالیزگر ناهمگن که به سادگی از محیط واکنش قابل جداسازی است.
- ۲- انجام واکنش در حلال آب به عنوان یک حلال سبز و سازگار با محیط زیست
- ۳- نیازی به جو خنثی برای انجام واکنش نیست.
- ۴- بهره بالای واکنش
- ۵- زمان کوتاه انجام واکنش
- ۶- انجام واکنش در دمای اتاق
- ۷- کاتالیزگر قابلیت بازیابی و استفاده مجدد دارد بدون این‌که بازده واکنش به مقدار زیادی کاهش یابد.

۹-۲- آینده نگری

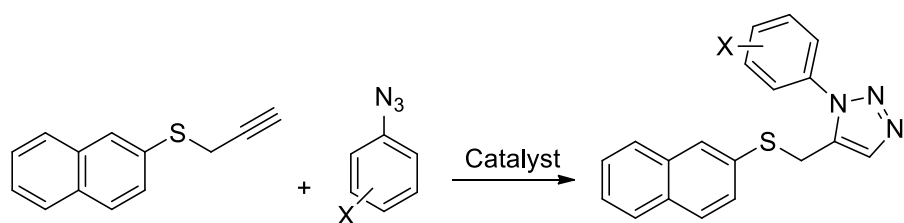
با توجه به جدید بودن کاتالیزگر $PVC-EDA-Cu^{+2}$ می‌توان از آن در سایر واکنش‌هایی که با مس کاتالیز می‌شوند استفاده کرد.

۱- واکنش سه جزئی آریل یدیدها، سدیم آزید و آلکین‌های انتهایی



۲- استفاده از تیونفتول پروپارژیل دار شده به عنوان ترکیب استیلنی و واکنش با آزیدهای

آروماتیک



فصل سوم

بخش تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیس هسته‌ای ($^1\text{H NMR}$) با میدان 300 MHz در بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی و با میدان 80 MHz در بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شاهرود مورد استفاده قرار گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیس هسته‌ای به صورت یک تایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چندتایی (m) مشخص شده اند. از (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است.

طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه IR Spectrometer 470 Shimadzu ثبت شده‌اند. طیف‌های ترکیبات به صورت قرص‌های KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) توسط دستگاه FT-IR Spectrometer Shimadzu بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است. نقاط ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead / Electrothermal اندازه‌گیری شده است.

داده‌های مربوط به آنالیز عنصری (CHNS) توسط دستگاه Perkin Elmer model 2400 series 2 CHNS-O Elemental Analyzer دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

داده‌های مربوط به اندازه‌گیری درصد مس کاتالیزگر توسط دستگاه ICP-AE در دانشگاه خوارزمی انجام شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه شیمیایی از شرکت‌های تجاری اکروس^۱، فلوکا^۲ و مرک^۳ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. حلال‌ها از برخی از شرکت‌های داخلی تهیه شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل کنترل شد و ترکیبات توسط تابش‌دهی با نور ماوراء بنفش (UV) و یا بوسیله نشر با بخارات ید مشاهده شدند. فراورده‌های تهیه شده توسط تکنیک‌های استخراج و تبلور مجدد جداسازی و خالص‌سازی شدند.

۳-۳- تهیه آزیدهای آروماتیک

۳-۳-۱- سنتز آزیدهای آلی جامد

مخلوطی از مشتق آنیلین (۱۰ mmol)، اسید هیدروکلرید ۳۷ درصد (۴۴ mL) و آب (mL) (۸۸) در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سدیم نیتريت (۱۱ mmol) در آب (۸ mL) حل شد و به صورت قطره قطره به مدت ۳۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد. سدیم آزید (۱۱ mmol) در آب (۸ mL) حل شد و به مخلوط اضافه شد. رسوب تولید شده صاف و با آب تا رسیدن به PH خنثی شستشو داده شد و سپس در اتانول متبلور گردید [۲۴].

۳-۳-۲- سنتز آزیدهای آلی مایع

مخلوطی از مشتق آنیلین (۱۲/۵ mmol)، اسید هیدروکلرید ۳۷ درصد (۵/۵ mL) و آب (۵/۵ mL) در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سدیم نیتريت (۲۳ mmol) در آب (۱۶ mL) حل شد و به صورت قطره قطره به مدت ۳۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد. سدیم آزید

^۱ Across

^۲ Fluka

^۳ Merck

(2.1/6 mmol) در آب (16 mL) حل و به مخلوط اضافه شد. مخلوط واکنش با دی‌کلرومتان استخراج و سپس حلال تبخیر گردید [24].

۳-۴- سنتز کاتالیزگر

۳-۴-۱- تهیه PVC-EDA

مخلوطی از PVC (1 g) و اتیلن‌دی‌آمین (0.6 mol) در حلال آب به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلکس قرار داده شد. مخلوط واکنش صاف و به ترتیب با آب و اتانول داغ شستشو داده شد.

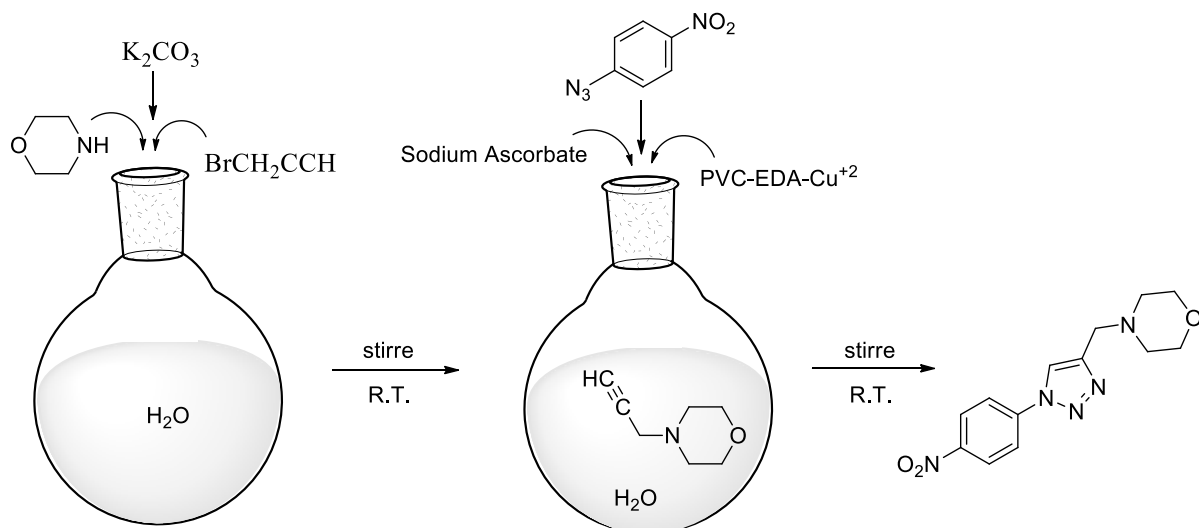
۳-۴-۲- تهیه PVC-EDA-Cu⁺²

مخلوطی از PVC-EDA (1 g) و مس(II) کلرید ($10^{-3} \times 1/9$ mol) در حلال آب به مدت ۱۲ ساعت در شرایط رفلکس قرار داده شد. مخلوط واکنش صاف و با آب شستشو داده شد خشک گردید.

۳-۵- سنتز مشتقات ۴-((۱-آریل)-H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-

ایل(متیل)آمین

مخلوطی از مشتق آمین (1 mmol)، پروپارژیل برمید (1 mmol) و باز K_2CO_3 (2 mmol) در آب (4 mL) در دمای اتاق هم زده شد (مصرف شدن کامل آمین با TLC کنترل شد). سپس آزید آروماتیک (1 mmol) و کاتالیزگر PVC-EDA-Cu⁺² (0.1 gr) به همراه سدیم اسکوربات (10 mol%) به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از کامل شدن واکنش (پایان واکنش با TLC مشخص گردید) رسوب، صاف و با آب شستشو داده شد و پس از خشک شدن با جوشاندن در کلروفرم داغ استخراج گردید. محصول به دست آمده در مخلوط آب و اتانول متبلور شد.



7a: ۴-((۱-((۴-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

بهره واکنش: ۹۱٪

زمان: ۱۰ دقیقه

نقطه ذوب: ۱۹۵-۱۹۷ °C

¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): 2.8 (s, 4H, 2CH₂ morpholine), 3.8 (s, 4H, 2CH₂ morpholine), 4.0 (s, 2H, CH₂), 8.0 (d, 2H, ArH), 8.4 (d, 3H, ArH, CH triazole).

IR (KBr, cm⁻¹): 3150, 2900, 2850, 1600, 1520 (NO₂), 1450, 1345 (NO₂).

7b: ۴-((۱-((۳-کلرو-۳-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

بهره واکنش: ۹۱٪

زمان: ۱۰ دقیقه

نقطه ذوب: ۱۲۳-۱۲۵ °C

¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): 2.9 (s, 4H, 2CH₂ morpholine), 3.9 (s, 4H, 2CH₂ morpholine), 4.1 (s, 2H, CH₂), 7.7 (d, 1H, ArH), 7.9 (d, 1H, ArH), 8.4 (s, 1H, ArH), 8.6 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 2850, 1620, 1520 (NO₂), 1460, 1345 (NO₂).

7c: ۴-((۱-((۳-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

بهره واکنش: ۹۰٪

زمان: ۱۰ دقیقه

نقطه ذوب: ۱۱۹-۱۲۱ °C

^1H NMR (80 MHz, DMSO- d_6): 2.2-2.8 (m, 4H, 2CH₂ morpholine), 3.5-3.8 (m, 6H, 3CH₂), 7.7-8.1 (t, 1H, ArH), 8.1-8.6 (m, 2H, ArH), 8.8 (s, 1H, ArH), 8.9 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3150, 2950, 2800, 1620, 1520 (NO₂), 1445, 1345 (NO₂).

۷d: ۴-((۱-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)مورفولین

نقطه ذوب : ۸۸-۹۰ °C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۸۵٪

^1H NMR (80 MHz, DMSO- d_6): 2.2-2.7 (m, 4H, 2CH₂ morpholine), 3.5-3.8 (m, 6H, 3CH₂), 7.4-8.1 (m, 5H, ArH), 8.7 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3150, 2980, 2800, 1595, 1460.

۷e: N-((۱-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)آنیلین

نقطه ذوب : ۱۳۸-۱۴۰ °C زمان: ۲۰ دقیقه بهره واکنش: ۸۸٪

^1H NMR (80 MHz, DMSO- d_6): 4.4 (d, 2H, CH₂), 6.4-7.3 (m, 5H, ArH), 7.3-8.1 (m, 5H, ArH), 8.7 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3310 (NH), 3100, 2950, 1600, 1460.

۷f: N-((۱-پارا-تولیل)-(۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)آنیلین

نقطه ذوب : ۱۶۰-۱۶۳ °C زمان: ۲۰ دقیقه بهره واکنش: ۹۴٪

^1H NMR (80 MHz, DMSO- d_6): 2.3 (s, 3H, CH₃), 4.3 (s, 2H, CH₂), 6.4-6.8 (m, 3H, ArH), 6.9-7.5 (m, 4H, ArH), 8.7 (d, 2H, ArH), 8.6 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3300 (NH), 3100, 2850, 1600, 1460.

۷g: N-((۱-(۳-کلروفنیل)-(۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)آنیلین

نقطه ذوب : ۱۳۹-۱۴۱°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۸۶٪

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): 4.4 (d, 2H, CH_2), 6.5-6.8 (m, 3H, ArH), 6.8-7.2 (m, 2H, ArH), 7.5-8.1 (m, 4H, ArH), 8.8 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3300 (NH), 3100, 2950, 1600, 1480.

۷h: ۲-کلرو-N-((۱-پارا-تولیل)-۱H-۳,۴,۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)آنیلین

نقطه ذوب : ۱۰۲-۱۰۵°C زمان: ۲۰ دقیقه بهره واکنش: ۸۲٪

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): 2.4 (s, 3H, CH_3), 4.5 (d, 2H, CH_2), 6.4-7.5 (m, 6H, ArH), 7.6-7.9 (m, 2H, ArH), 8.6 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (NH), 3150, 2900, 1600, 1460.

۷i: ۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳,۴,۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)پای پیریدین

نقطه ذوب : ۱۰۹-۱۱۱°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۸۸٪

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): 1.4-2.9 (m, 6H, 3 CH_2 piperidine), 2.2-2.8 (m, 4H, 2 CH_2 piperidine), 3.8 (s, 2H, CH_2), 8.1-8.6 (q, 4H, ArH), 8.9 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3150, 2950, 2750, 1600, 1520 (NO_2), 1460, 1340 (NO_2).

۷j: ۱-((۱-فنیل)-۱H-۳,۴,۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)پای پیریدین

نقطه ذوب : ۹۵-۹۷°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۸۵٪

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): 1.2-1.8 (m, 6H, 3 CH_2 piperidine), 2.3-2.6 (m, 4H, 2 CH_2 piperidine), 3.6 (s, 2H, CH_2), 7.4-8.1 (m, 5H, ArH), 8.6 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3150, 3050, 2750, 1600, 1460.

۷k: ۱-((۳-کلروفنیل)-۱H-۳,۴,۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)پای پیریدین

نقطه ذوب : ۷۷-۸۰°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۸۹٪

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): 1.2-1.7 (m, 6H, 3CH₂ piperidine), 2.2-2.6 (m, 4H, 2CH₂ piperidine), 3.6(s, 2H, CH₂), 7.4-7.8 (m, 2H, ArH), 7.8-8.1 (m, 2CH, ArH), 8.7 (s, 1H, CH triazole).

IR (KBr, cm^{-1}): 3150, 2950, 2750, 1600, 1460.

۳-۶- سنتز مشتقات ۲(۴)- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزآلدهید

مخلوطی از مشتق ۲(۴)- هیدروکسی بنزآلدهید (۲۰ mmol)، پروپارژیل برمید (۲۰/۵ mmol) و باز K_2CO_3 (۲۰ mmol) به حلال استون (۱۰ mL) اضافه شد، مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. پس از تبخیر حلال، رسوب باقی مانده ابتدا با آب به طور کامل شسته، سپس در حلال اتانول متبلور شد.

۳-۷- سنتز مشتقات ۲(۴)- ((۱- (آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-

ایل (متوکسی) بنزآلدهید

مخلوطی از ۲(۴)- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزآلدهید (۱ mmol)، آزید آروماتیک (۱ mmol)، کاتالیزگر PVC-EDA-Cu^{+2} (۰/۲g) و سدیم آسکوربات (۱۰ mol%) در آب مغناطیس (۴ mL) هم زده شد. پس از کامل شدن واکنش (پایان واکنش با TLC مشخص گردید) ماده‌ی جامد با آب شستشو داده شد و پس از خشک شدن، رسوب بوسیله کلروفرم داغ استخراج گردید. محصول به دست آمده در مخلوط آب و اتانول متبلور گردید.

۳۱a: ۲- ((۱- (۲- کلرو-۴-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴- ایل) متوکسی) بنزآلدهید

نقطه ذوب: $140-143^\circ\text{C}$ زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۹۶٪

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): 5.5 (s, 2H, CH₂), 7.0-8.2 (m, 5H, ArH), 8.2-8.8 (m, 2H, ArH), 8.9 (s, 1H, CH triazole), 10.4 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm^{-1}): 3100, 2850, 1690 (C=O), 1600, 1520 (NO₂), 1480, 1340 (NO₂).

۳۱b: ۲-((۱-پارا-تولیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

نقطه ذوب : ۱۱۲-۱۱۵°C زمان: ۲۰ دقیقه بهره واکنش: ۸۷٪

¹HNMR (80 MHz, DMSO-d₆): 2.3 (s, 3H, CH₃), 5.4 (s, 2H, CH₂), 7.1-7.6 (m, 4H, ArH), 7.6-8.0 (m, 4H, ArH), 8.9 (s, 1H, CH triazole), 9.9 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 2900, 2800, 1700 (C=O), 1600, 1460.

۳۱c: ۲-((۱-فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

نقطه ذوب : ۱۴۲-۱۴۴°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۹۴٪

¹HNMR (80 MHz, DMSO-d₆): 5.4 (s, 2H, CH₂), 7.0-7.3 (t, 1H, CH), 7.3-8.1 (m, 8H, ArH), 9.0 (s, 1H, CH triazole), 10.4 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm⁻¹): 3150, 2900, 1690 (C=O), 1600, 1480.

۳۱d: ۴-((۱-۳-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

نقطه ذوب : ۱۴۶-۱۴۷°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۹۳٪

¹HNMR (80 MHz, DMSO-d₆): 5.4 (s, 2H, CH₂), 7.1-7.5 (m, 2H, ArH), 7.8-8.1 (m, 3H, ArH), 8.2-8.6 (m, 2H, ArH), 8.8 (s, 1H, ArH), 9.2 (s, 1H, CH triazole), 9.9 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm⁻¹): 3100, 2800, 1680 (C=O), 1600, 1520 (NO₂), 1480, 1340 (NO₂).

۳۱e: ۴-((۱-۴-کلرو-۳-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

نقطه ذوب : ۱۴۳-۱۴۷°C زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۹۱٪

¹HNMR (80 MHz, DMSO-d₆): 5.4 (s, 2H, CH₂), 7.1-7.6 (m, 2H, ArH), 7.6-8.4 (m, 4H, ArH), 8.7 (s, 1H, ArH), 9.1 (s, 1H, CH triazole), 9.9 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm^{-1}): 3100, 2800, 2700, 1690 (C=O), 1600, 1520 (NO_2), 1480, 1340 (NO_2).

۳۱f: ۴-((۱-پارا-تولیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید

نقطه ذوب : $140-143^{\circ}\text{C}$ زمان: ۲۰ دقیقه بهره واکنش: ۹۰٪

^1H NMR (80MHz, DMSO-d_6): 2.4 (s, 3H, CH_3), 5.5 (s, 2H, CH_2), 7.1-8.0 (m, 8H, ArH), 9.0 (s, 1H, CH triazole), 10.4 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm^{-1}): 3150, 2900, 1680 (C=O), 1600, 1480.

۳۱g: ۴-((۱-فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)بنزآلدهید

نقطه ذوب : $95-97^{\circ}\text{C}$ زمان: ۱۵ دقیقه بهره واکنش: ۹۵٪

^1H NMR (80 MHz, DMSO-d_6): 5.3 (s, 2H, CH_2), 7.1-8.1 (m, 9H, ArH), 8.9 (s, 1H, CH triazole), 9.9 (s, 1H, CH CHO).

IR (KBr, cm^{-1}): 3120, 2820, 2750, 1690 (C=O), 1600, 1460.

مراجع

۴- مراجع

- [1] (a) Fazeli A., Oskooie H., Beheshtiha Y., Heravi M., Matloubi Moghddam F., Koushki Foroushani B., Z. *Naturforsch.* **2013**, 68, 391. (b) P. R. Bagdi, R. S. Basha, P. K. Baruah and A/ T. Khan, *RSC Adv.*, **2014**
- [2] (a) Kol H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004. (b) Liang L., Astruc D., *Coordination Chem. Reviews* **2011**, 255, 2933.
- [3] (a) Lee L. V., Mitchell M. L., Huang S. J., Fokin V. V., Sharpless K. B., Wong C. H., *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9588. (b) Huisgen R., Guenter, Leander S., *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494.
- [۴] فاضلی الف، (۱۳۹۲)، پایان نامه با عنوان "سنتز هتروسیکل‌های پنج و شش عضوی از طریق واکنش‌های چند جزئی: واکنش کلیک"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهرا (س)،
- [5] (a) Gothelf K. V., Jørgensen K. A., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863. (b) R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 613
- [6] (a) Zhao Y., Ze-Yi Y., Liang Y., *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1545. (b) Huisgen R., 1,3-Dipolar cycloaddition-Introduction, suvary, mechanism. In 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry, Pawda, A. Ed., Wiley New York, **1984**, 1,13
- [7] Belskaya N., Subbotina J., Lesogorova S., *Top Heterocycl Chem.* **2015**, 40, 51.
- [8] (a) Huisgen, Angew R., *Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 633. (b) Lu J., Ma E., Liu Y., Li Y., Mo L., Zhang Zh., *RSC Adv.* **2015**
- [9] (a) Sharpless K., Angew, *Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596. (b) Meldal M., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057.
- [10] Zhang L., Chen, X., Xue P., Sun H. H. Y., Williams I. D., Sharpless K. B., Fokin V. V., Jia G., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15998.
- [11] Ze-Yi Y., Zhao Y., Fan M., Liu W., Liang Y., *Tetrahedron Lett.* **2005**, 61, 9331.
- [12] Odlo K., Ander Hoydahl E., Vidar Hansen T., *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2097.

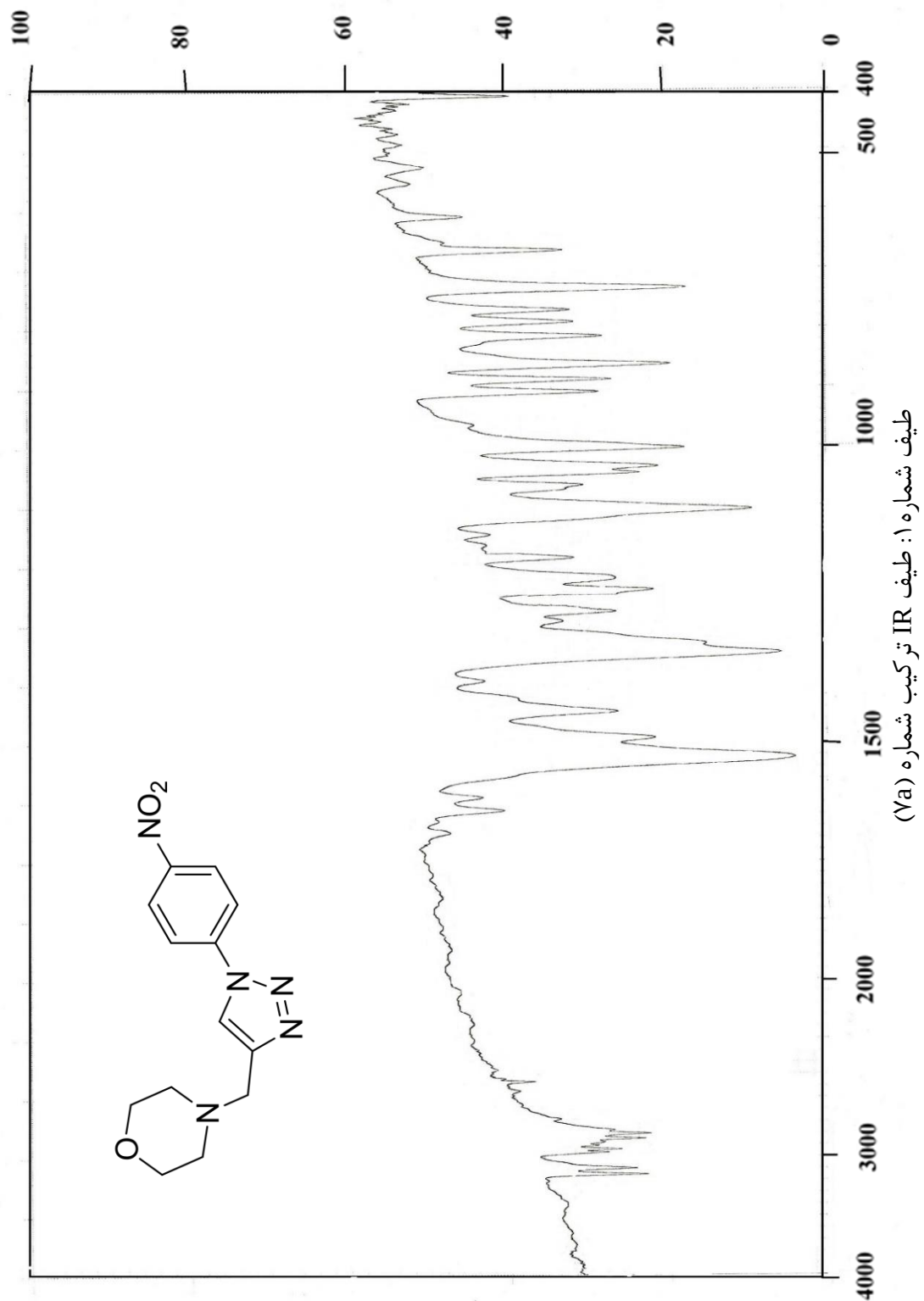
- [13] Wang D., Li N., Zhao M., Shi W., Ma Ch., Chen B., *Green Chem.* **2010**, 10, 1039.
- [14] Zhang J., Jin G., Xiao S., Wu J., Cao S., *Tetrahedron Lett.* **2013**, 69, 2352.
- [15] Narasimha Murthy Y. L., Samsonu D., Subrahmanya D. B., *Org. Commun.* **2013**, 4, 125.
- [16] Chen Y., Zhuo Z., Cui D., Zhang Ch., *Organometallic Chem.* **2014**, 749, 215.
- [17] Mishra K., Tivari V., *J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1021.
- [18] Kumar B., Vardhan Reddy K., Karnakar K., Satish G., Nageswar Y., *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1968.
- [19] Dal Santo V., Liguori F., Pirovano C., Guidotti M., *Molecules* **2010**, 15, 3829.
- [۲۰] جلیلیان م.، ضیایی م.، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چهارم، شماره ۳، صفحه ۲۰۵، ۱۳۹۰.
- [21](a) Zhu S., Zhang Y., Zhang C., *Polymer Testing*, **2003**, 2, 539. (b) Gong F., Feng M., Zhao C., Zhang S., Yang M., *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 84, 289.
- [22] (a) Wang D., Li N., Zhao M., Shi W., Ma Ch., Chen B., *Green Chem.* **2010** (b) Nui T., Lv M., Wang L., Yi W., and Chun Cai, *Org. and Biomolecular Chem.* **2012**,
- [23] Sokolova N., Nenjadenkko V., *RSC Adv.*, **2013**
- [24] (a) Shnawa H. A., *Materials Sciences and Appllication*, **2011**, 2, 692. (b) Stromberg R. R., Achhammer B. G., *Research Of The National Bureau Of The Standards*, **1958**, 60, 2832. (c) Bakherad M., Keivanhoo A., Samamgoui Sh., *Chinese Journal of Catalysis*, **2014**, 35, 3214.
- [25] Ammer A. A., Abdallh A., Yousif E., *Open Journal of Polymer Chemistry*, **2013**, 3, 11.
- [26] (a) Bräse, S., Gil, C., Knepper, K., Zimmermann, V. *Angew. Chem., Int. Ed.*

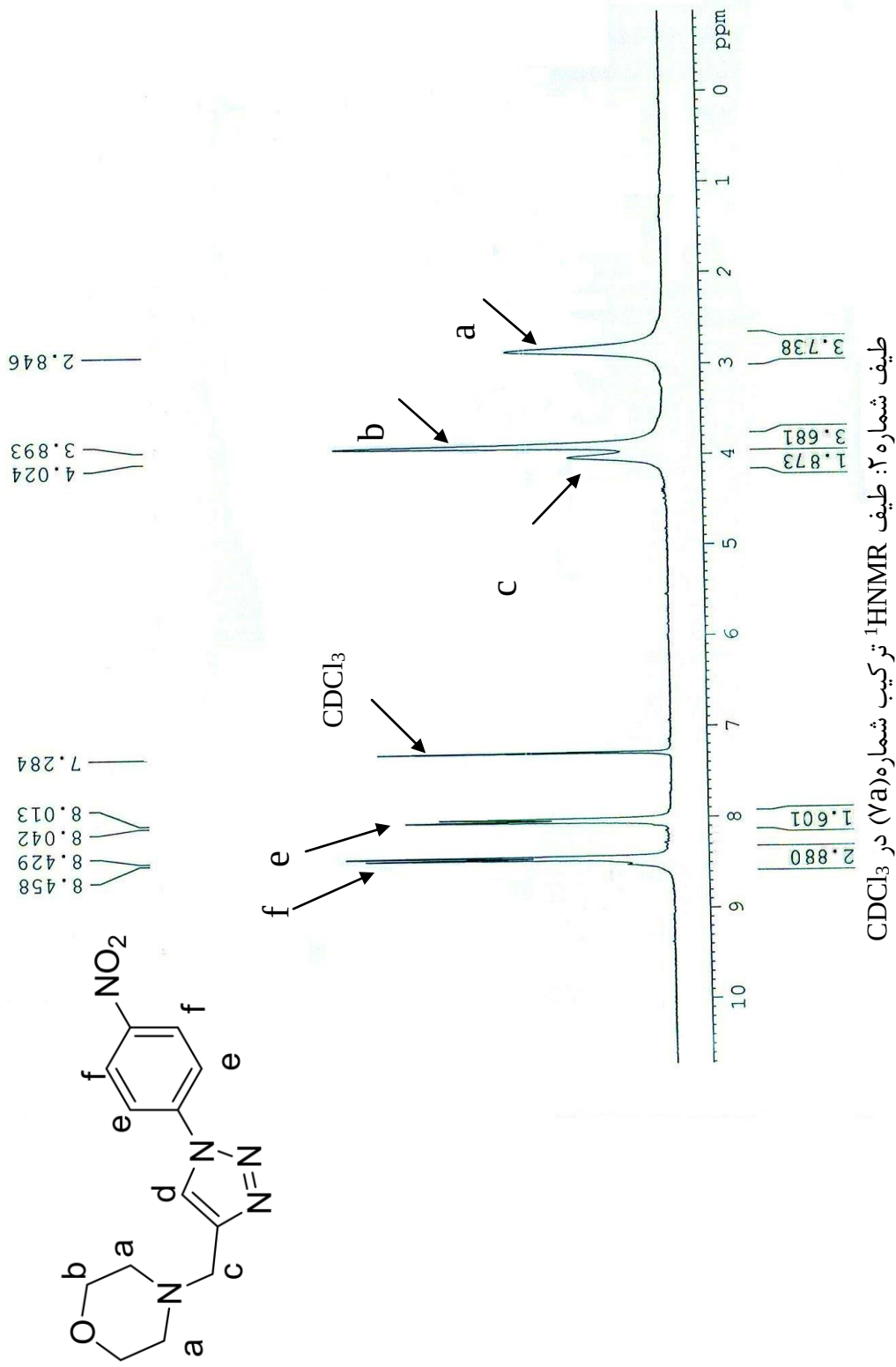
2005, 44, 5188. (b) Scriven, E. F. V., Turnbull, K. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 297.

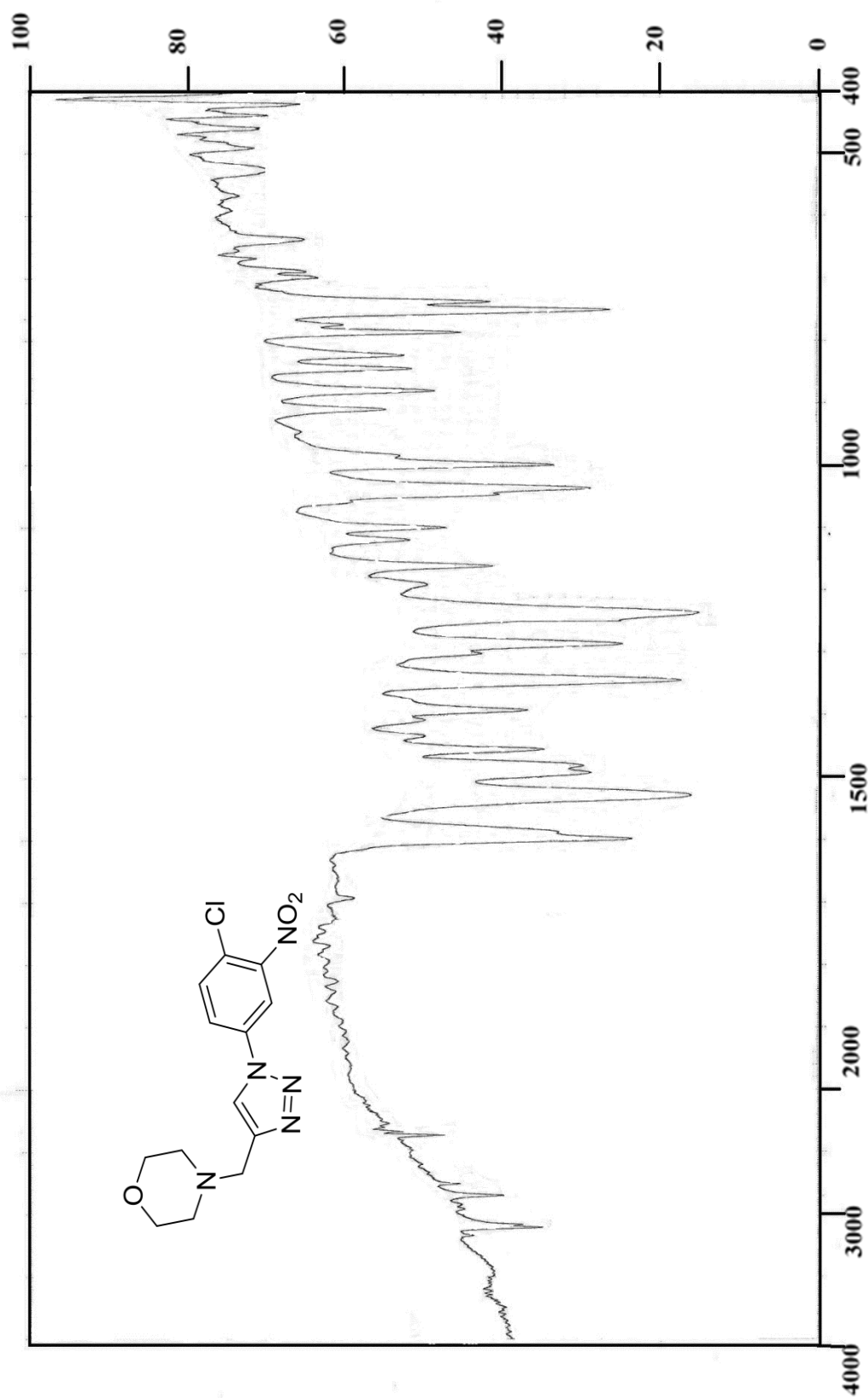
[27] (a) Karaev, S. F., Garaeva, Sh. V. *Russ. Chem. Rev.* **1980**, 49, 865. (b) Frixia, C., Mahon, M. F.; Thompson, A. S., Threadgill, M. D., *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 306. (c) Joshi, M. C., Joshi, P., Rawat, D. S. *Arkivoc* **2006**, 16, 65.

ضمیمه

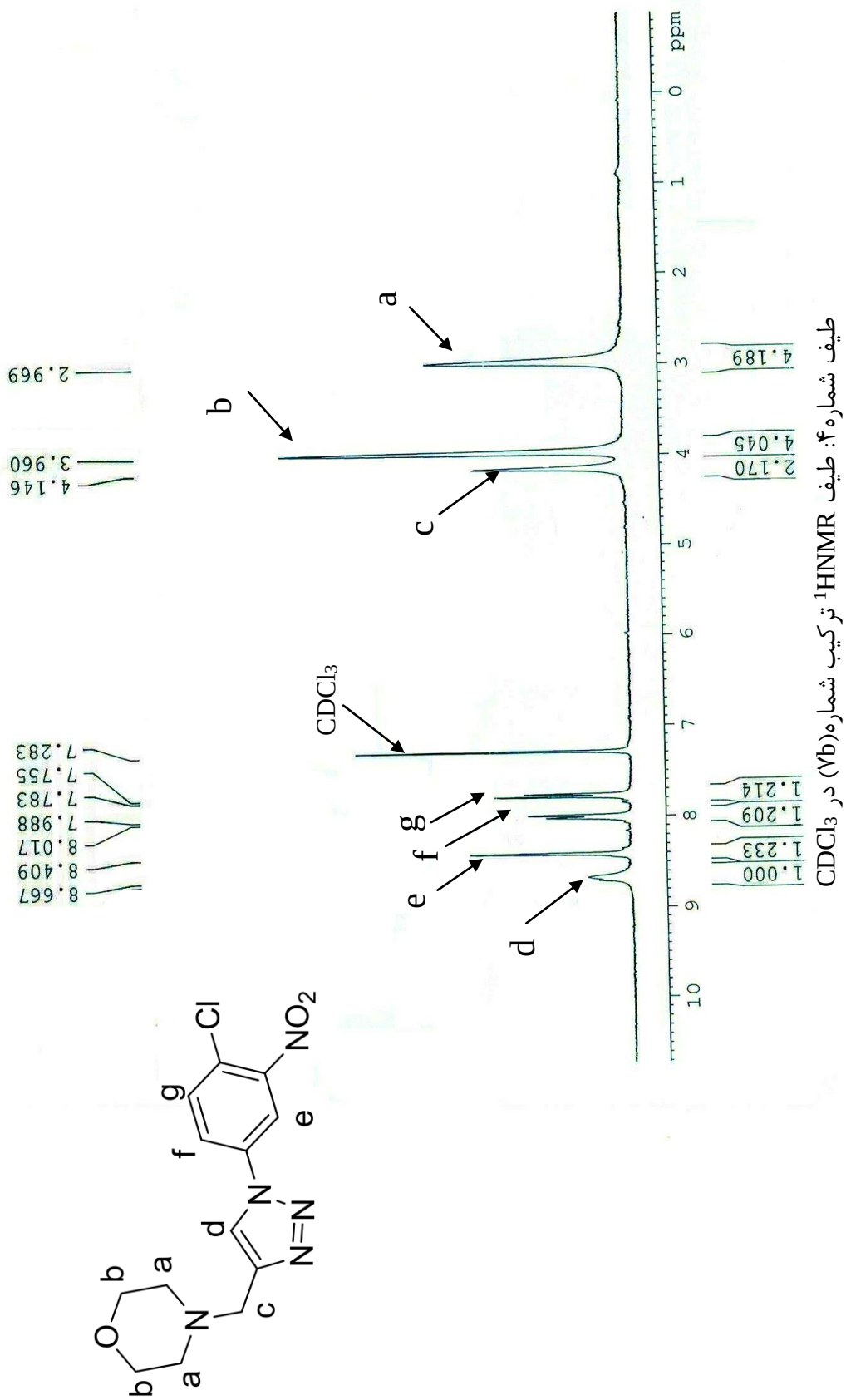
طیف‌های IR, ^1H -NMR

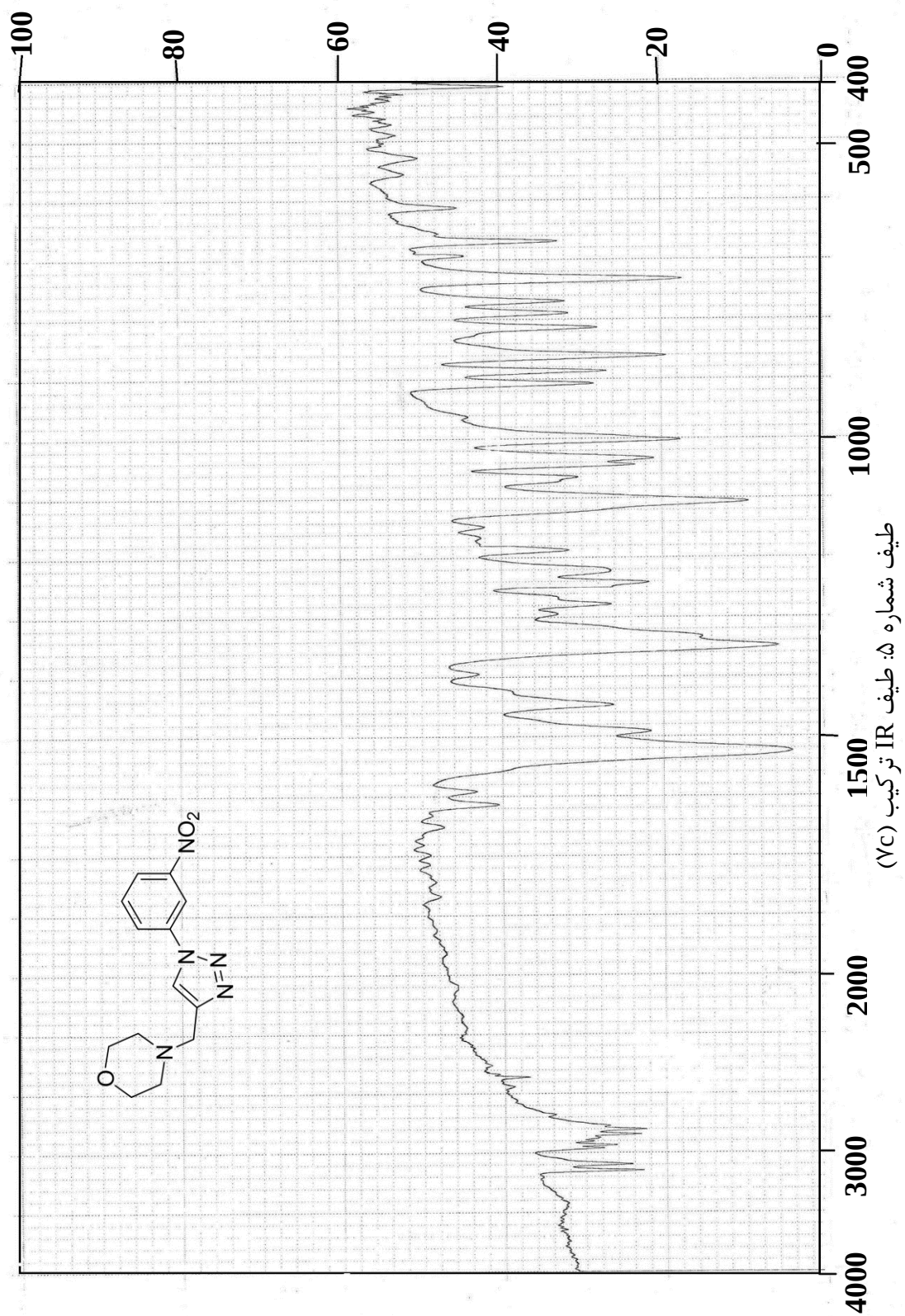


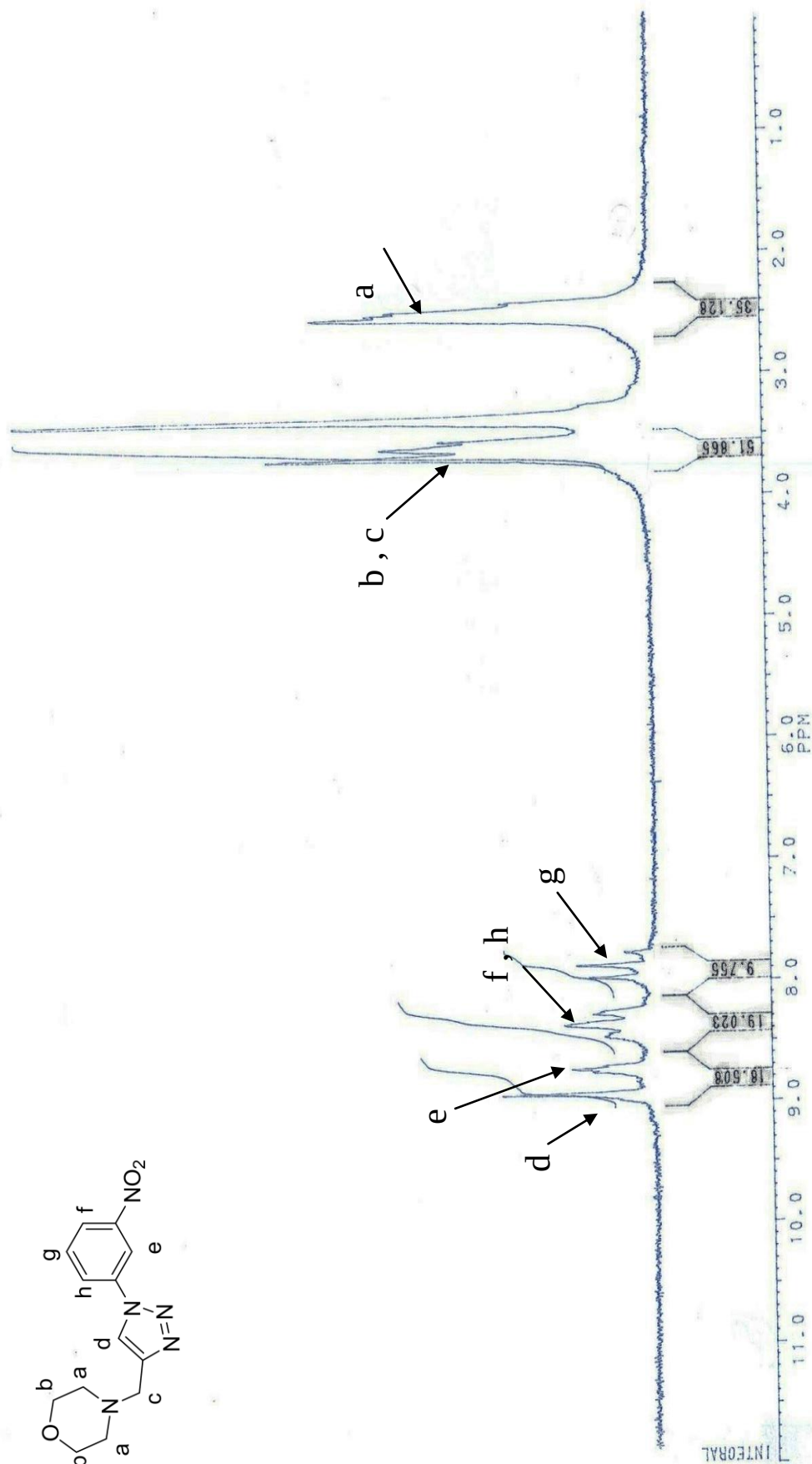
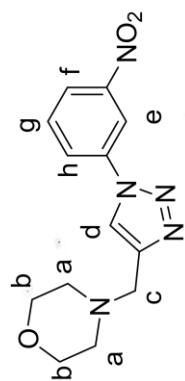




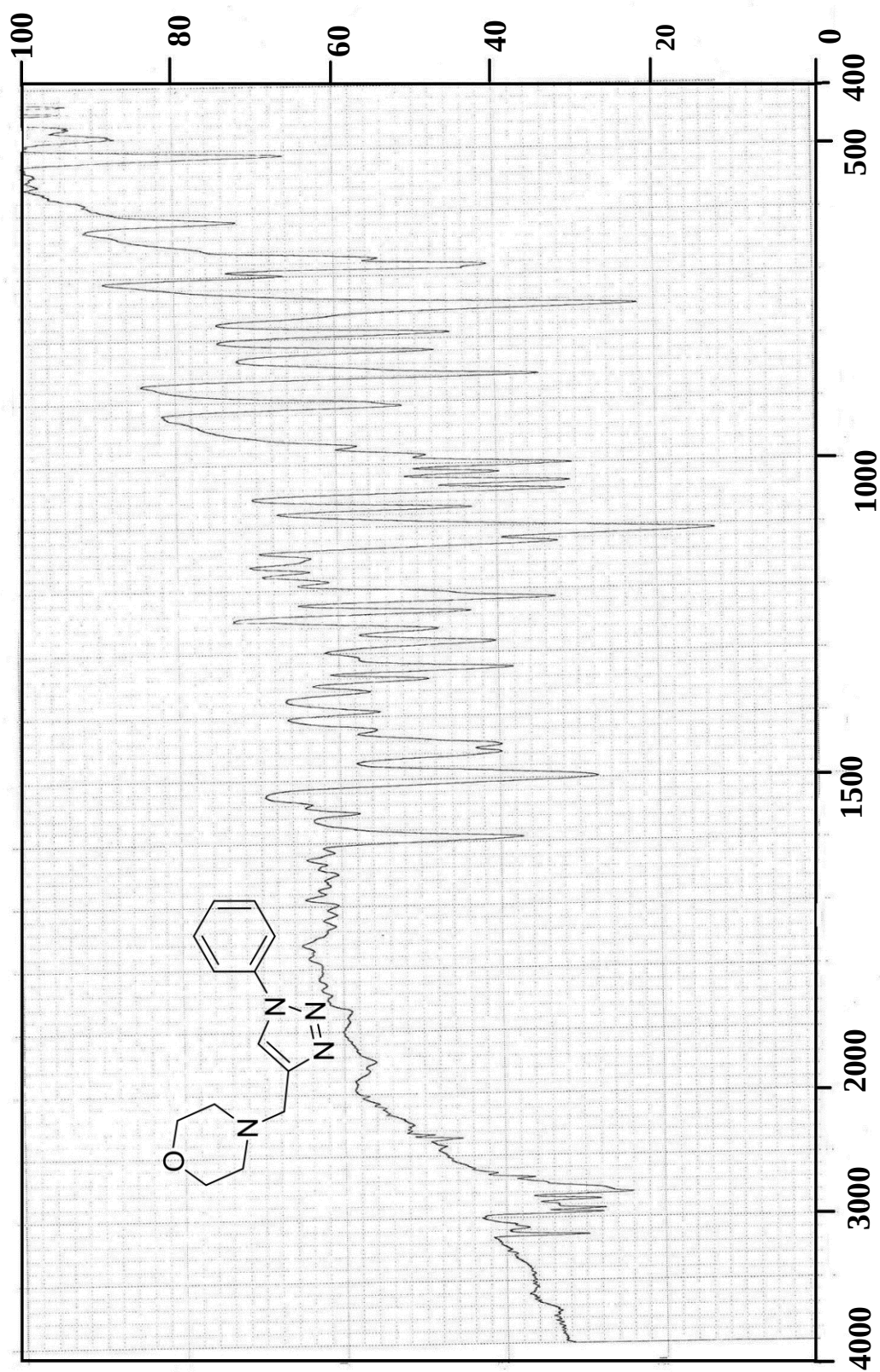
طیف شماره ۳: طیف IR ترکیب شماره (۷b)



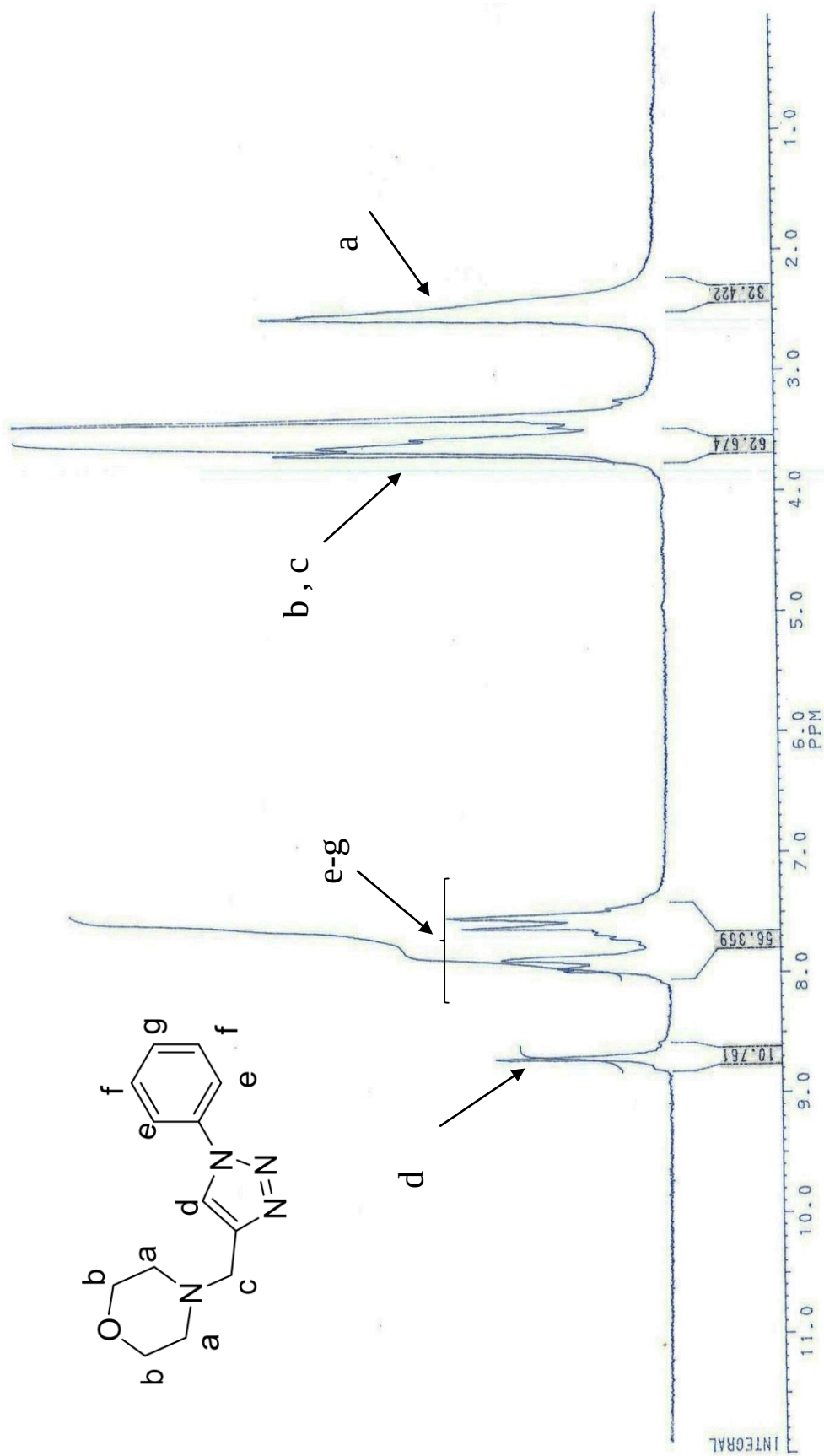
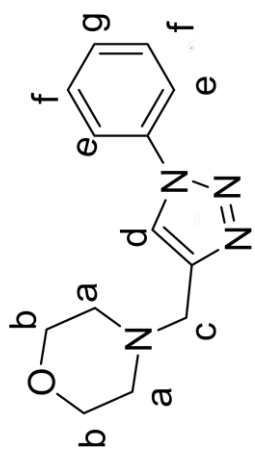




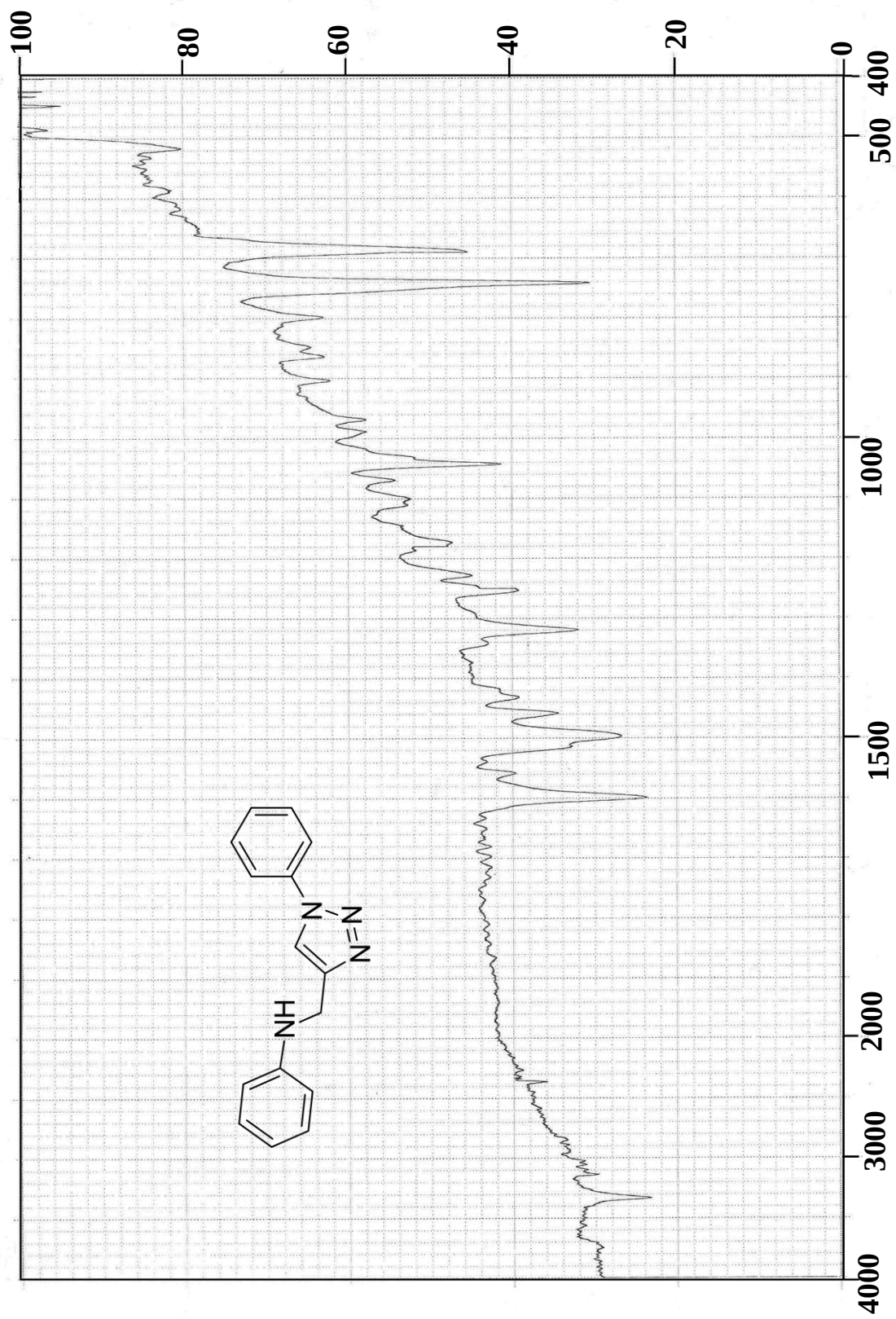
طیف شماره ۶: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۷c) در DMSO



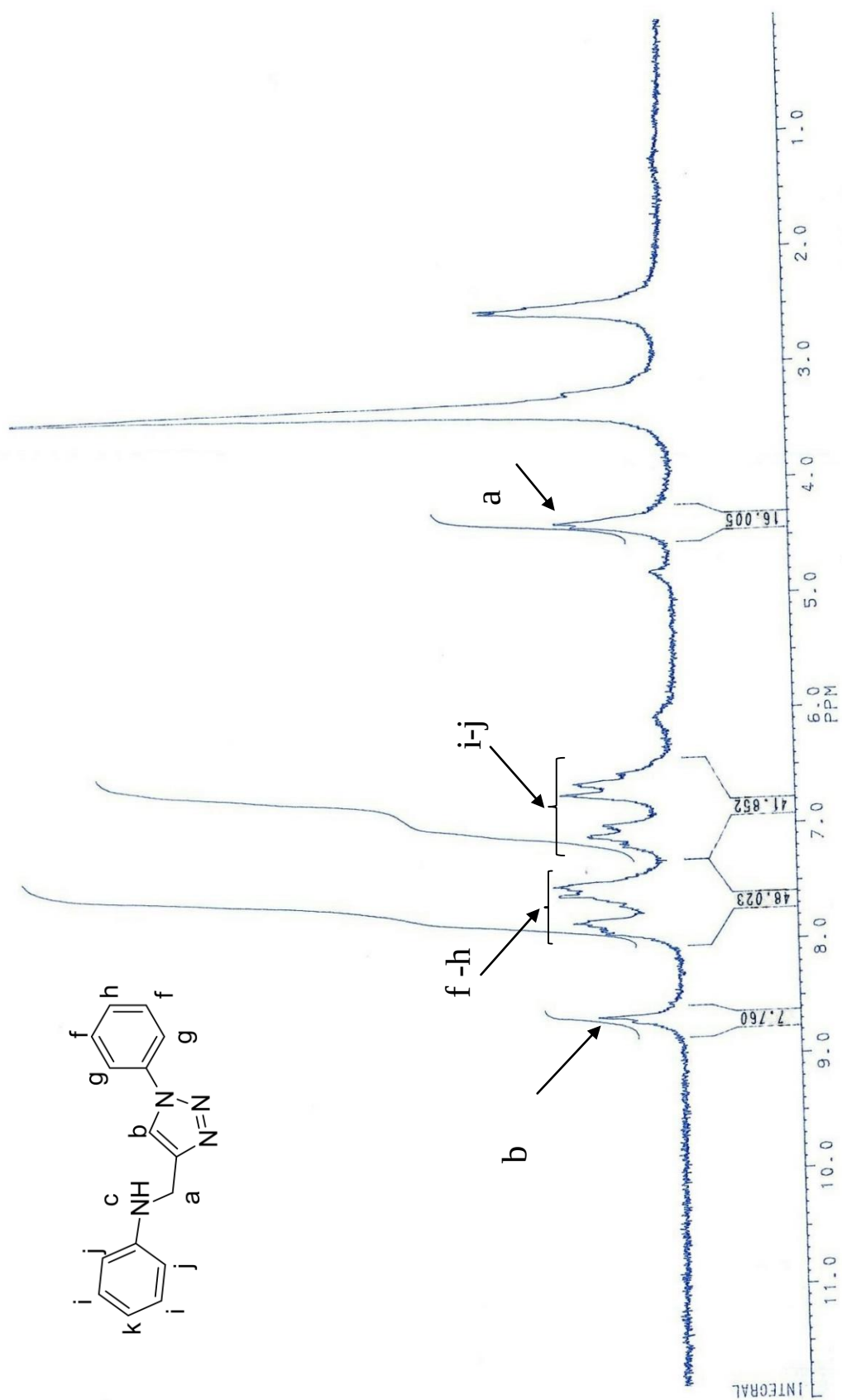
طیف شماره ۷: طیف IR ترکیب (۷d)



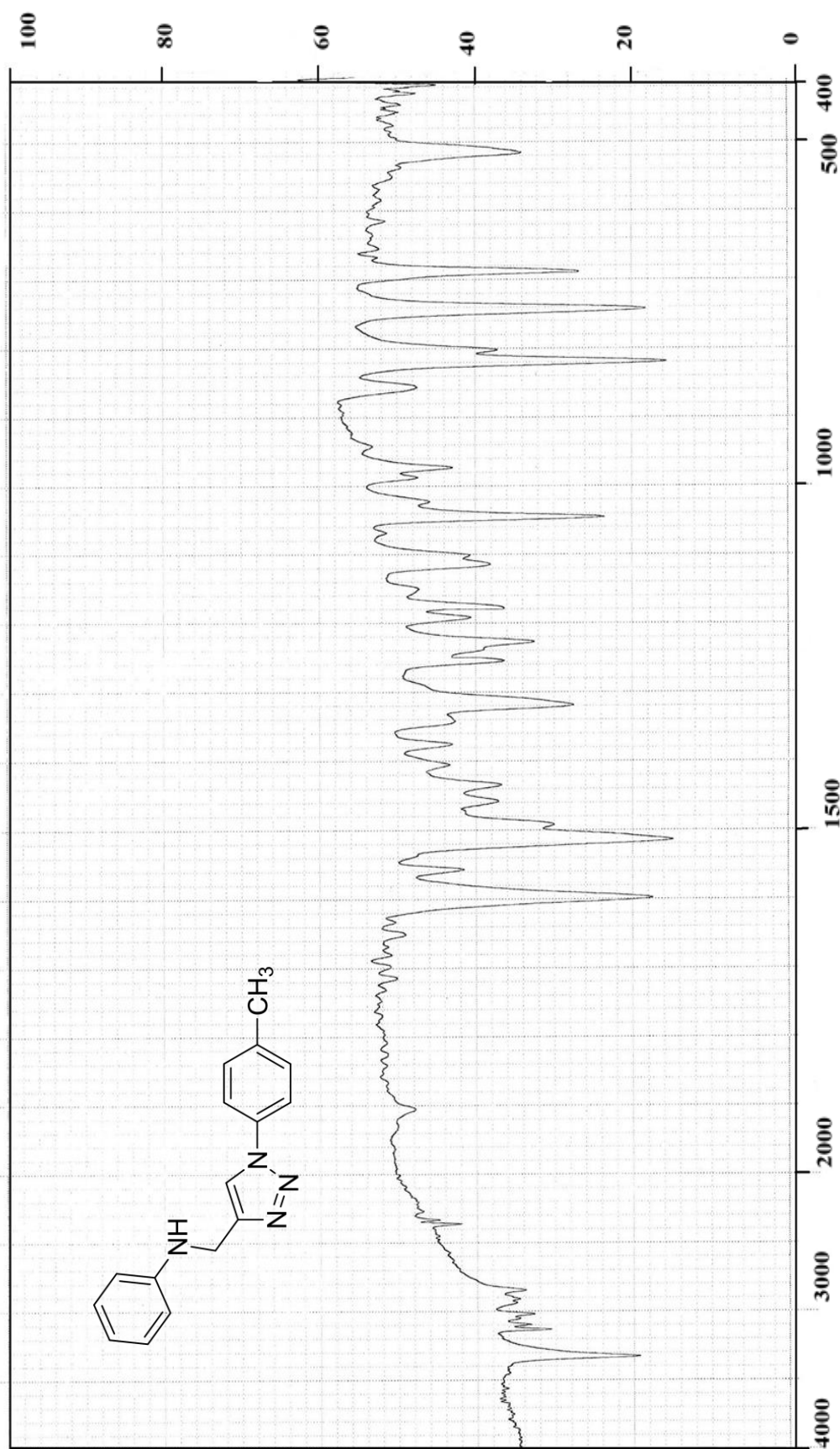
طیف شماره ۸: طیف ¹H NMR ترکیب شماره (۷d) در DMSO



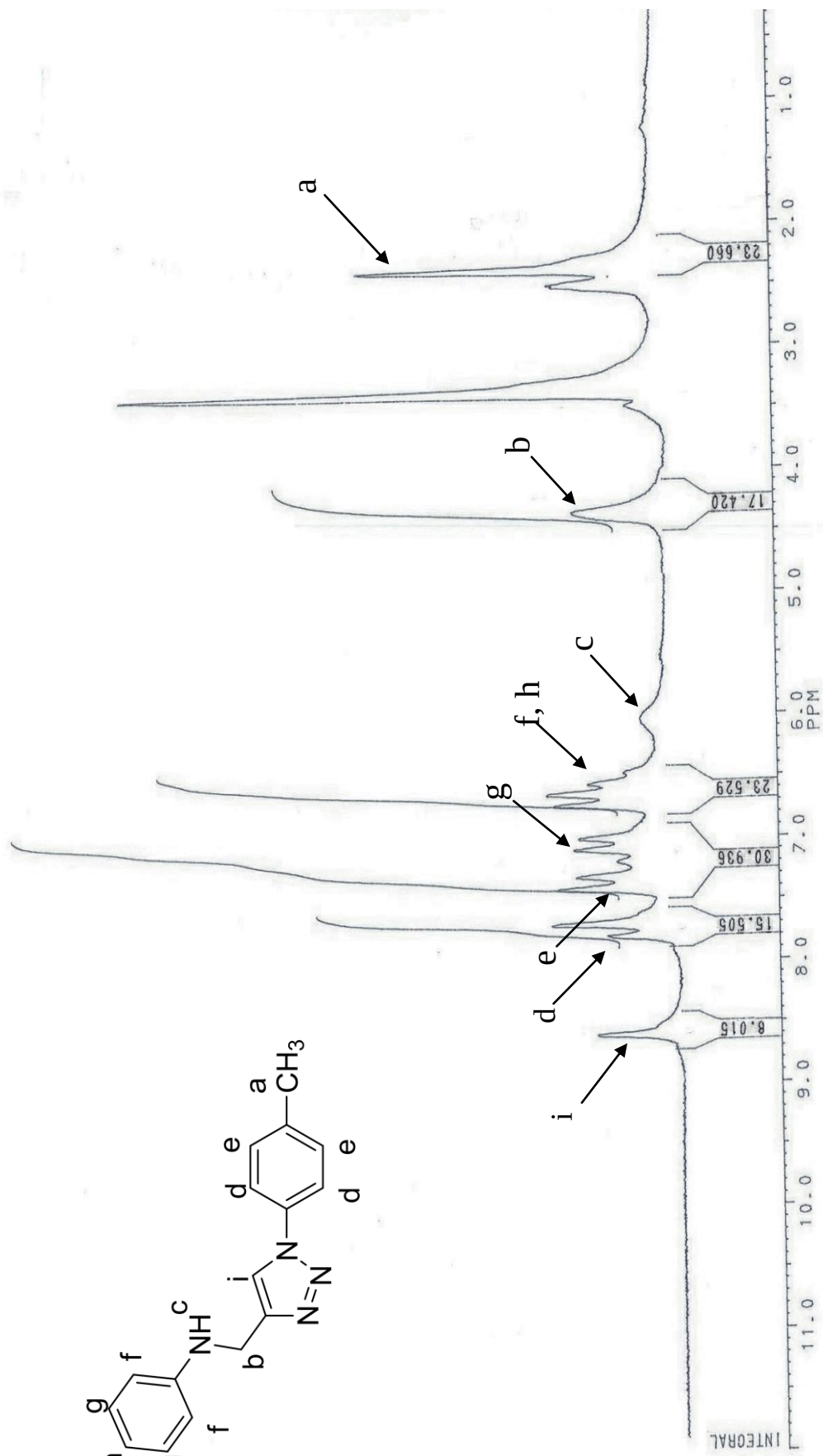
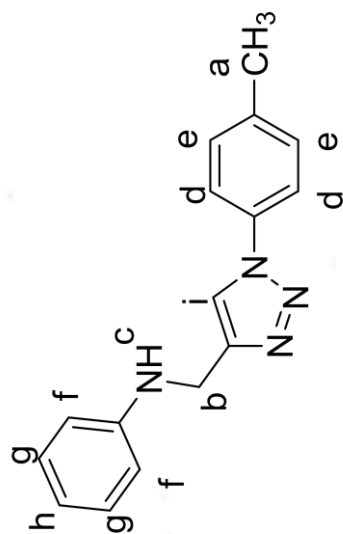
طیف شماره ۹: طیف IR ترکیب (۷e)



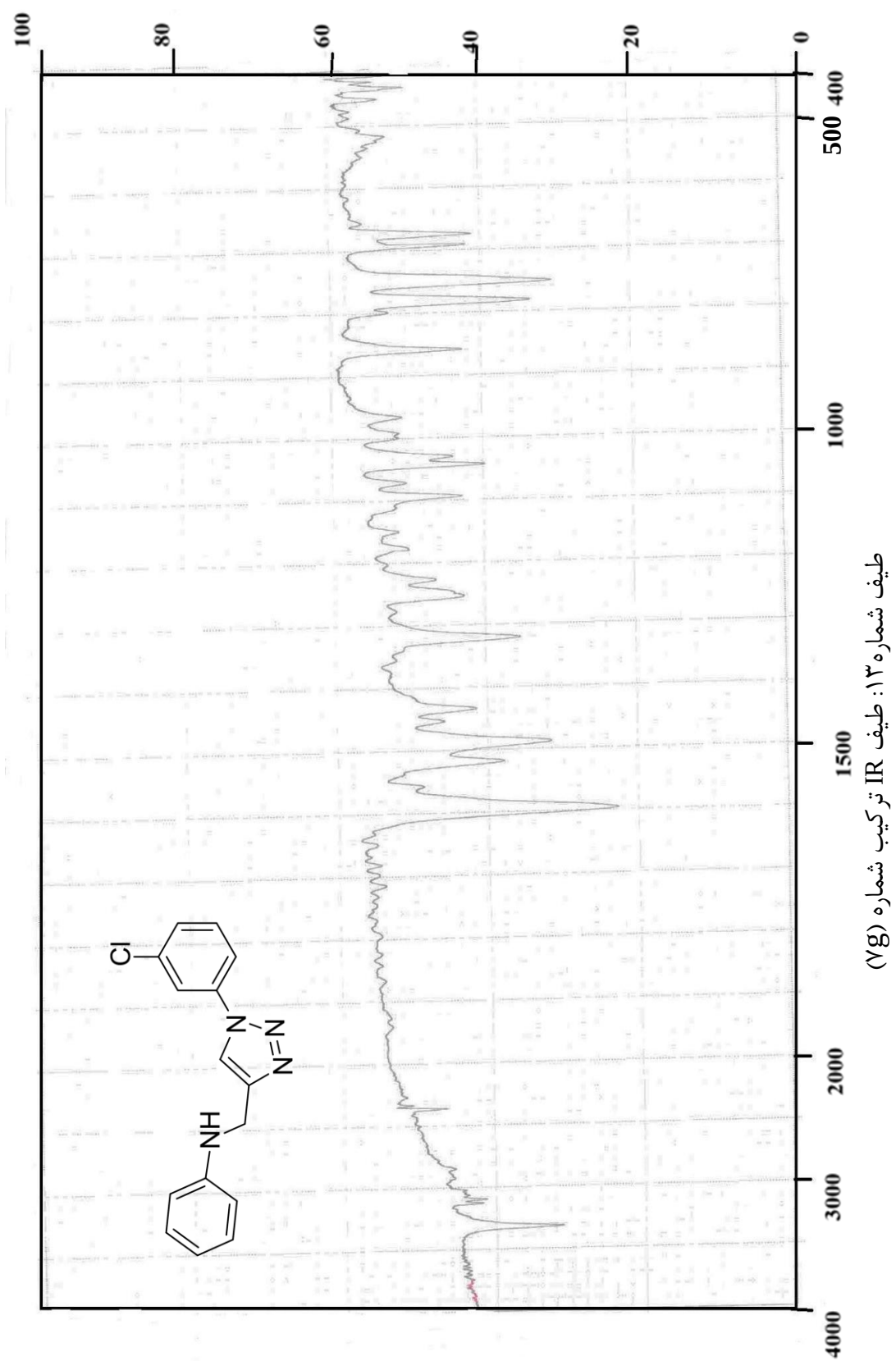
طیف شماره ۱۰: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۷e) در DMSO

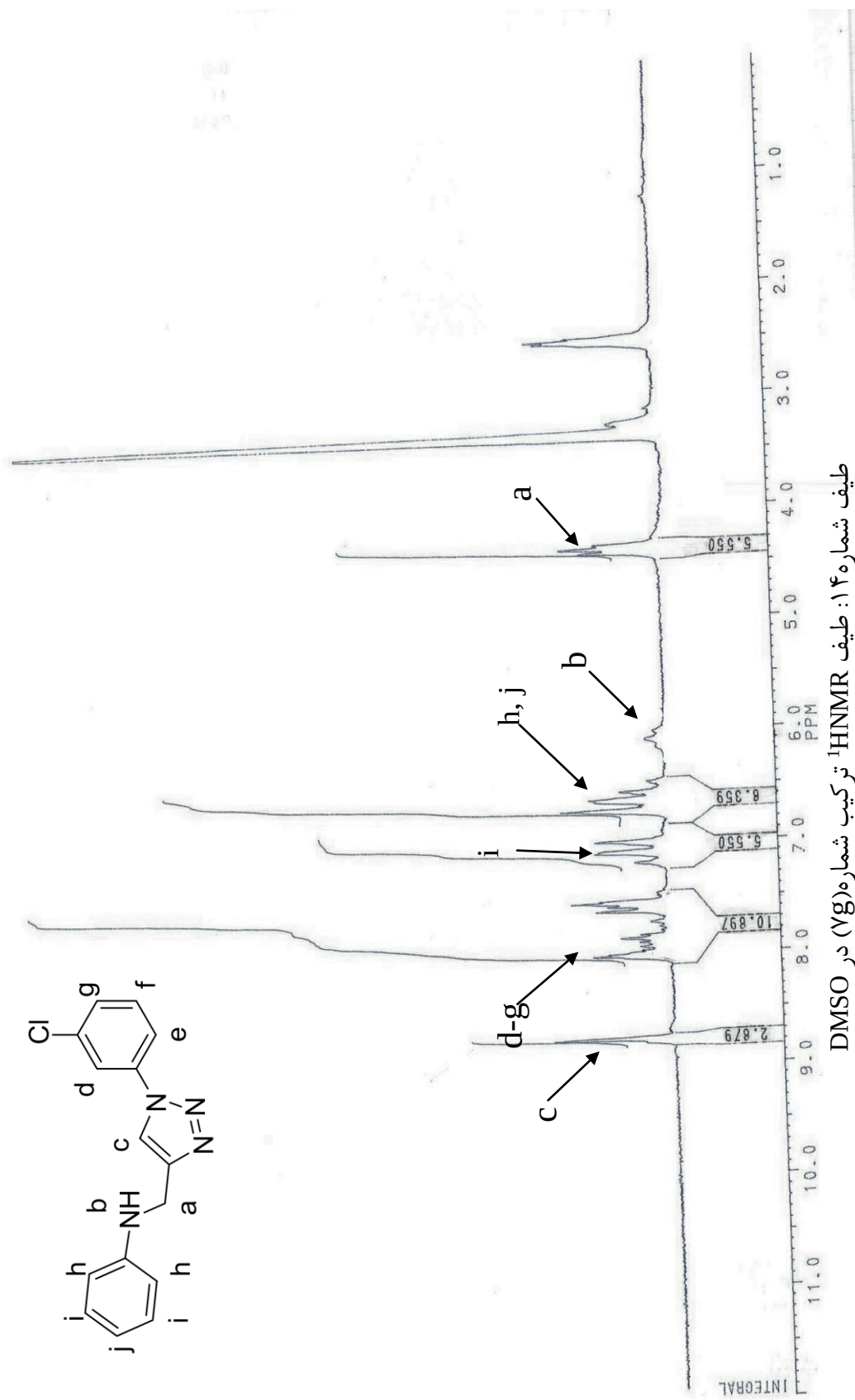
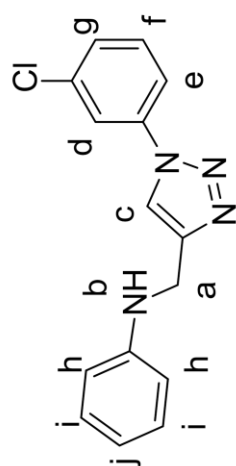


طیف شماره ۱: طیف IR ترکیب شماره (۷f)

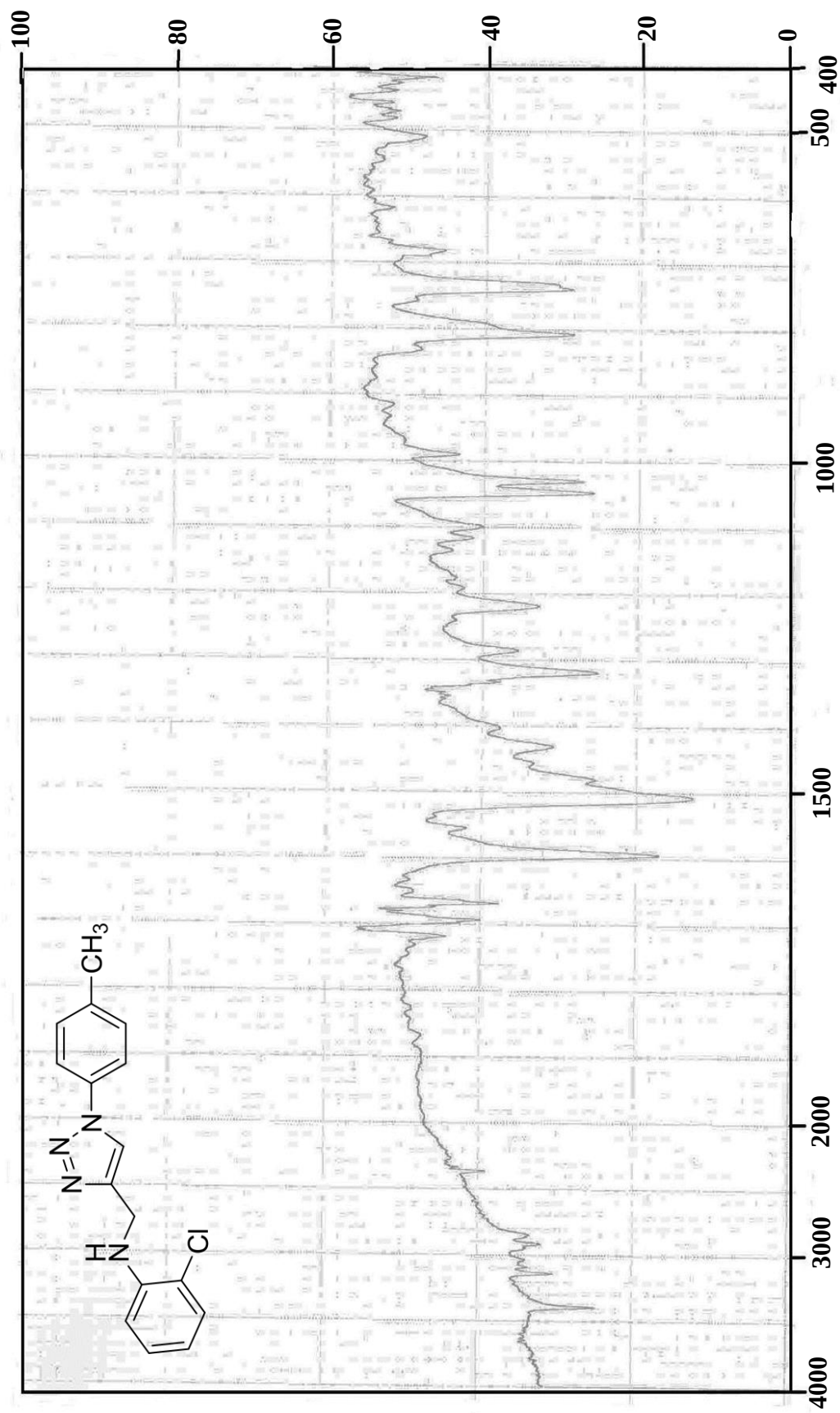


طیف شماره ۱۲: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۷f) در DMSO

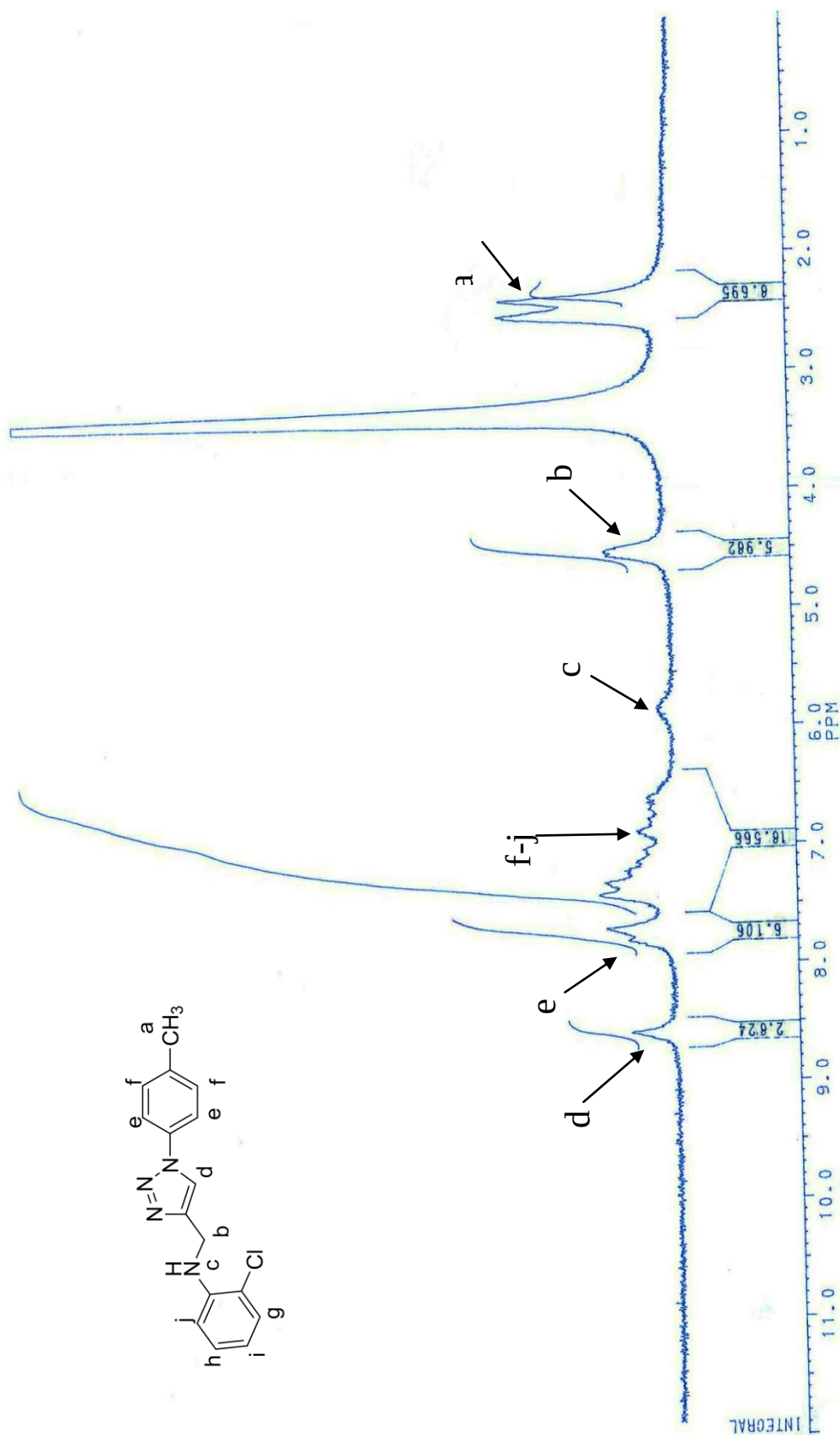




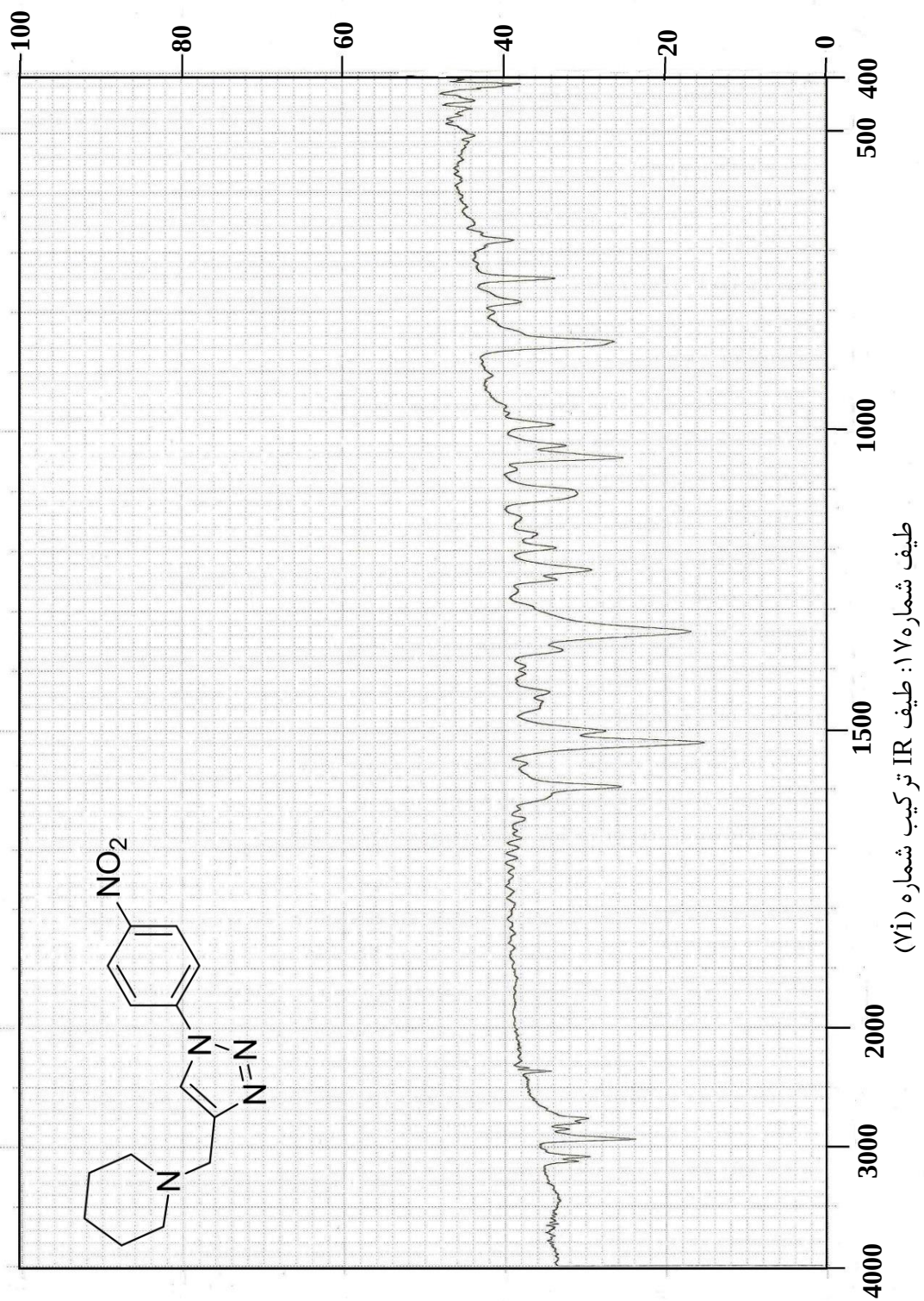
طیف شماره ۱۴: طیف ¹H NMR ترکیب شماره (۷g) در DMSO

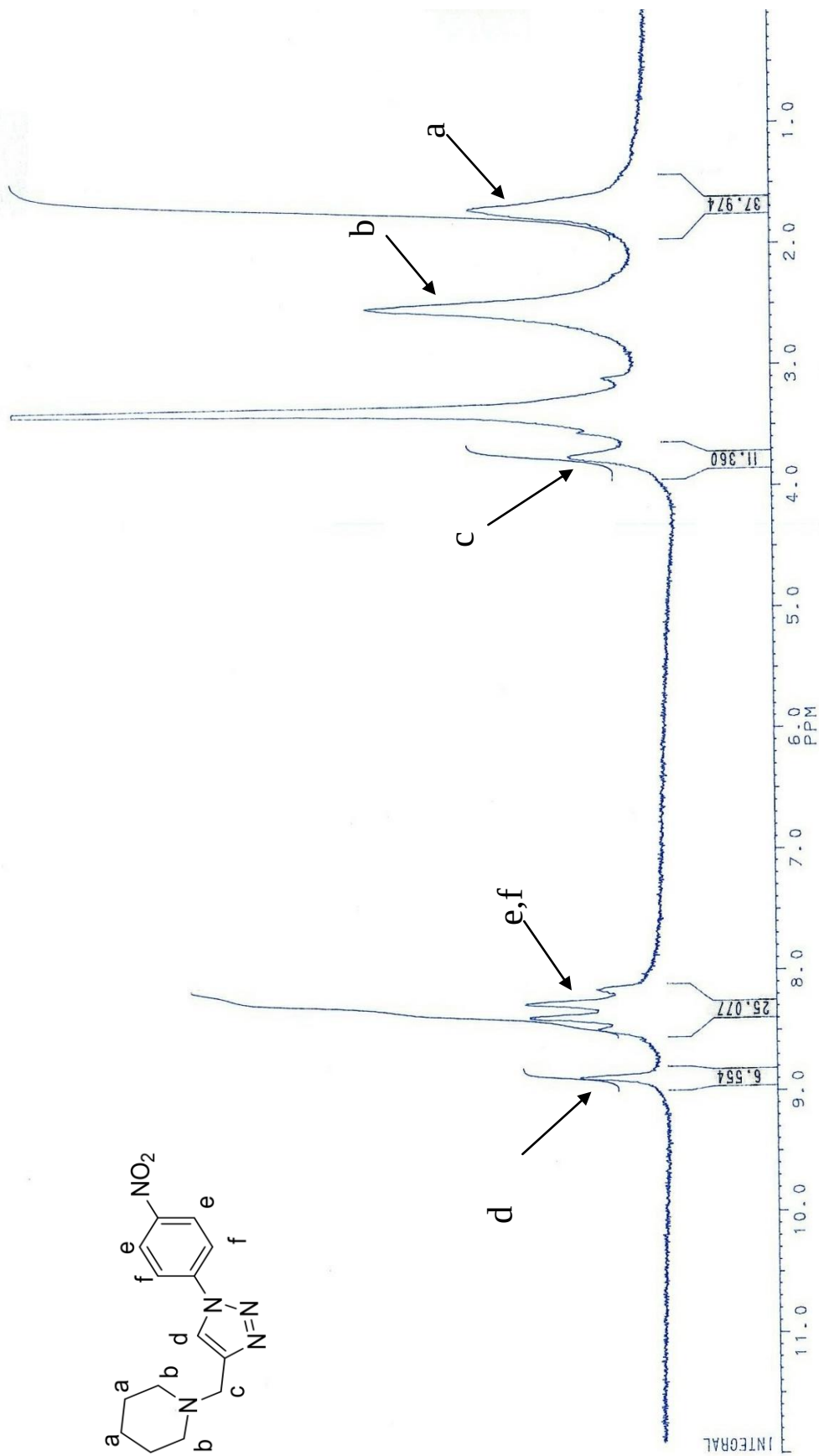
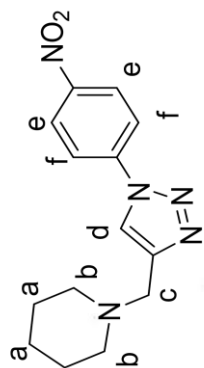


طیف شماره ۱۵: طیف IR ترکیب شماره (۷h)

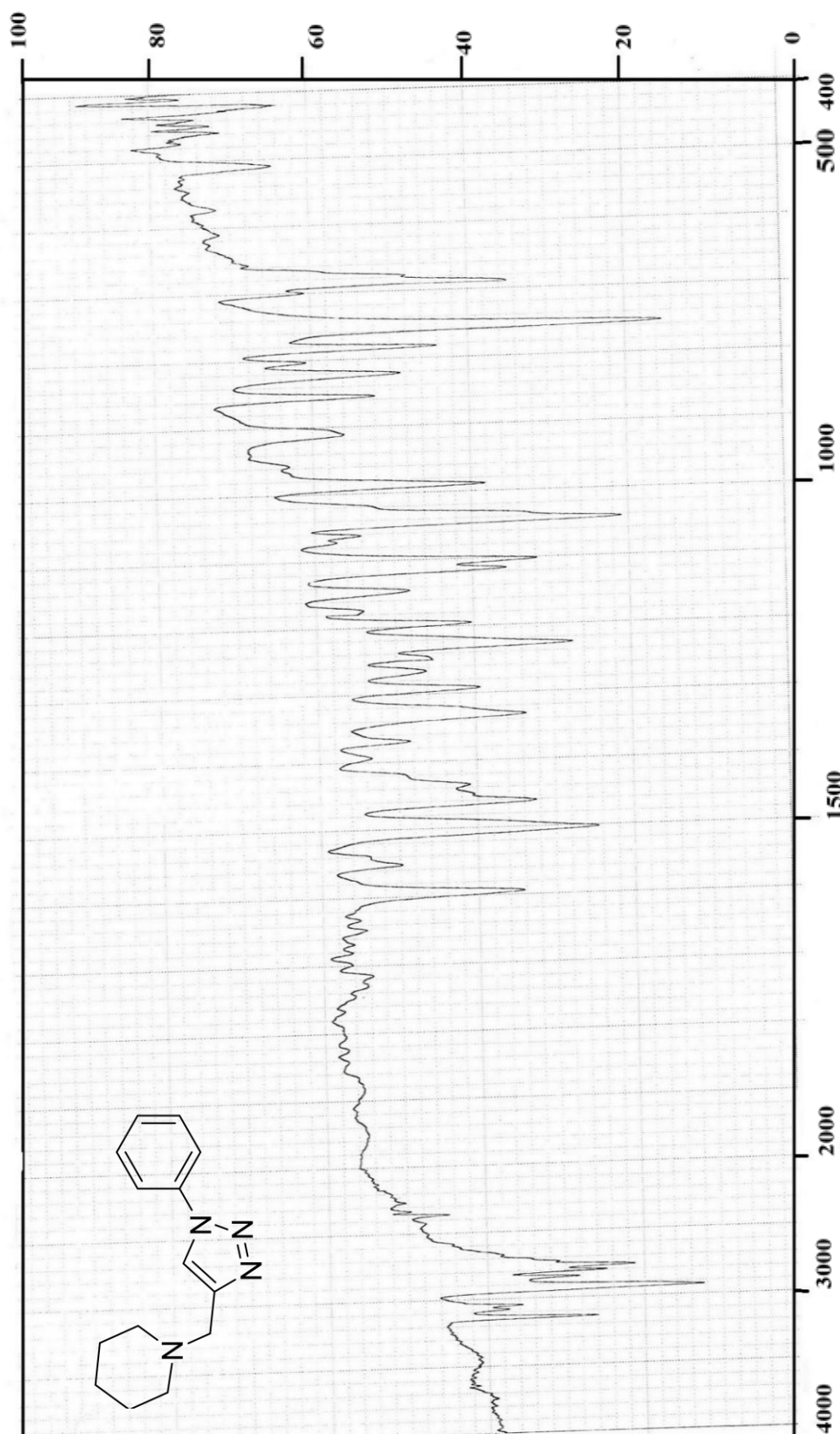


طیف شماره ۱۶: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۷h) در DMSO

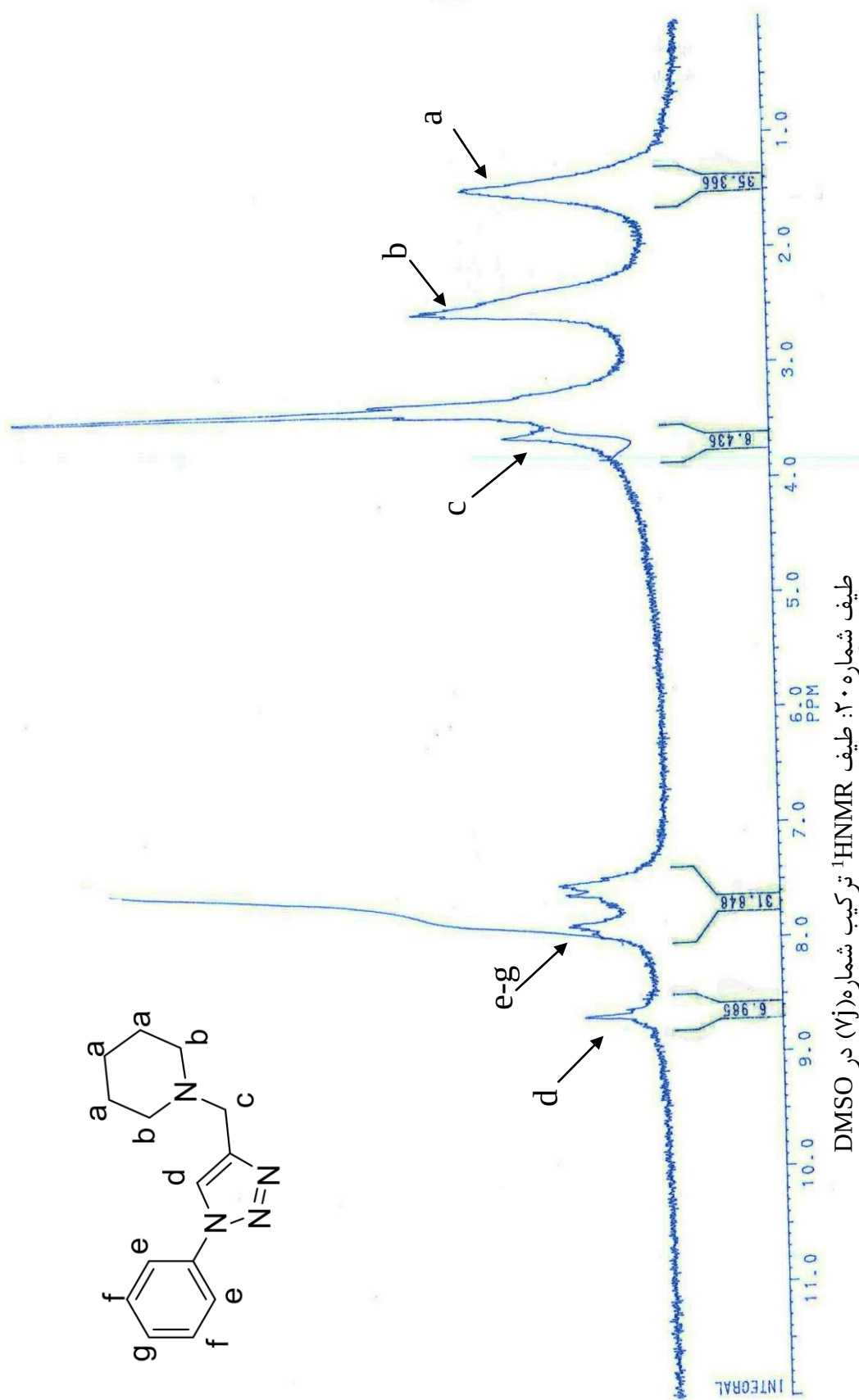
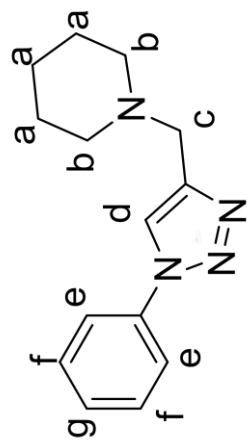




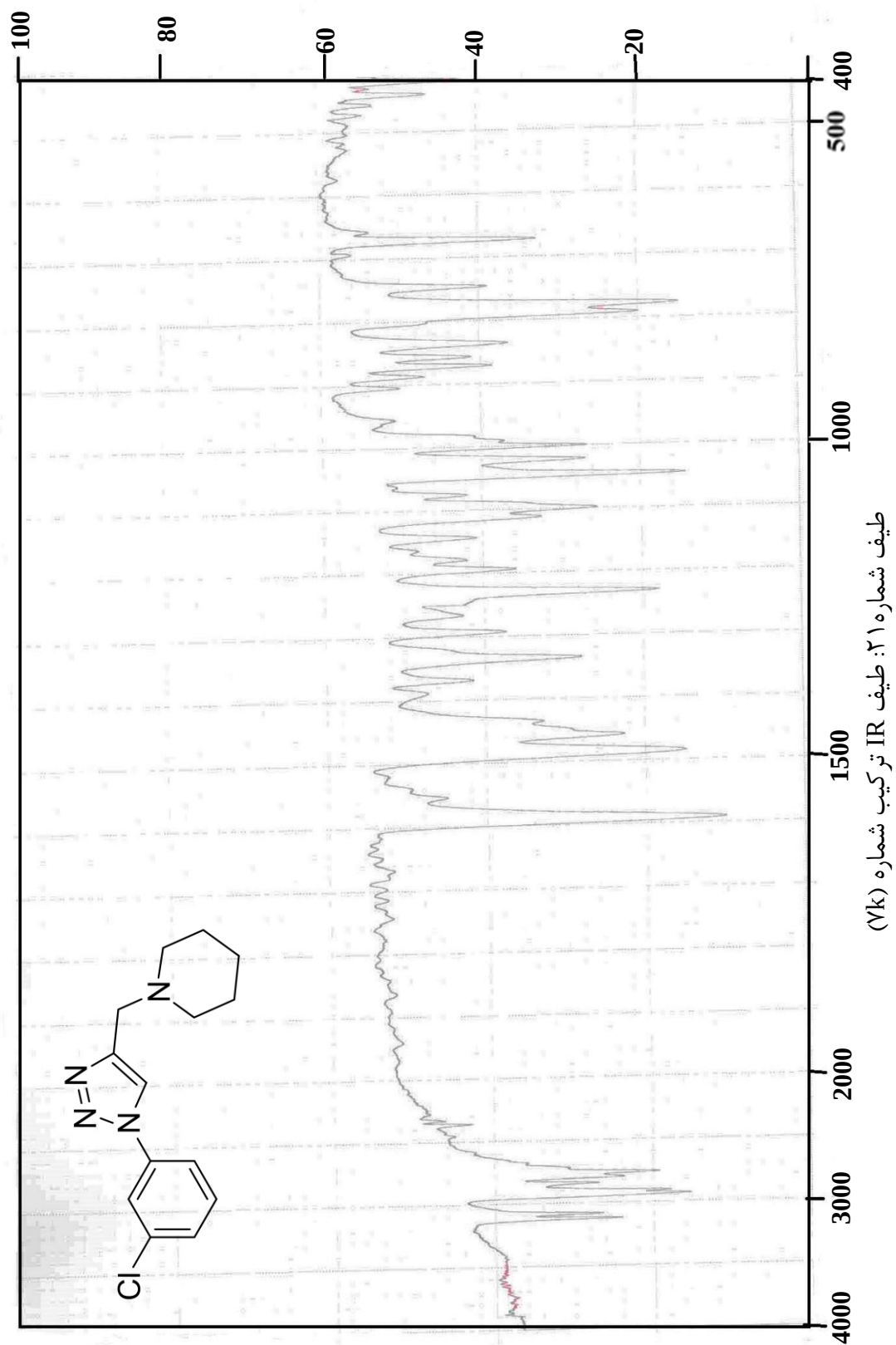
طیف شماره ۱۸: طیف ¹H NMR ترکیب شماره (vi) در DMSO

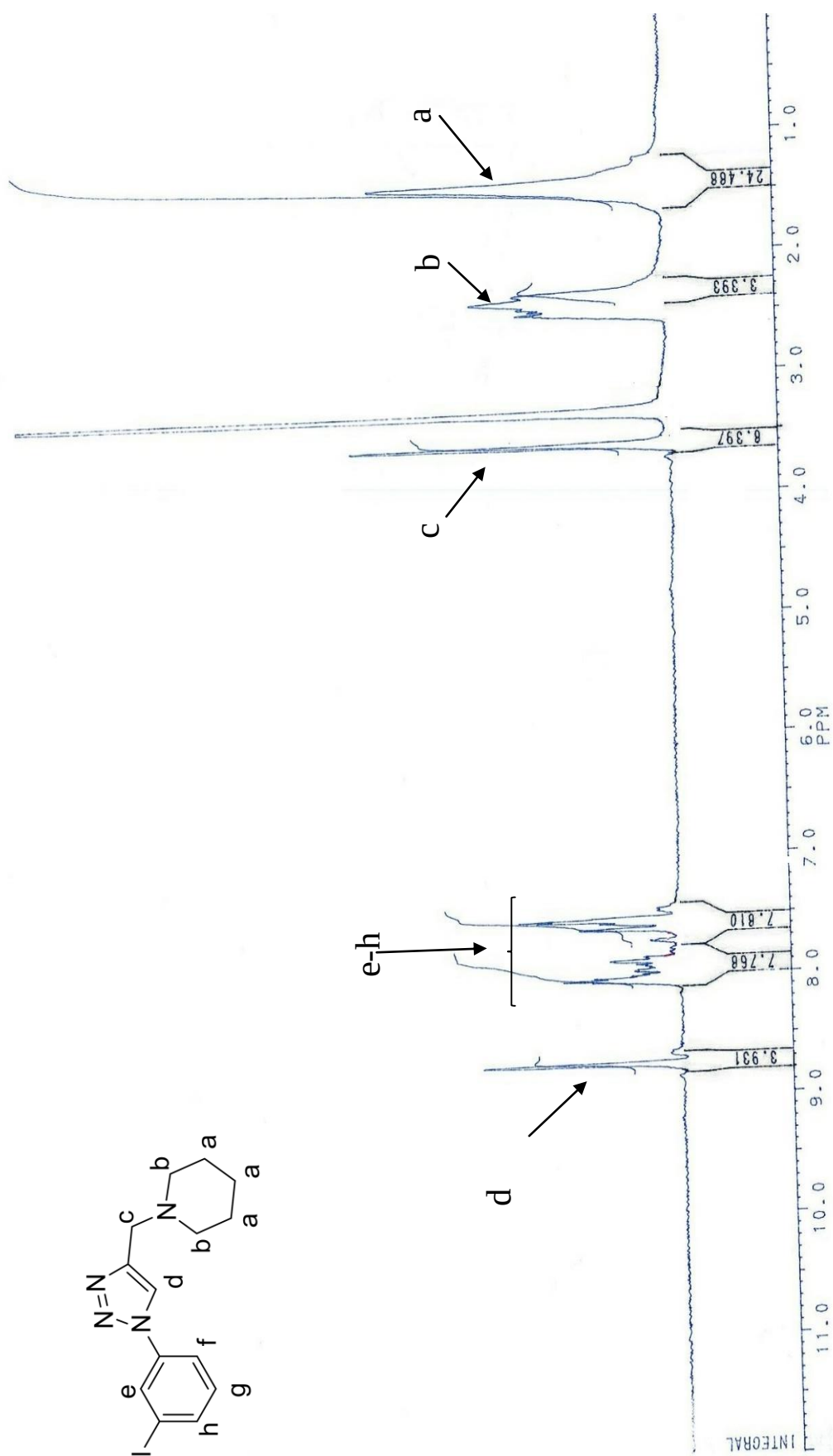
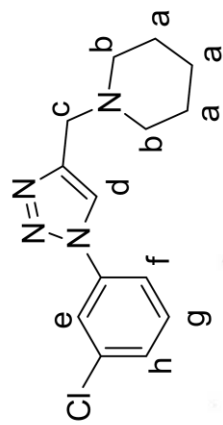


طیف شماره ۱۹: طیف IR ترکیب شماره (Vj)

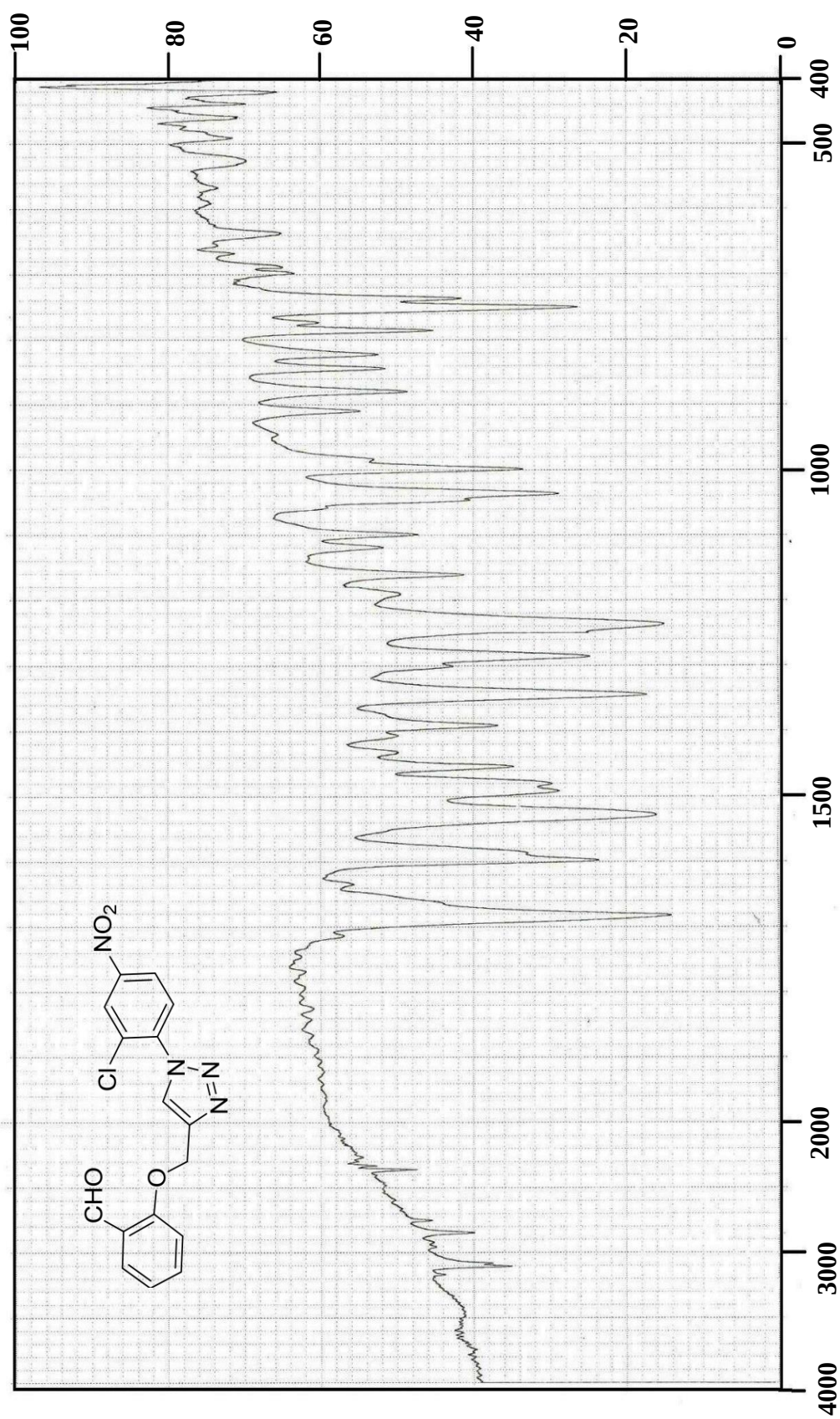


طیف شماره ۲۰: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۷) در DMSO

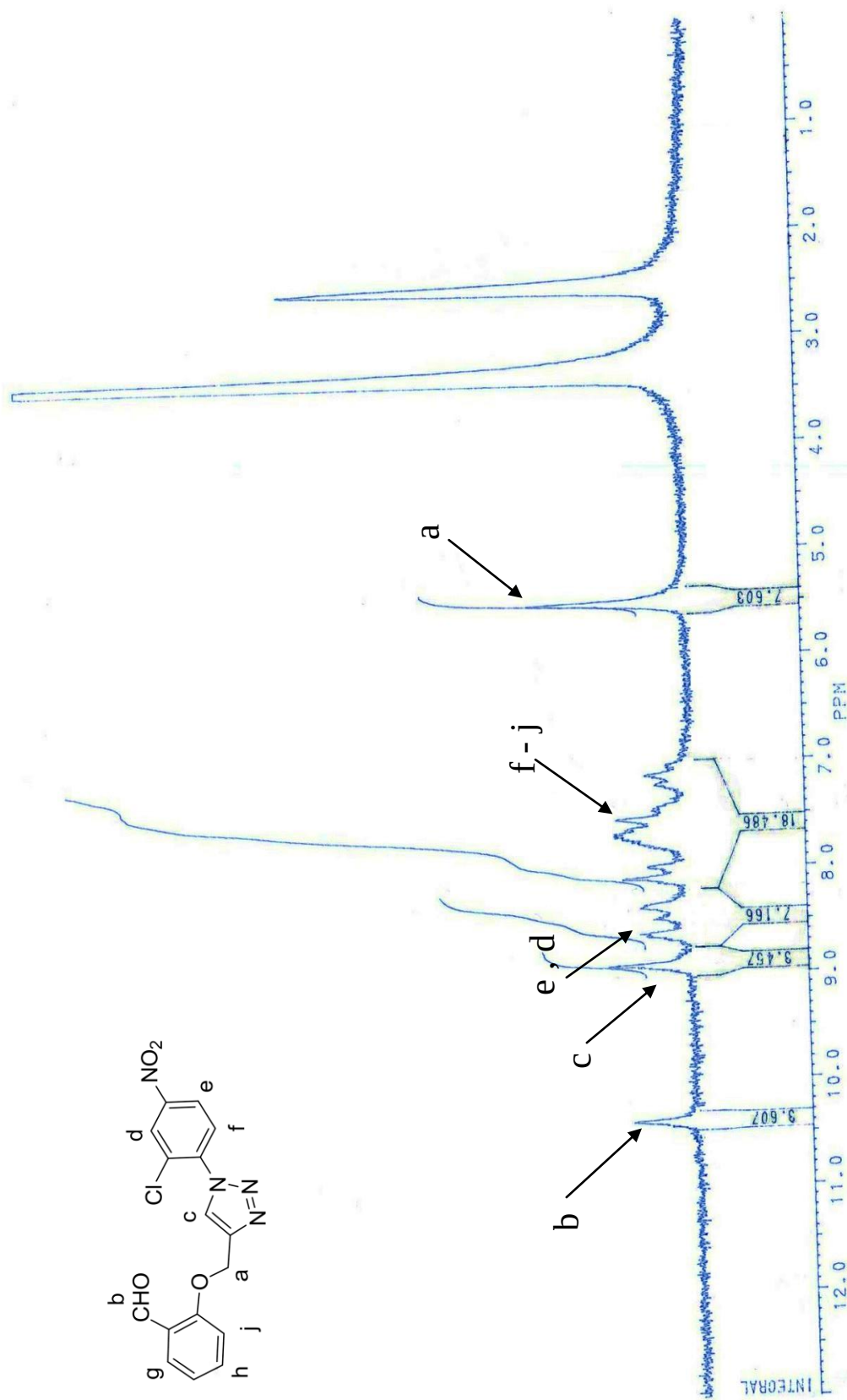
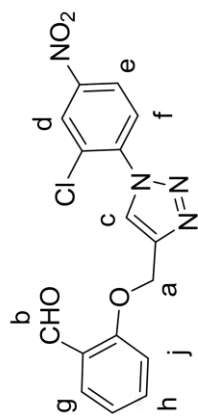




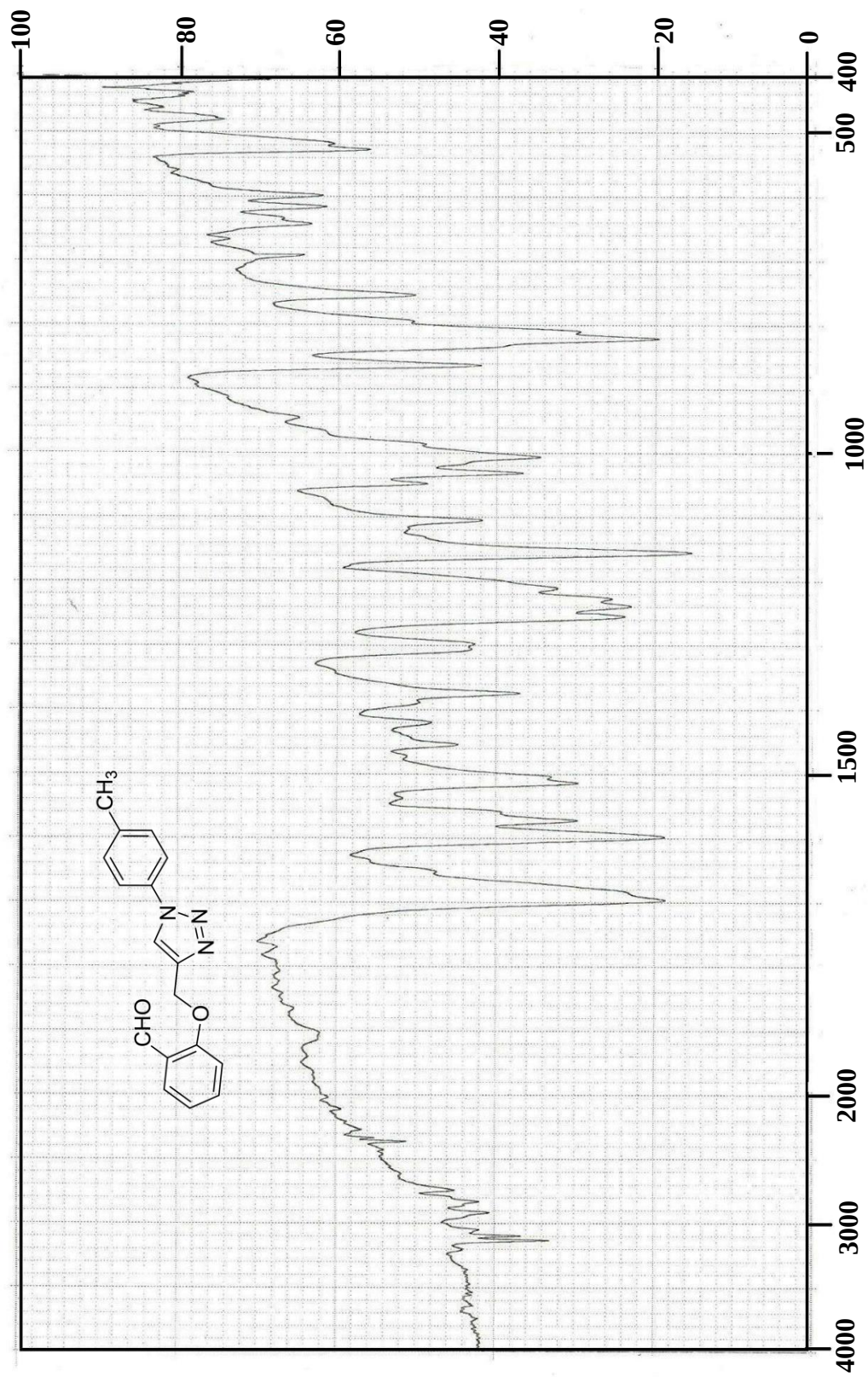
طیف شماره ۲۲: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۷k) در DMSO



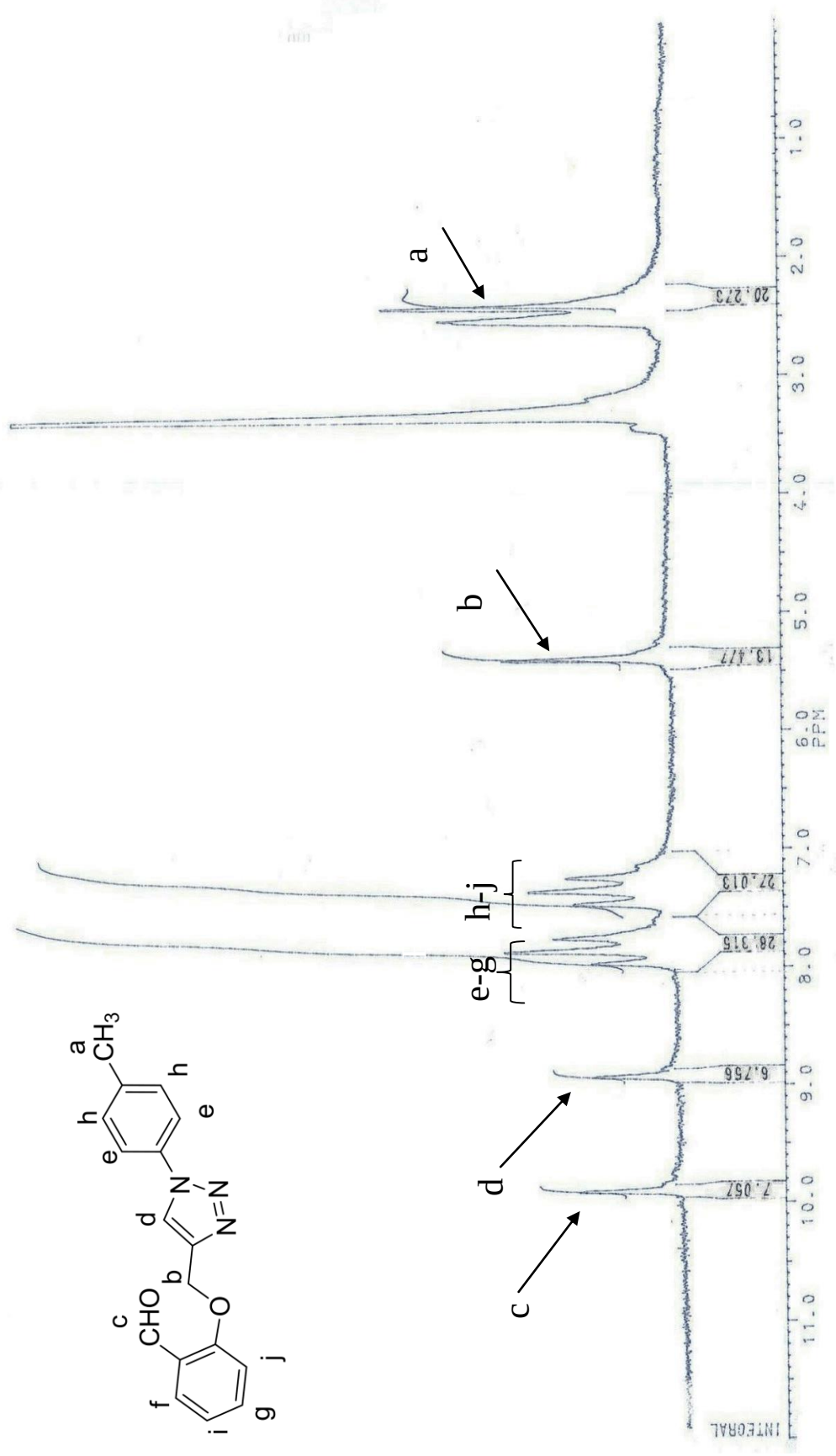
طیف شماره ۳۳: طیف IR ترکیب شماره (۳۱a)



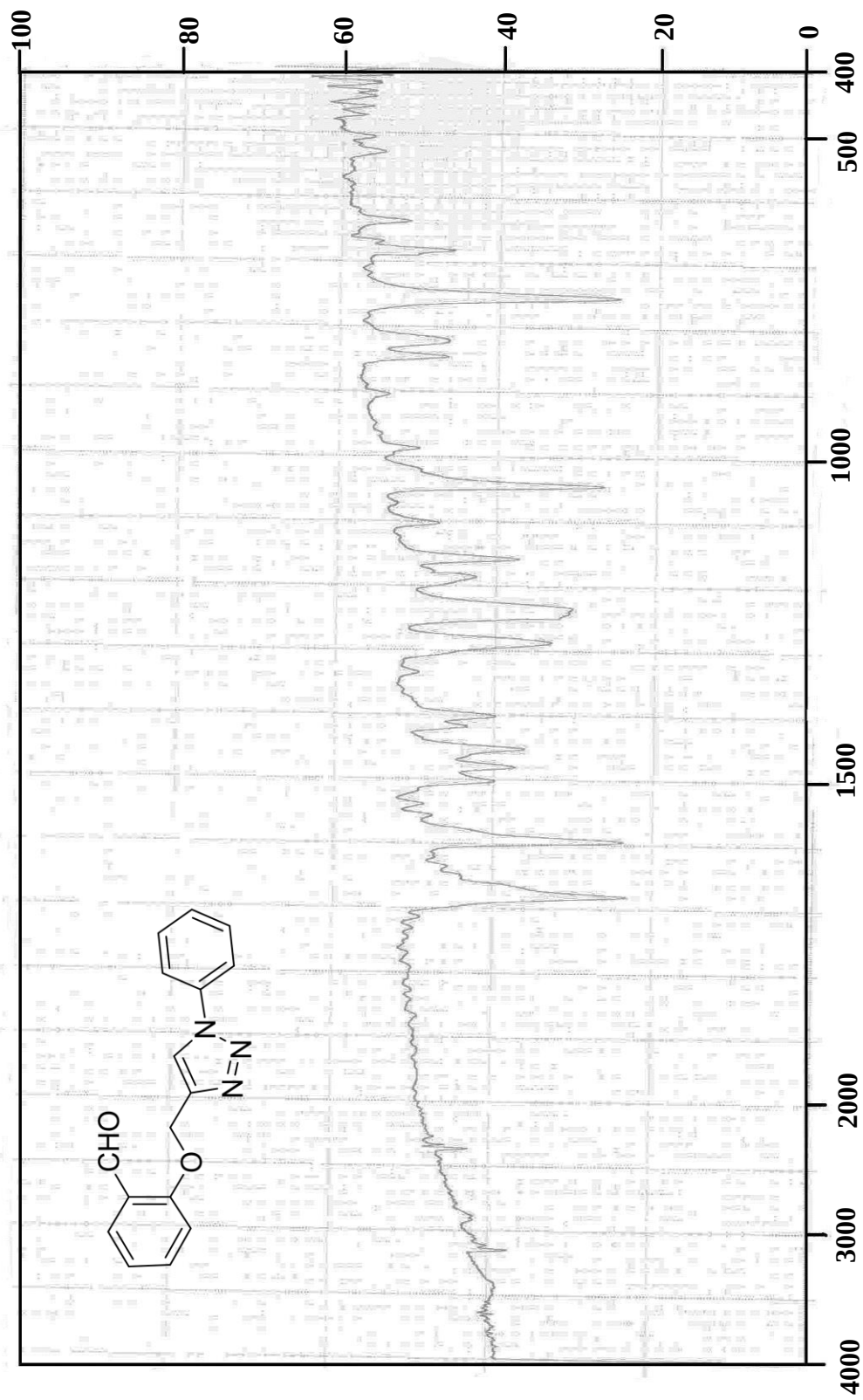
طیف شماره ۲۴: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۳۱a) در DMSO



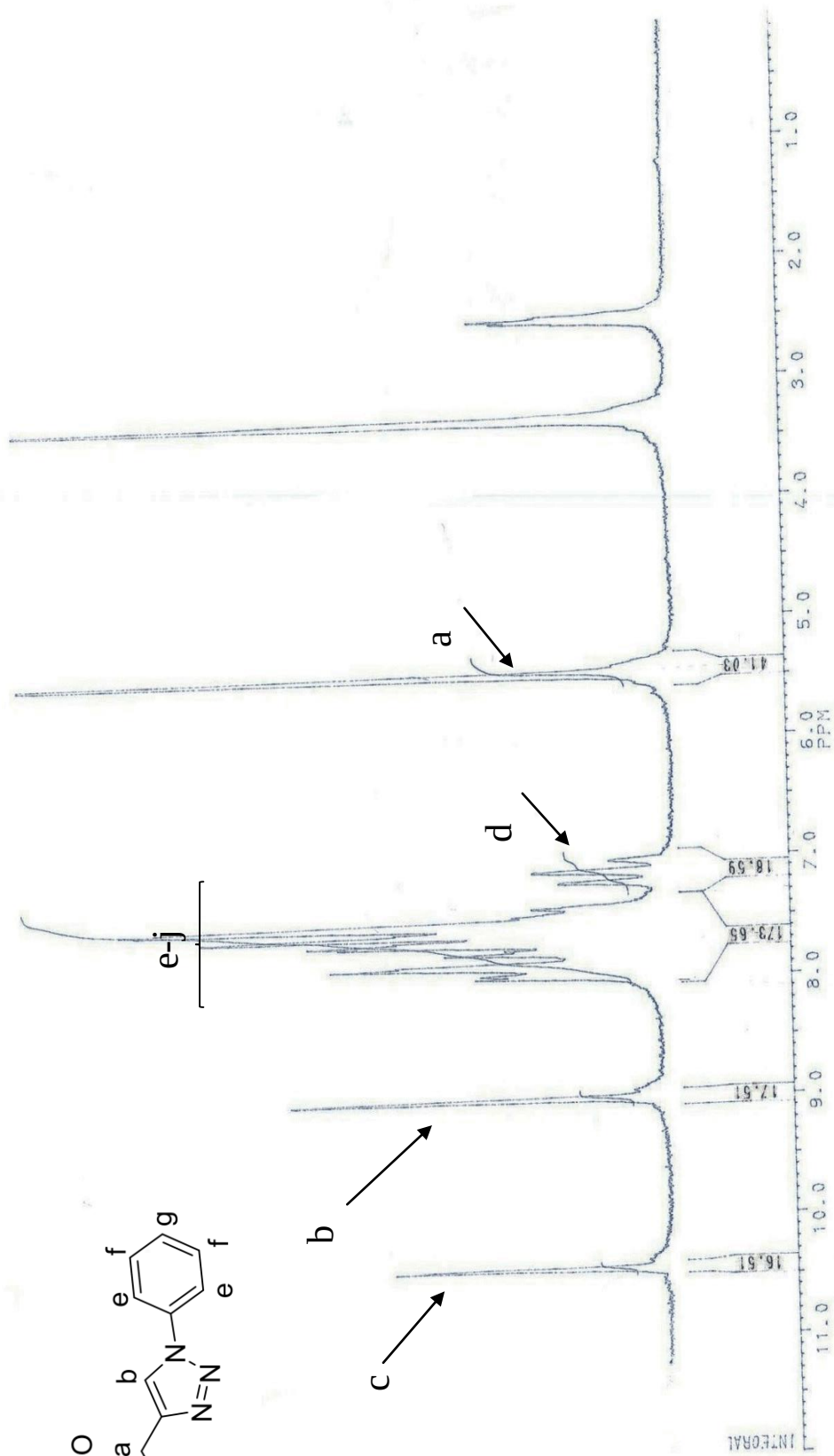
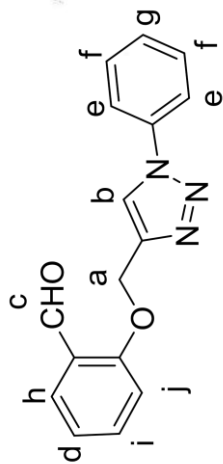
طیف شماره ۲۵: طیف IR ترکیب شماره (۳۱b)



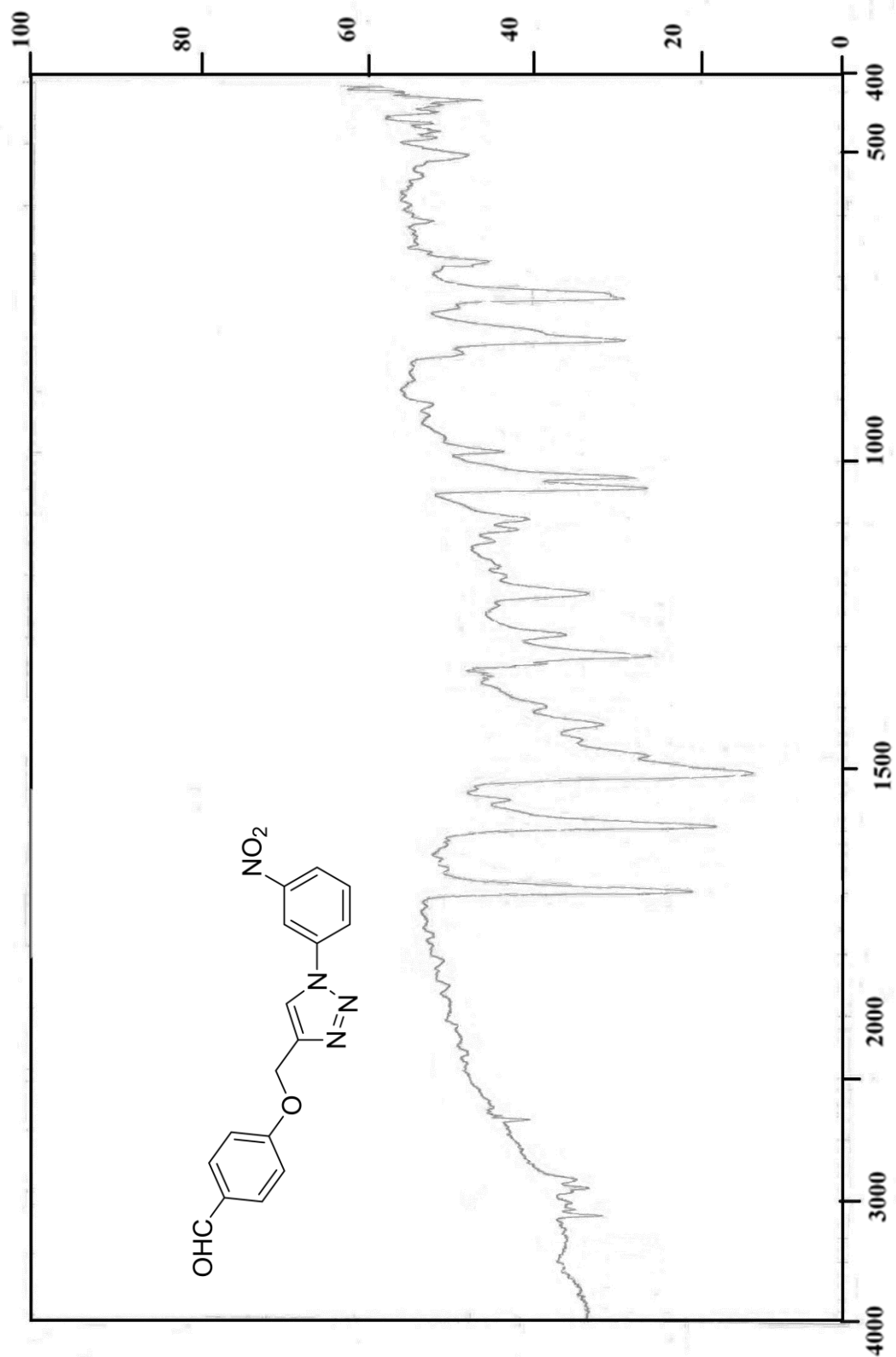
طیف شماره ۲۶: ^1H NMR ترکیب شماره (۳۱b) در DMSO



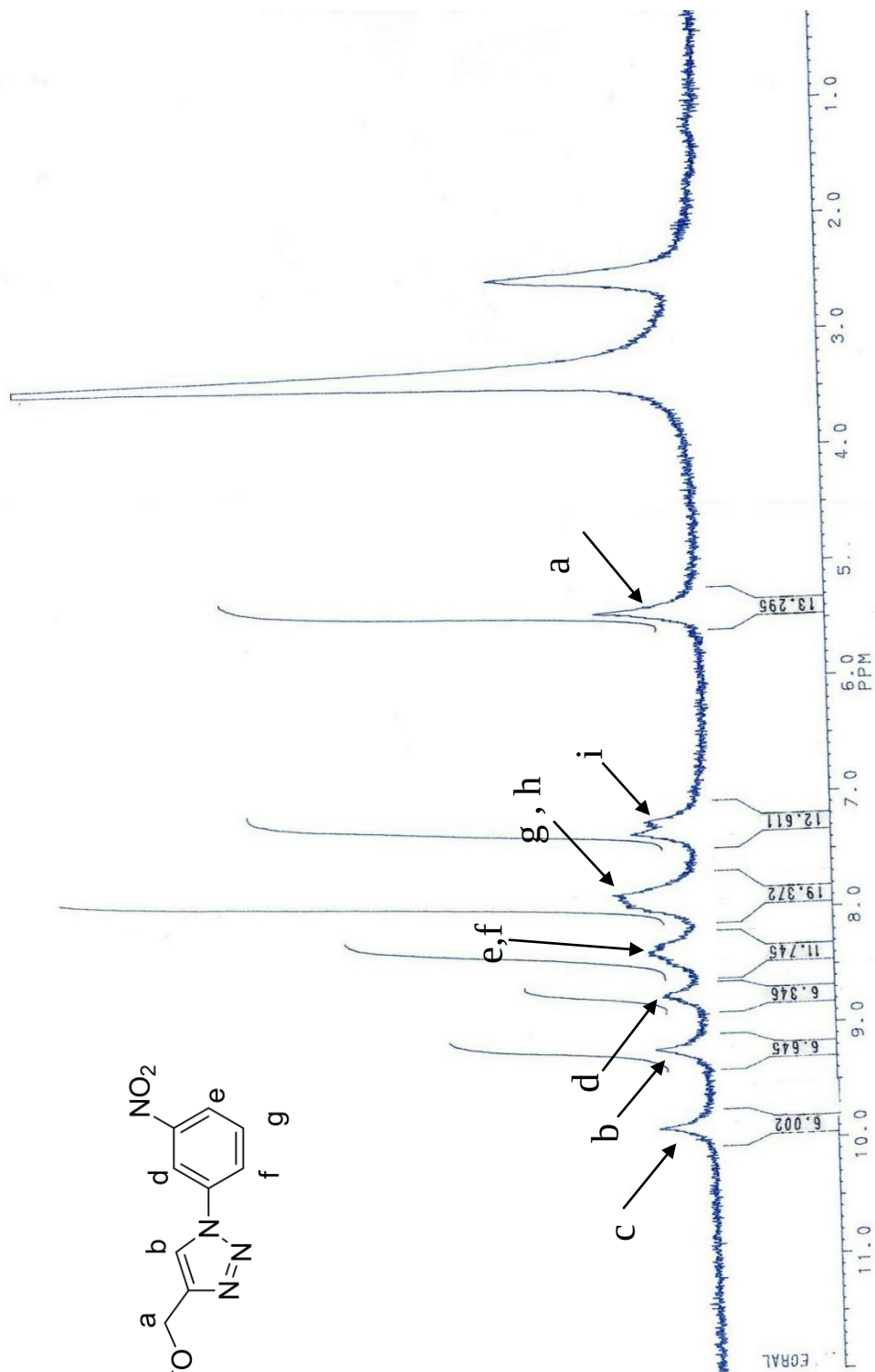
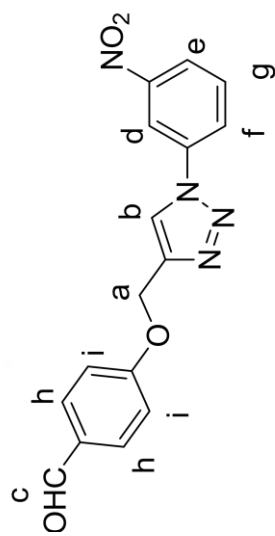
طیف شماره ۲۷: طیف IR ترکیب شماره (۳۱C)



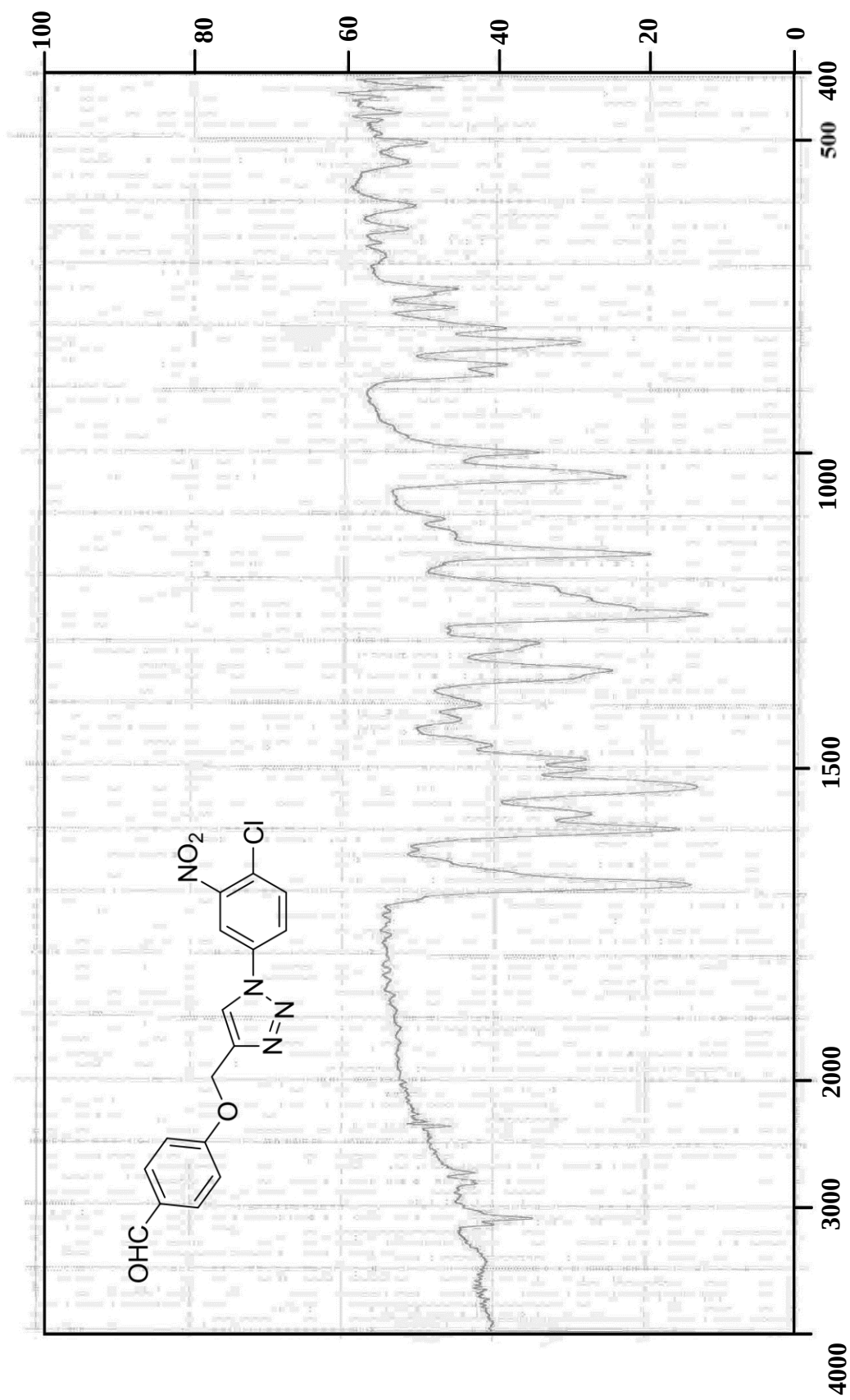
طیف شماره ۲۸: طیف ¹H NMR ترکیب شماره (۳۱C) در DMSO



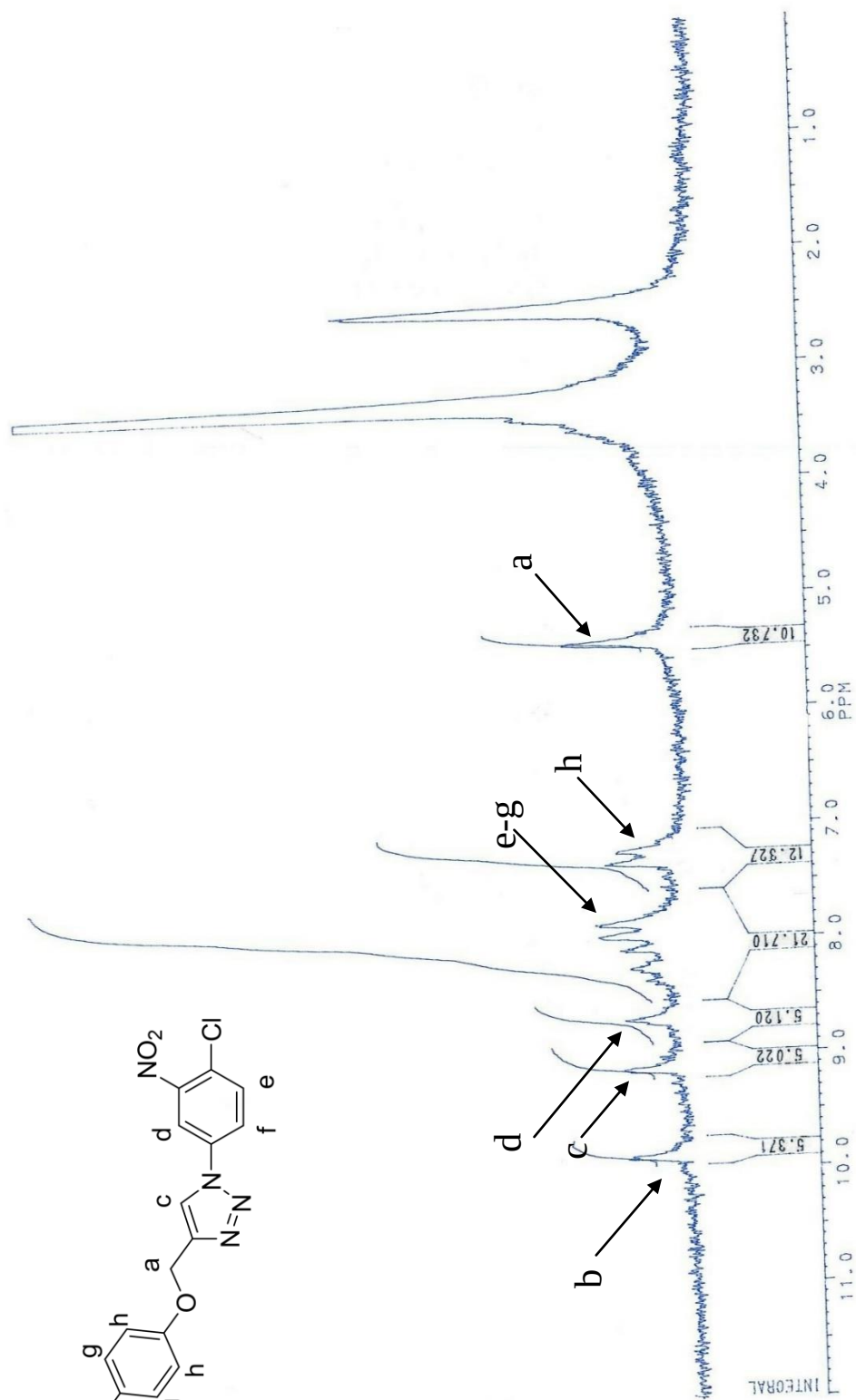
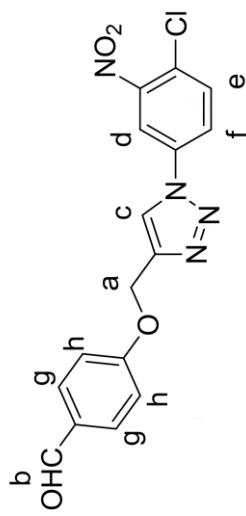
طیف شماره ۲۹: طیف IR ترکیب شماره (۳۱d)



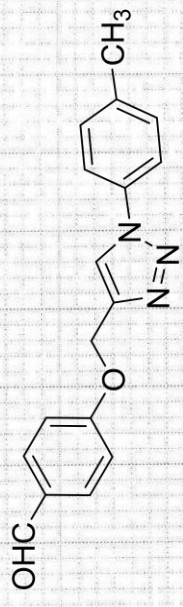
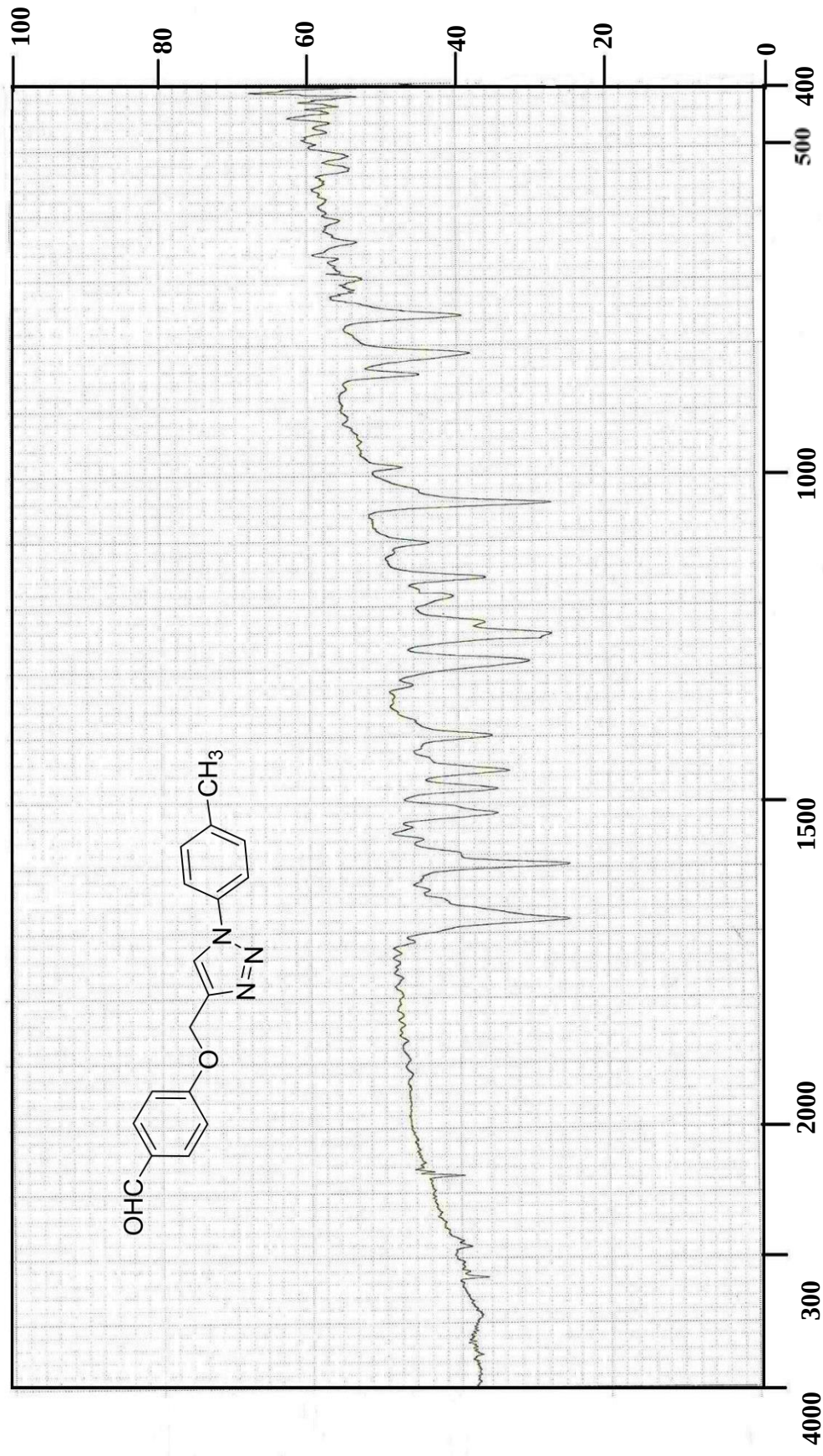
طیف شماره ۳۰: طیف ¹H NMR ترکیب شماره (۳۱d) در DMSO



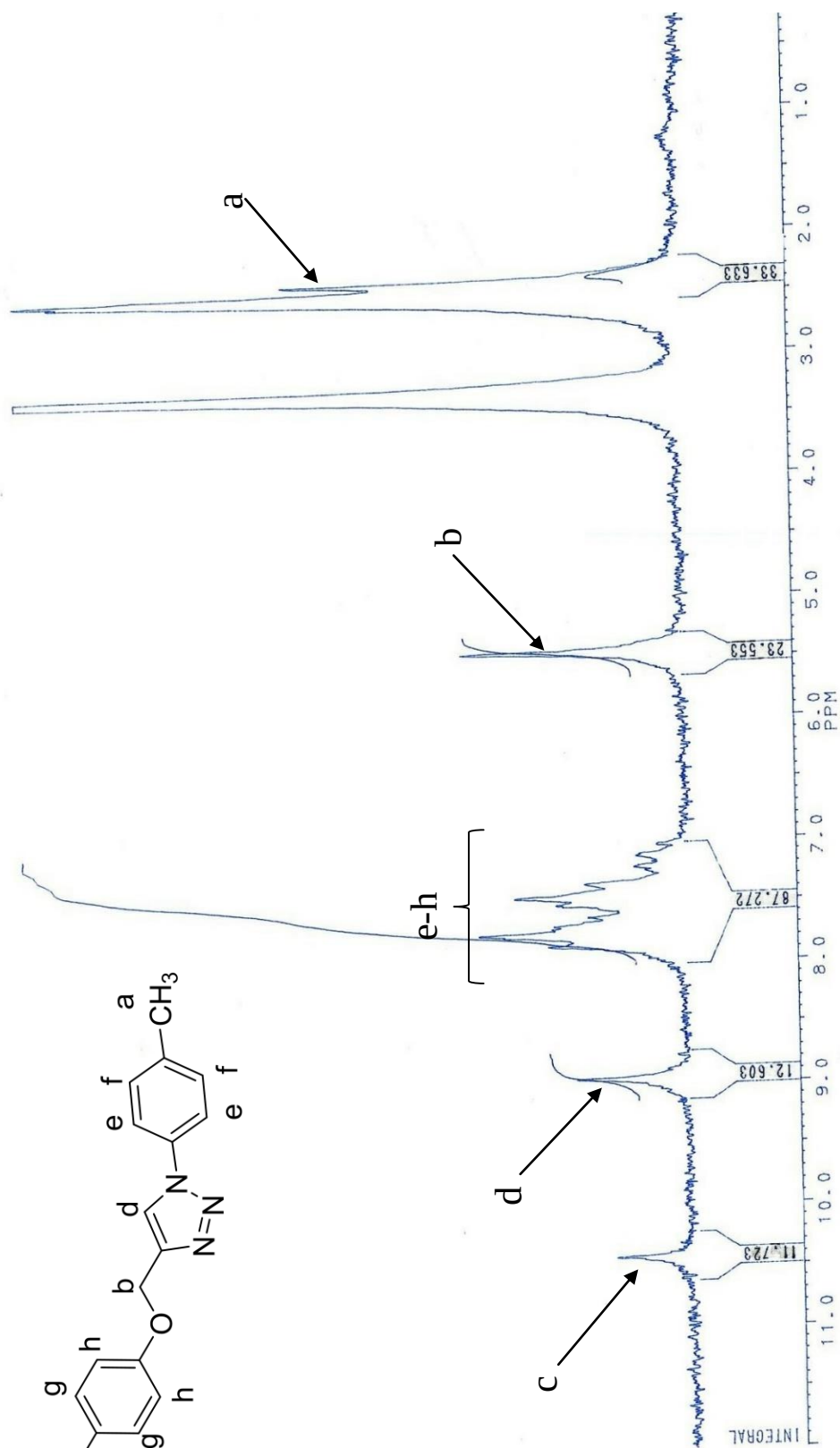
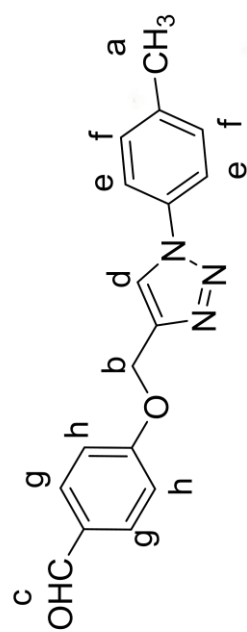
طیف شماره ۳۱: طیف IR ترکیب شماره (۳۱e)



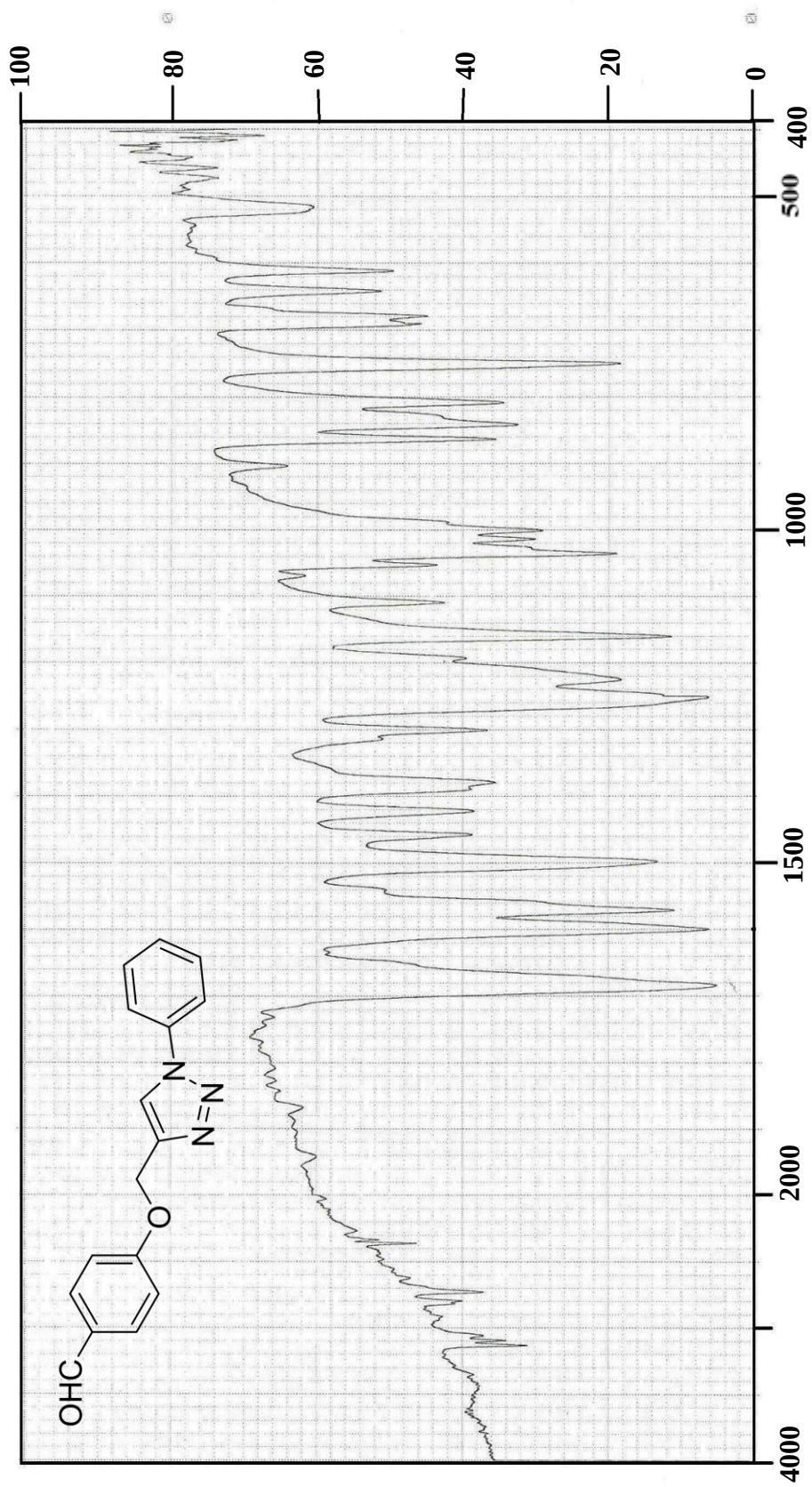
طیف شماره ۳۲: طیف ^1H NMR ترکیب شماره (۳۱e) در DMSO



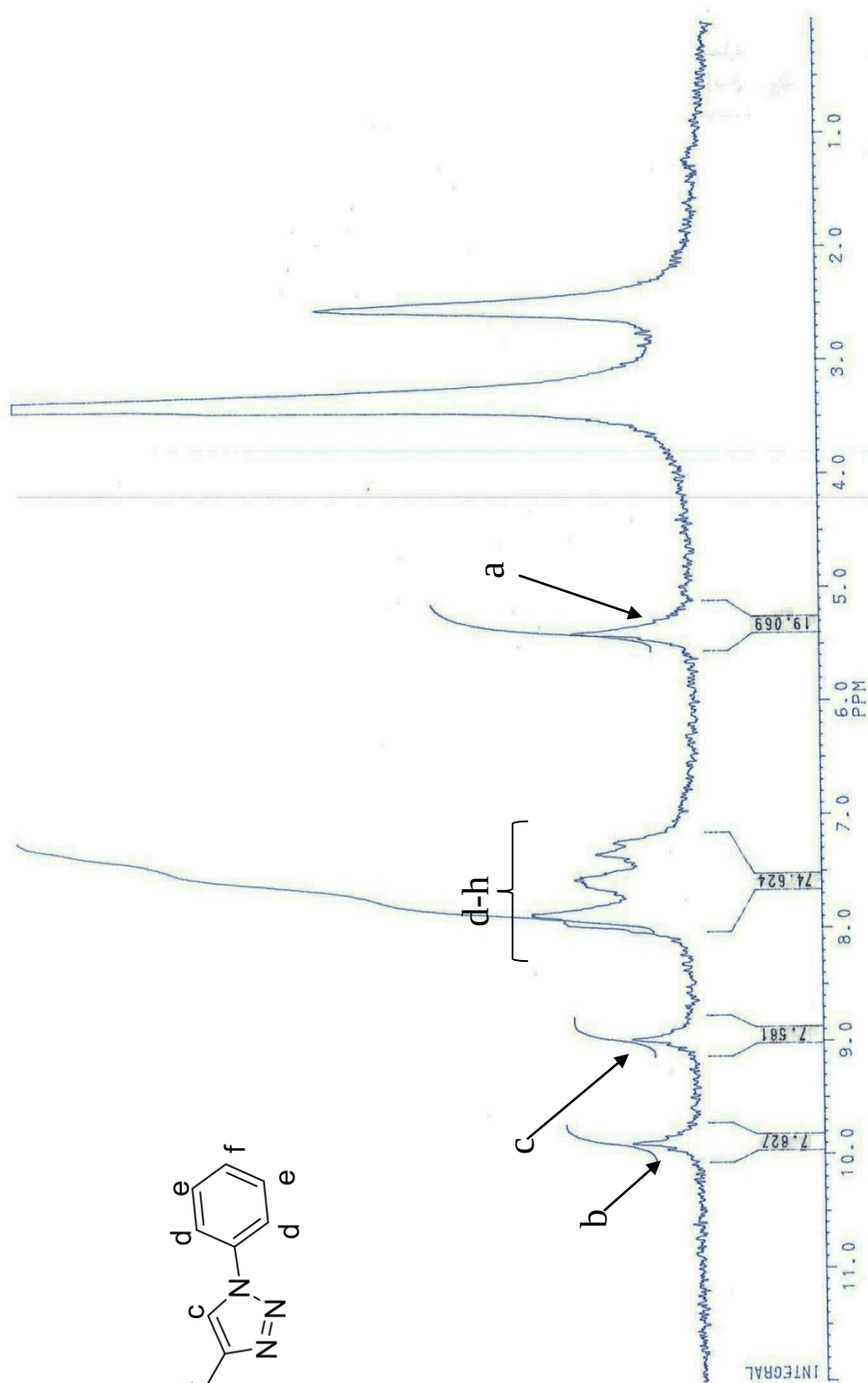
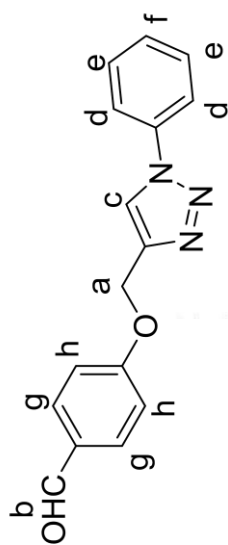
طیف شماره ۳: طیف IR ترکیب شماره (۳۱f)



طیف شماره ۳۴: ¹H NMR ترکیب شماره (۳۱f) در DMSO



طیف شماره ۳۵: طیف IR ترکیب شماره ۳۱



طیف شماره ۳۶: طیف ¹H NMR ترکیب شماره (۳۱g) در DMSO

Abstract

1,2,3-triazoles have several biological properties. So, providing a new methodology and synthesis of new derivatives are of interest. In this project, firstly Cu^{+2} -Ethylenediamine complex as a novel heterogeneous catalyst was immobilized on PVC, then its application in synthesis of 1,2,3-triazole was studied.

Multiple component reactions of propargyl bromide, amine and aromatic azide in the presence of PVC-EDA- Cu^{+2} as a catalyst and sodium ascorbate as a reducing agent in water at ambient temperature was produced 4-((1-(aryl)-H-1,2,3-triazole-4-yl)methyl)amine in 82-94% yields. Moreover, compound of 4-((1-(aryl)-H-1,2,3-triazole-4-yl)methoxy)benzaldehyde was produced with high yields from the reaction of propargyl ether with aromatic azide in the presence of PVC-EDA- Cu^{+2} in magnetized water.

The advantages of this method consist of using water as a green solvent, high yields, short reaction time and recyclability of the catalyst.

Keyword: PVC, Three-component, 1,2,3-Triazole, Sodium Ascorbate, Propargyl bromide



Shahrood University of Technology

Faculty Of Chemistry

**Three-component synthesis of 1,2,3-triazoles by 1,3-dipolar
cycloaddition reaction in the presence of PVC-supported
ethylenediamine-copper catalyst**

Mina Khosrogerdi

Supervisor

Dr. Ali Keivanloo

Adviser

Dr. Mohammad Bakherad

Date

Feb 2016