





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

**سنتز ۱، ۲، ۳-تری آزول های متصل به سیستم هیدانتوئین با
استفاده از واکنش کلیک کاتالیز شده به وسیله ی مس**

نگارنده: سعید لشکری

استاد راهنما :

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور :

دکتر محمد باخرد

بهمن ۹۷

شماره: ۱۸۹۰
تاریخ: ۹۷/۱۲/۴

باسمه تعالی

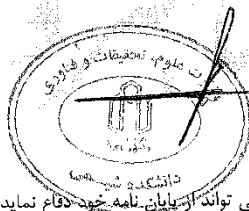


مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سعید لشکری با شماره دانشجویی ۹۵۱۲۸۶۴ رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان سنتز ۱، ۲، ۳-تری آزولهای متصل شده به سیستم هیدانتوئین با استفاده از واکنش کلیک کاتالیز شده به وسیله مس که در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه:): ☒ مردود: ☐			
نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر علی کیوانلو	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	دکتر محمد باخرد	استاد	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی میرزایی	دانشیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر حسین نصر اصفهانی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر بهرام بهرامیان	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به:

پدر و مادر دلسوز و مهربانم که در طول دوران تحصیل مشوق و یاری رسانم بوده‌اند،

و به برادر دوست داشتنی‌ام.

تشکر و قدردانی

خداوند سبحان رو شاکرم که به بنده‌ی حقیر توفیق انجام و اتمام این پژوهش را
عنایت فرمود.

از پدر و مادر عزیز و مهربانم به خاطر زحماتی که در طول زندگی همواره برای
پیروزی و شادکامی من به جان خریدند، تشکر میکنم.

همچنین از برادر عزیزم به خاطر تمام دلگرمی‌هایش متشکرم.

برخود واجب میدانم از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر کیوانلو که به عنوان
استاد راهنما در مراحل مختلف این پژوهش همواره با سعه صدر و گشاده‌رویی در کنار
من بودند و از راهنمایی‌های اخلاقی و علمی ایشان بهره‌جسته‌ام، تشکر و قدردانی
نمایم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر باخرد که مشاوره‌ی پایان‌نامه بنده را عهده‌دار
بودند و در سایه توجهات ایشان و راهنمایی‌های سودمندشان توانستم گامی در جهت
کسب علم و دانش بردارم کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرانقدر، جناب آقای دکتر نصرافهانی و جناب آقای دکتر بهرامیان که
زحمت داوری و بازخوانی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند نهایت تشکر را دارم.

در پایان جا دارد از مسئولین دانشکده و همچنین تمامی دوستانم که مطالب
زیادی را به من آموختند و مرا در رسیدن به اهدافم یاری نمودند؛ صمیمانه تقدیر
کنم.

تعهد نامه

اینجانب سعید لشکری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز ۱,۲,۳-تری آزول های متصل به سیستم هیدانتوئین با استفاده از واکنش کلیک کاتالیز شده به وسیله ی مس 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 پژوهش های 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 بافت های آن ها) 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 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 آزول ها دارای خواص بیولوژیکی و کاربردهای صنعتی فراوانی هستند؛ به همین علت ارائه روش های جدید در سنتز این دسته از ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم هیدانتوئین در حضور کاتالیزگر مس(II) سولفات و سدیم آسکوربات در حلال آب به صورت دو جزئی و سه جزئی سنتز گردید. با استفاده از لیگاند سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالن-۲-سولفونات، مس استفاده شده به مقدار ۲ mol% کاهش یافت. در بخش دوم از این پژوهش، مشتقات جدیدی از پیرولو[۲،۱- α]کینوکسالین استخلاف شده در موقعیت های ۱، ۲ و ۴ به صورت تک ظرفی از واکنش ۳،۲-دی کلروکینوکسالین، آلکین انتهایی، پروپارژیل الکل و آمین نوع دوم، سنتز گردید. ساختار تمام ترکیبات سنتز شده به وسیله آنالیزهای $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR مورد تأیید قرار گرفت.

واژگان کلیدی: ۳،۲،۱-تری آزول، واکنش کلیک، مس(II) سولفات، سدیم آسکوربات، واکنش سه جزئی، پروپارژیل برمید، سدیم آزید، آزید آروماتیک.

مقاله مستخرج از پایان نامه

Novel multi-component synthesis of 4-ethynyl substituted pyrrolo[1,2- <i>a</i>]quinoxalines through palladium-catalyzed coupling-coupling reactions	بیستمین کنگره‌ی شیمی ایران	۲۶-۲۸ تیر ۱۳۹۶ دانشگاه فردوسی مشهد
--	----------------------------	---------------------------------------

فهرست مطالب

فصل اول.....	۱
۱- مقدمه.....	۲
۱-۱- شیمی کلیک.....	۲
۱-۱-۱- حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی.....	۳
۱-۱-۲- واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC).....	۳
۱-۱-۳- مقایسه حلقه‌افزایی آزید-آلکین در غیاب و حضور کاتالیزگر.....	۴
۱-۱-۴- مکانیسم حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس.....	۵
۲-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها.....	۶
۳-۱- ویژگی‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها.....	۷
۴-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها.....	۷
۵-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها.....	۸
۶-۱- واکنش‌های چند جزئی.....	۱۵
۷-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با واکنش‌های چند جزئی.....	۱۵
۸-۱- شیمی پیرولو [۲،۱-a]کینوکسالی‌ن‌ها.....	۱۹
۹-۱- خواص زیست‌شناختی و دارویی پیرولو [۲،۱-a]کینوکسالی‌ن‌ها.....	۲۱
فصل دوم.....	۲۳
۲- بحث و بررسی نتایج.....	۲۴

- ۱-۲- سنتز مواد اولیه ۲۶
- ۲-۲- بهینه‌سازی شرایط واکنش ۲۷
- ۳-۲- سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین ۳۲
- ۴-۲- شواهد طیفی مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به سیستم هیدانتوئین ۳۶
- ۲-۴-۱- ترکیب ۳-((۱-۳-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰a) ۳۶
- ۲-۴-۲- ترکیب ۳-((۱-۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰b) ۳۸
- ۲-۴-۳- ترکیب ۳-((۱-۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰c) ۳۹
- ۲-۴-۴- ترکیب ۳-((۱-۴-کلرو-۲-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰d) ۴۱
- ۲-۴-۵- ترکیب ۳،۱-بیس-((۱-۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۲a) ۴۲
- ۲-۴-۶- ترکیب ۳،۱-بیس-((۱-۴-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۲b) ۴۴
- ۲-۴-۷- ترکیب ۳،۱-بیس-((۱-۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۲c) ۴۵
- ۲-۴-۸- ترکیب ۳-((۱-بنزیل-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-
دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۴a) ۴۷

۲-۴-۹- ترکیب ۳-(۱۱)-(۲-کلروبنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل(متیل)-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۴b)..... ۴۸

۲-۴-۱۰- ترکیب ۳-(۱۱)-(۴-متیل بنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل(متیل)-

۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۴c)..... ۴۹

۲-۵- سنتز پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین ها..... ۵۰

۲-۶- سنتز مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین های استخلاف شده در

موقعیت های ۱، ۲ و ۴..... ۵۲

۲-۷- مکانیسم واکنش..... ۵۴

۲-۸- شواهد طیفی مشتقات پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین ۴،۲،۱-سه استخلافی..... ۵۵

۲-۸-۱- ترکیب ۴-(فنیل اتینیل)-۲،۱-دی (پای پیریدین-۱-ایل) پیرولو

[a-۲،۱] کینوکسالیین (۱۱۳a)..... ۵۵

۲-۸-۲- ترکیب ۴،۴'-۴-(هگز-۱-این-۱-ایل) پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین-۲،۱-

دی ایل) دی مورفولین (۱۱۳b)..... ۵۶

۲-۸-۳- ترکیب ۴،۴'-۴-(فنیل اتینیل) پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین-۲،۱-

دی ایل) دی مورفولین (۱۱۳c)..... ۵۷

۲-۹- شواهد طیفی حد واسط ۳-(۳)-(هگز-۱-این-۱-ایل) کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-

این-۱-ال (۱۱۴)..... ۵۸

۲-۱۰- نتیجه گیری..... ۵۹

۲-۱۱- آینده نگری..... ۶۰

فصل سوم..... ۶۳

۳- بخش تجربی ۶۴

۳-۱- دستگاه‌ها ۶۴

۳-۲- مواد اولیه ۶۴

۳-۳- تهیه آزیدهای آروماتیک ۶۵

۳-۴- تهیه ۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون ۶۵

۳-۵- تهیه ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون ۶۵

۳-۶- تهیه ۵،۵-دی فنیل-۳،۱-دی (پروپ-۲-این-۱-ایل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون ۶۶

۳-۷- تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین ۶۶

۳-۷-۱- سنتز دو جزئی ۶۶

۳-۷-۲- سنتز سه جزئی ۷۱

۳-۸- تهیه مشتقات جدید پیرولو [۲،۱-*a*] کینوکسالین‌های ۴،۲،۱-سه استخلافی ۷۳

۳-۹- تهیه حدواسط ۴'،۴-(۴-هگز-۱-این-۱-ایل) پیرولو [۲،۱-*a*] کینوکسالین-۲،۱-

دی ایل) دی مورفولین ۷۵

مراجع ۷۷

پیوست‌ها ۸۱

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن..... ۳
- شکل ۱-۲: مقایسه واکنش CuAAC و حلقه‌افزایی هویزگن..... ۵
- شکل ۱-۳: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس..... ۶
- شکل ۱-۴: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم نفتوکینون به وسیله‌ی واکنش دو جزئی..... ۹
- شکل ۱-۵: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم کینازولین به وسیله‌ی واکنش دو جزئی..... ۱۰
- شکل ۱-۶: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین..... ۱۰
- شکل ۱-۷: سنتز مشتقات جدیدی از تری‌آزول‌های متصل شده به بنزوتیازین..... ۱۱
- شکل ۱-۸: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر پلیمری مس(I)..... ۱۲
- شکل ۱-۹: سنتز مشتقات جدیدی از تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱، ۴ و ۵..... ۱۲
- شکل ۱-۱۰: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر مس(II) استات..... ۱۳
- شکل ۱-۱۱: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های کاتالیز شده به وسیله‌ی مس(II) سولفات..... ۱۳
- شکل ۱-۱۲: سنتز مشتقات ۱-(N-سولفونیل)-۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴..... ۱۴
- شکل ۱-۱۳: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ در حضور مس(0)..... ۱۴
- شکل ۱-۱۴: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیرازولو

۱۵ [d-۴,۳] پیریمیدین-۴-اون

شکل ۱-۱۵: سنتز مشتقات ۳,۲,۱-تری آزول های متصل به سیستم نفتوکینون به وسیله ی

واکنش سه جزئی ۱۶

شکل ۱-۱۶: سنتز مشتقات ۳,۲,۱-تری آزول های متصل به سیستم کینازولین به وسیله ی

واکنش سه جزئی ۱۷

شکل ۱-۱۷: سنتز مشتقات ۳,۲,۱-تری آزول های جوش خورده به سیستم پیرازینو

۱۷ [d-۳,۲] پیریدازین-۶,۴-دی اون

شکل ۱-۱۸: سنتز تک ظرفی مشتقات ۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل متیل تیو-۳-آریل کینازولین-۴-

۱۸ (H^۳)-اون

شکل ۱-۱۹: سنتز مشتقات ۳-آلکیل-۶-آمینو-۴,۱-دی هیدرو-۴-((۳,۲,۱)-تری آزول-۴-

۱۸ ایل (متوکسی) فنیل) پیرانو [c-۳,۲] پیرازول-۵-کربونیتریل

شکل ۱-۲۰: سنتز مشتقات ۳,۲,۱-تری آزولیل متوکسی فنیل [۴,۲,۱] تری آزولو [a-۲,۱] ایندازول

تری اون ۱۹

شکل ۱-۲۱: سنتز مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالین با استفاده از پروپارژیل برمید ۲۰

شکل ۱-۲۲: سنتز مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالین با استفاده از پروپارژیل الکل ۲۰

شکل ۱-۲۳: سنتز ترکیبات پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالین در حضور کاتالیزگر مس (I) یدید ۲۱

شکل ۱-۲: سنتز ترکیبات ۳-((۱-آریل)-(H^۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متیل)-(۵,۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴,۲-دی اون (۱۰۰) ۲۴

شکل ۲-۲: سنتز ترکیبات ۳,۱-بیس-((۱-آریل)-(H^۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متیل)-(۵,۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴,۲-دی اون (۱۰۲) ۲۵

شکل ۳-۲: سنتز ترکیبات ۳-((۱-بنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۴)..... ۲۵

شکل ۴-۲: سنتز ترکیب ۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۷)..... ۲۶

شکل ۵-۲: سنتز ترکیب ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

(۹۹)..... ۲۶

شکل ۶-۲: سنتز ترکیب ۵،۵-دی فنیل-۳،۱-دی (پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

(۱۰۱)..... ۲۷

شکل ۷-۲: تهیه آزیدهای آروماتیک..... ۲۷

شکل ۸-۲: واکنش مبنای سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری آزولهای متصل به سیستم

هیدانتوئین..... ۲۸

شکل ۹-۲: لیگاندها و کمپلکسهای مس استفاده شده در واکنش کلیک..... ۲۸

شکل ۱۰-۲: سنتز مشتقات جدید پیرولو [۲،۱-a]کینوکسالیینهای ۴،۲،۱-سه استخلافی (۱۱۳)..... ۵۱

شکل ۱۱-۲: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز پیرولو [۲،۱-a]کینوکسالیینهای ۴،۲،۱-سه

استخلافی..... ۵۴

شکل ۱۲-۲: تهیه مشتقات جدیدی از اکسازولو [۳،۲-a]ایمیدازولون..... ۶۰

شکل ۱۳-۲: تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری آزولهای متصل شده به ۵،۵-دی فنیل-۲-

تیوکسوا ایمیدازولیدین-۴-اون..... ۶۱

فهرست جداول

جدول ۱-۲: بهینه‌سازی شرایط واکنش در سنتز ۳-((۱-۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H-۱،۲،۳-

تری‌آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (c) (۱۰۰) ۲۹

جدول ۲-۲: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین در شرایط بهینه ۳۳

جدول ۳-۲: سنتز مشتقات پیرولو[۲،۱-a]کینوکسالین‌های ۴،۲،۱-سه‌استخلافی ۵۲

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- شیمی کلیک^۱

اصطلاح شیمی کلیک عموماً به واکنش‌هایی با ویژگی‌های سریع، بسیار گزینش‌پذیر، سازگار با محیط زیست و دارای بازدهی بسیار بالا اطلاق می‌شود [۲،۱]. در سال‌های اخیر، شیمی کلیک به دلیل متصل کردن واحدهای کوچک به هم به یک واکنش بسیار مهم تبدیل شده است [۳]. شیمی کلیک کاربردهای گسترده‌ای در داروسازی [۴]، شیمی ترکیبی^۲ [۵]، سنتز مولکول‌های هدف در شیمی آلی [۶] و اتصال به DNA و پروتئین [۷] دارد. در واقع شیمی کلیک یک اصطلاح و یک مفهوم است که توسط شارپلس^۳ و تیم تحقیقاتی وی، در سال ۲۰۰۱ برای یک سری از واکنش‌ها با هدف تسريع در سنتز مولکول‌های شبه دارویی معرفی شدند [۸]. شرایط یک واکنش کلیک به صورت زیر بیان شده است [۹]:

- ۱) واکنشی که بسیار هدفمند باشد و محصول با راندمان بالا تولید کند.
- ۲) واکنش در شرایط ملایم انجام شود و مراحل انجام واکنش به اکسیژن و آب حساس نباشند.
- ۳) فضاویژه و مکان‌گزین باشد.
- ۴) مواد اولیه و معرف‌ها باید در دسترس باشند.
- ۵) فاقد محصولات جانبی باشد.
- ۶) مراحل انجام واکنش باید به صورت سریع، به سوی کامل شدن پیش رود؛ به‌طوری که واکنش برای تولید یک محصول واحد، دارای گزینش‌پذیری^۴ باشد.
- ۷) جداسازی محصول راحت باشد (نیاز به کروماتوگرافی نداشته باشد).

^۱ Click Chemistry

^۲ Combinatorial Chemistry

^۳ Sharpless, K. B.

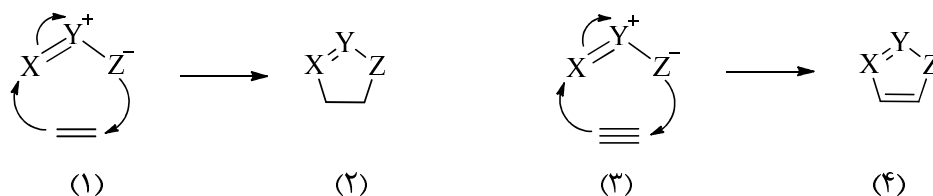
^۴ Selectivity

واکنش کلیک نباید تحت تاثیر ماهیت گروه‌هایی که متصل به واکنش‌دهنده‌ها هستند، قرار گیرد و دارای معیارهایی بسیار نزدیک به اصول شیمی سبز باشد [۱۰].

۱-۱-۱- حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی

واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی که به حلقه‌افزایی هویزگن^۱ نیز شهرت دارد [۱۱]، از واکنش‌های مهم در شیمی آلی به شمار می‌آید. این واکنش شامل برهم‌کنش‌های یک دوقطبی‌دوست با یک ترکیب ۳،۱-دوقطبی است و منجر به تشکیل حلقه‌ی پنج عضوی می‌شود. سهولت تشکیل دوقطبی‌ها، تنوع و گوناگونی دوقطبی‌دوست‌ها و سهولت انجام واکنش‌های حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی‌ها از جمله دلایل اهمیت این واکنش است.

هر ترکیب ۳،۱-دوقطبی شامل یک سیستم الکترونی با چهار الکترون π است که روی سه اتم بطور غیر مستقر قرار گرفته است. طی واکنش حلقه‌افزایی، این سیستم به یک پیوند دوگانه یا سه‌گانه (دوقطبی‌دوست) افزوده می‌شود و یک حلقه پنج عضوی را به وجود می‌آورد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن.

۱-۲- واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC)^۲

بهترین روش برای ساخت ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها، واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده به وسیله‌ی نمک‌های مس(I)، موسوم به حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC) است [۱۲]. این

^۱ Huisgen Cycloaddition

^۲ Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition

واکنش به طور همزمان و مستقل توسط گروه‌های ملدال^۱ در دانمارک [۲]، و فوکین^۲ و شارپلس^۳ در ایالات متحده آمریکا گزارش شد [۱]. در این واکنش نمک‌های مس(I) مورد نیاز به صورت درجا^۴ به وسیله‌ی کاهش نمک مس(II)، اکسایش فلز مس(0) و یا تسهیم نامتناسب مس(0) و مس(II) تولید می‌شود. نمک‌های مس(I) به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی خود و تشکیل محصولات جانبی ناشی از جفت‌شدن آلکین-آلکین، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳]. این واکنش‌ها در ابتدا برای ساخت پلیمرهای زیست‌سازگار مورد استفاده قرار گرفت، اما به سرعت به ماکرومولکول‌های غیر زیستی گسترش پیدا کرده و باعث دگرگونی در شیمی پلیمر [۱۴] و در حال حاضر علوم مواد به ویژه شیمی سطح گردیده است [۱۵].

۱-۱-۳- مقایسه حلقه‌افزایی آزید-آلکین در غیاب و حضور کاتالیزگر

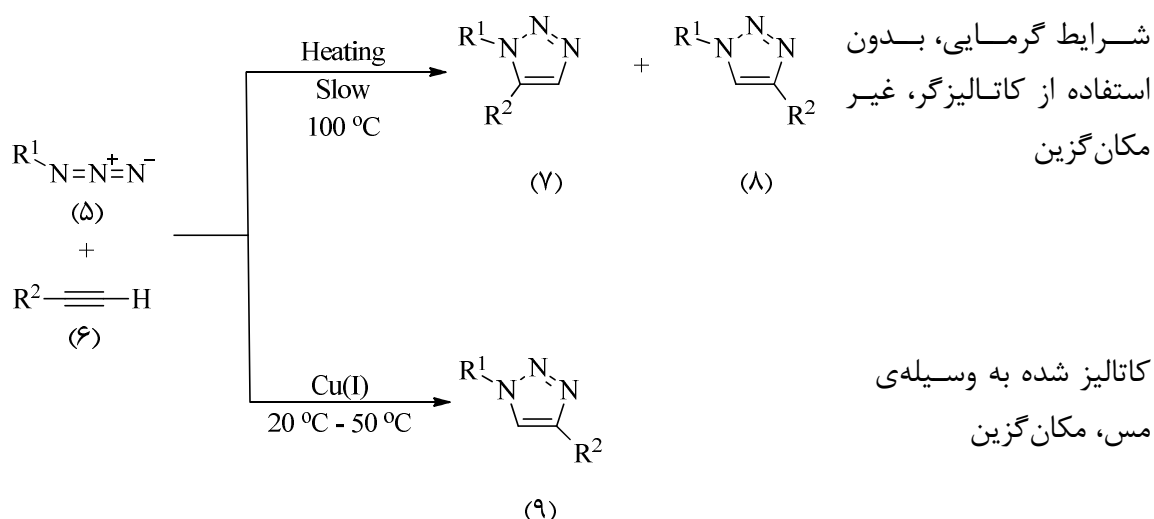
واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با نمک مس(I)، (CuAAC) به عنوان واکنش برتر در میان واکنش‌های کلیک به حساب می‌آید. این واکنش، آزیدهای آلی و آلکین‌های انتهایی را در حضور کاتالیزگر مس منحصراً به ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ تبدیل می‌کند [۱۲]. در مقایسه با این واکنش، واکنش‌های کاتالیز نشده‌ی هویزگن، به علت انرژی فعال‌سازی بالایی که دارد، حتی در دماهای بالا، بسیار آهسته انجام می‌شوند و مخلوطی از ایزومرهای ۴،۱-دواستخلافی و ۵،۱-دواستخلافی را تولید می‌کنند. از معایب این واکنش غیرگزینشی بودن، بهره‌ی پایین، دمای بالا، جداسازی سخت دو ایزومر به وسیله‌ی روش‌های کروماتوگرافی و زمان طولانی برای انجام واکنش است (شکل ۱-۲) [۱۷،۱۶،۹].

^۱ Meldal

^۲ Fukin

^۳ Sharpless

^۴ *In-situ*



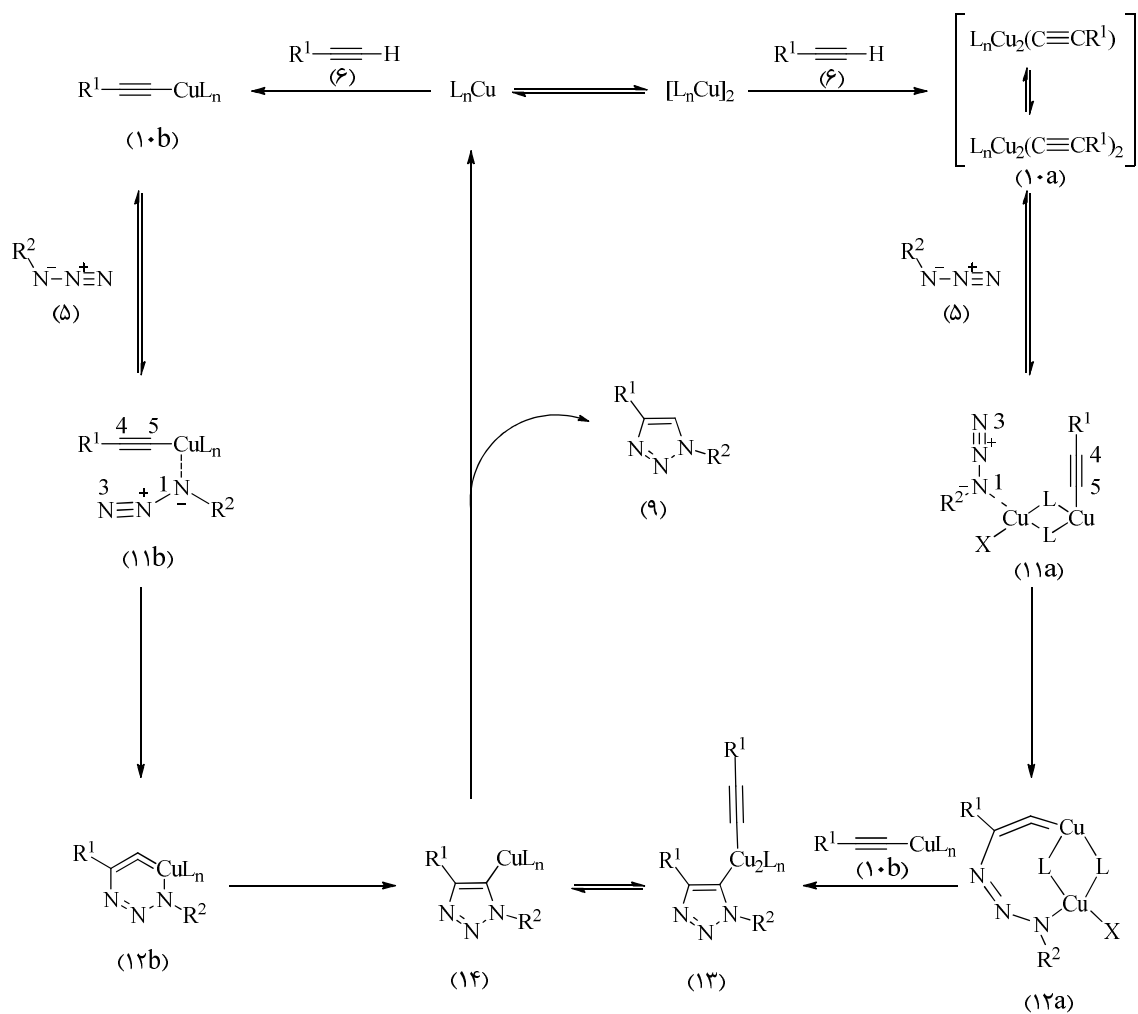
شکل ۱-۲: مقایسه واکنش CuAAC و حلقه‌افزایی هویزگن.

۱-۱-۴- مکانیسم حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس

همان‌طور که در بخش‌های قبلی ذکر شد، حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس واکنشی مکان‌گزین برای تشکیل ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ است [۱۸]. در مکانیسم پیشنهاد شده برای حلقه‌افزایی بین آزید و آلکین، ابتدا کاتیون مس(I) با الکترون‌های π -آلکین انتهایی (۶) کمپلکس تشکیل می‌دهد. سپس پروتون‌زدایی هیدروژن استیلنی منجر به تشکیل ساختار مس-استیلید (۱۰) می‌گردد. در حالی که ترکیب استیلنی به اتم مس کثوردینه شده است، اتم نیتروژن شماره‌ی ۱ آزید جایگزین یکی از لیگاندهای مس در کمپلکس مس-استیلید شده و منجر به تشکیل ساختار (۱۱) می‌گردد. این ساختار باعث فعالسازی آزید برای حمله هسته‌دوستی به اتم کربن می‌شود [۱۹]. با توجه به نزدیکی و اثرات الکترونی، اتم نیتروژن شماره‌ی ۳ می‌تواند به راحتی به اتم کربن ۴ آلکین حمله کند و منجر به تشکیل متالوسیکل^۱ (۱۲) شود. در این متالوسیکل با اتصال جفت الکترون نیتروژن شماره‌ی ۱ آزید به کربن شماره‌ی ۵، ساختار ۱،۲،۳-تری‌آزول (۱۴) تشکیل می‌گردد. پروتون‌دار شدن نهایی منجر به رهاسازی کاتالیزگر مس(I) و ایجاد محصول

^۱ Metallocycle

۳،۲،۱-تری آزول (۹) می شود (شکل ۳-۱) [۲۰].



شکل ۳-۱: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس.

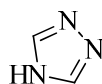
۲-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری آزول‌ها

۳،۲،۱-تری آزول‌ها ترکیبات هتروسیکلی پنج عضوی دارای سه اتم نیتروژن هستند؛ که اولین بار نام

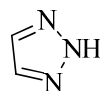
تری آزول توسط بلادین^۱ به کار گرفته شد [۲۱]. این ترکیبات به دو دسته‌ی ۴،۲،۱-تری آزول

(۱۵) و ۳،۲،۱-تری آزول (۱۶) تقسیم می‌شوند.

^۱ Bladin



(۱۵)



(۱۶)

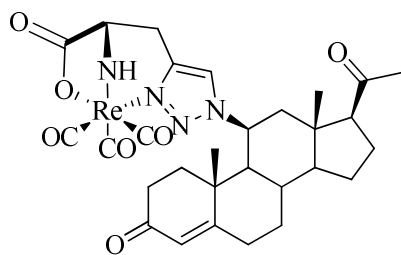
مهم‌ترین و مفیدترین روش سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری‌آزول، واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزید و آلکین انتهایی است. در این روش برای تشکیل حلقه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول از گستره‌ی بسیار وسیعی از استخلاف‌ها بر روی ترکیبات آزید و آلکین استفاده می‌شود [۲۲].

۳-۱- ویژگی‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

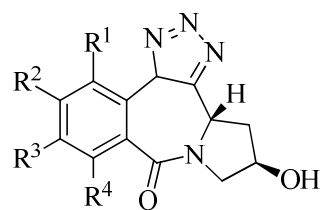
از ویژگی‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها می‌توان به مقاوم و پایدار بودن این حلقه‌ها در برابر هیدرولیز اسیدی، بازی، شرایط اکسایشی و کاهش‌ی، پایداری بالای آروماتیسسته، ممان دوقطبی بالا، مشارکت در تشکیل پیوند هیدروژنی و در نهایت پایدار بودن در برابر تجزیه متابولیکی نام برد [۲۳].

۴-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

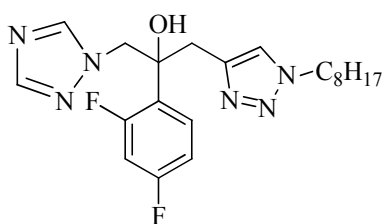
در بین ترکیبات مختلف هتروسیکلی نیتروژن‌دار، ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند؛ این به دلیل کاربردهای متنوع و مهم تری‌آزول‌ها در صنعت رنگ، پلاستیک، مهار خوردگی، تثبیت کننده‌ی عکس و مواد عکاسی و همچنین کاربرد در صنایع کشاورزی مانند علف‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها است. همچنین ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها دارای فعالیت‌های زیست‌شناختی و بیولوژیکی متنوع نظیر اثرات ضد سرطان (۱۷)، مهارکننده ایدز (۱۸)، ضد قارچ (۱۹)، ضد سل (۲۰)، مهارکننده هیستون (۲۱)، ضد باکتری (۲۲) [۴]، ضد ویروس [۲۴]، ضد صرع [۲۵]، ضد پلاکت [۲۶]، ضد آلرژی [۲۷] و ضد التهاب [۲۸] هستند.



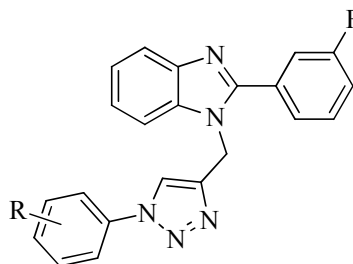
(۱۷)



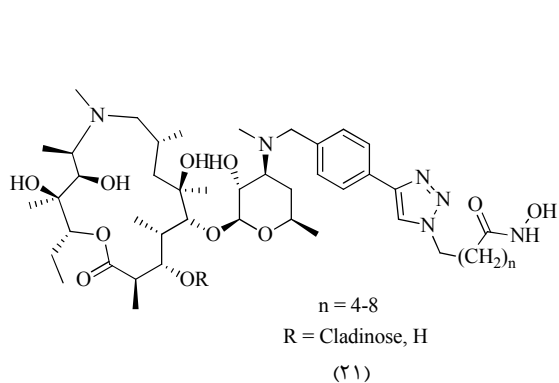
(۱۸)



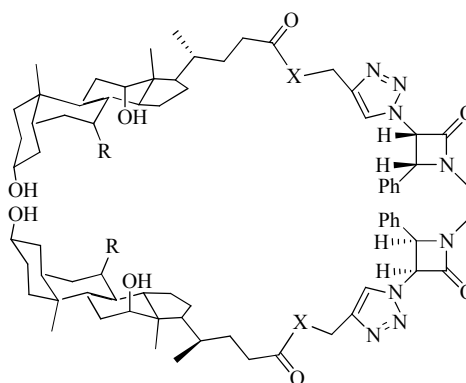
(۱۹)



(۲۰)



(۲۱)

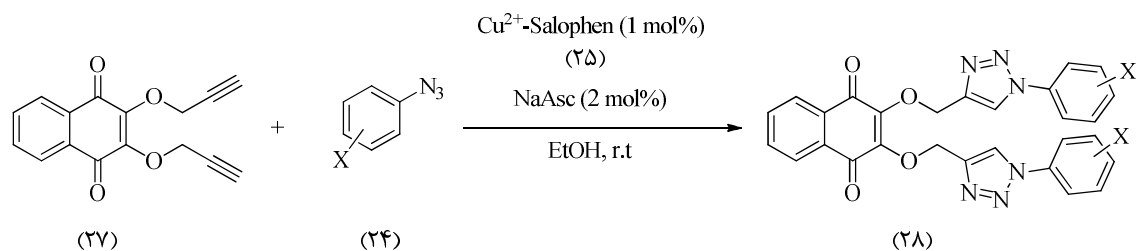
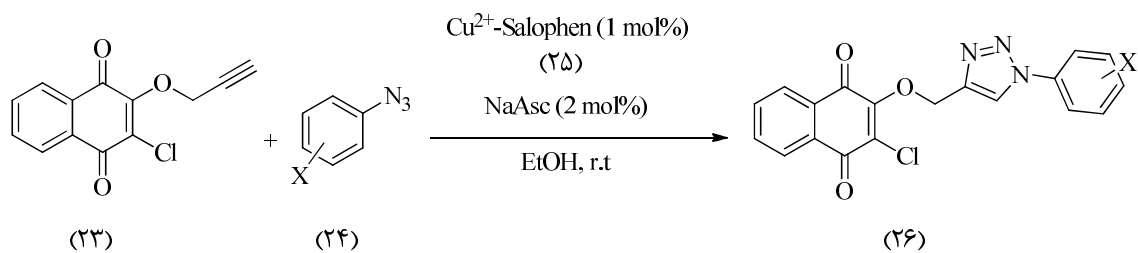


X = O, NH R = H, OH

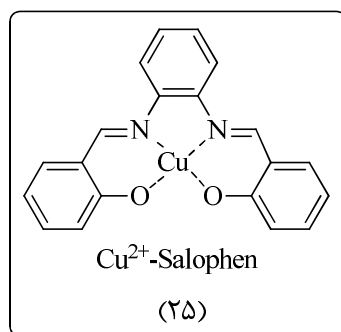
(۲۲)

۱-۵- سنتز ۱،۲،۳-تری آزولها

در سال ۲۰۱۸ مشتقاتی از ۱،۲،۳-تری آزولهای ۱،۴-دواستخلافی متصل شده به سیستم نفتوکینون (۲۶) و (۲۸) از واکنش ترکیبات استیلنی (۲۳) و (۲۷) با آزیدهای آروماتیک (۲۴) در حضور کاتالیزگر مس (II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن (۲۵) و سدیم آسکوربات در حلال اتانول و دمای محیط توسط کیوانلو و تیم تحقیقاتی وی سنتز گردیده است (شکل ۱-۴) [۲۹].

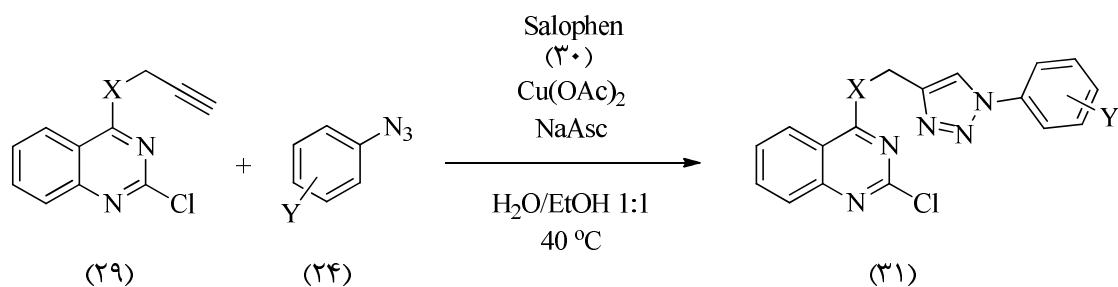


X = 4-NO₂, 2-Cl-4-NO₂, 3-NO₂, 3-NO₂-4-Cl

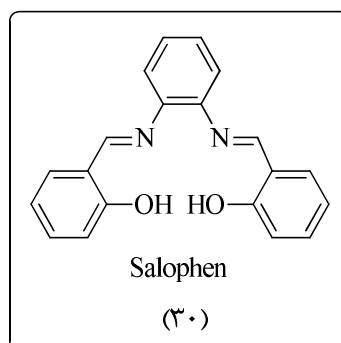


شکل ۱-۴: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم نفتوکینون به وسیله‌ی واکنش دو جزئی.

همچنین این گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۱۸ سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های ۴،۱-دواستخلافی متصل شده به سیستم کینازولین (۲۹) را با استفاده از واکنش بین ترکیب استیلنی (۲۸) و آزیدهای آروماتیک (۲۴) در حضور کاتالیزگر مس(II) استات، لیگاند سالوفن (۳۰) و سدیم آسکوربات در حلال آب/تانول و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند (شکل ۱-۵) [۳۰].



X = O and NH



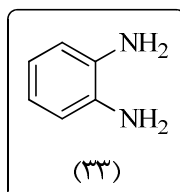
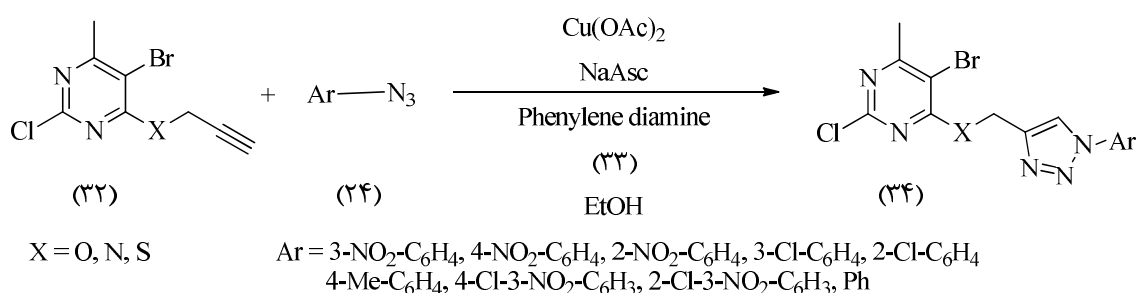
شکل ۱-۵: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم کینازولین به وسیله ی واکنش دو جزئی.

در سال ۲۰۱۸ مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری آزول های ۴،۱-دواستخلافی متصل شده به پیریمیدین

(۳۴) از واکنش ترکیبات استیلنی (۳۲) با آزیدهای آروماتیک (۲۴) در حضور کاتالیزگر مس (II)

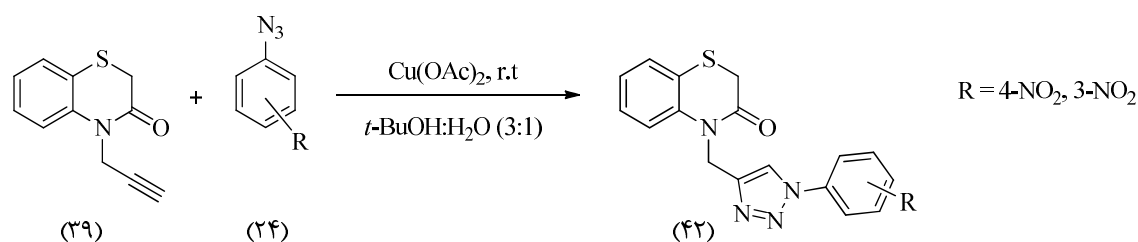
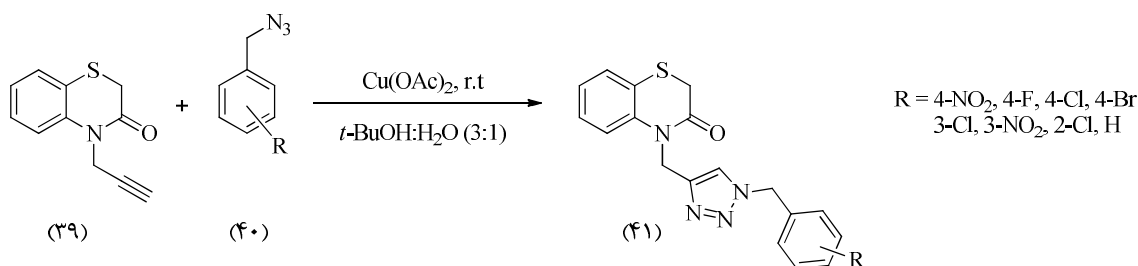
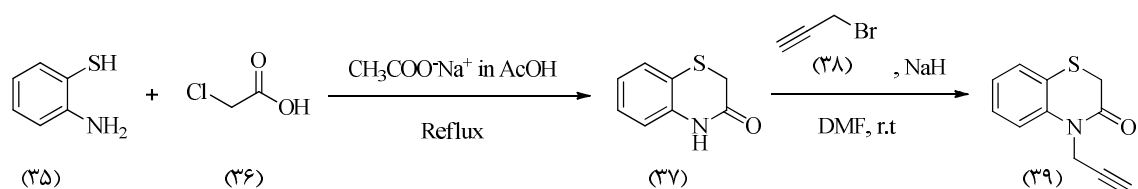
استات، ارتوفنیلن دی آمین به عنوان لیگاند و سدیم آسکوربات در حلال اتانول توسط باخرد و تیم

تحقیقاتی وی سنتز گردیده است (شکل ۱-۶) [۳۱].



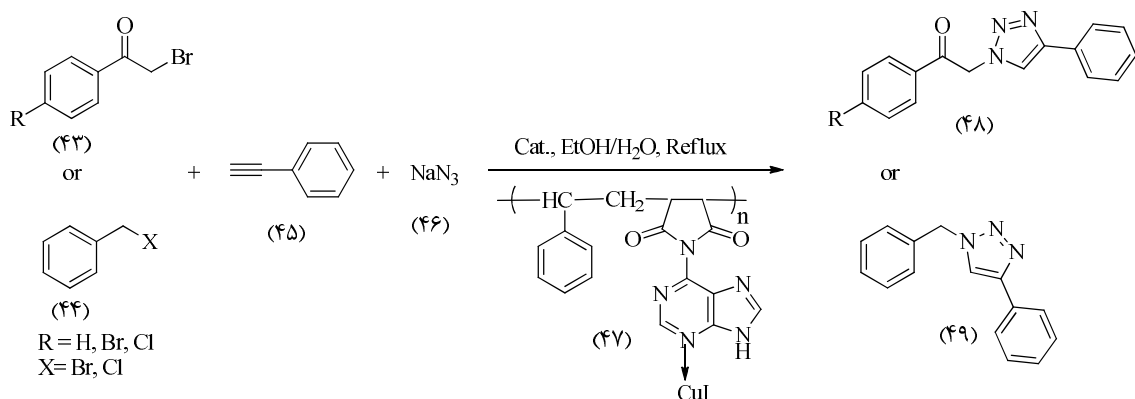
شکل ۱-۶: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به پیریمیدین.

در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۶ مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل شده به بنزوتیازین (۴۱) و (۴۲) سنتز گردیده است. ابتدا ترکیب (۳۷) از واکنش ۲-آمینوتیوفنول (۳۵) با کلرواستیک اسید (۳۶) سنتز شده و سپس از واکنش بین ترکیب سنتز شده (۳۷) با پروپارژیل برمید (۳۸) در حلال دی‌متیل‌فرمامید و در حضور باز سدیم هیدرید در دمای محیط، ترکیب استیلنی (۳۹) را تهیه شده است. در ادامه، با واکنش دادن ترکیب استیلنی (۳۹) با آزیدهای (۴۰) و (۲۴) سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل به بنزوتیازین (۴۱) و (۴۲) با موفقیت انجام شده است (شکل ۷-۱) [۳۲].



شکل ۷-۱: سنتز مشتقات جدیدی از تری آزول‌های متصل شده به بنزوتیازین.

در سال ۲۰۱۸ هروی و همکارانش، مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری آزول‌های ۴،۱-دواستخلافی (۴۸) و (۴۹) را با استفاده از واکنش سه جزئی در حضور کاتالیزگر پلیمری مس (I) (۴۷) در حلال اتانول/آب تهیه کردند (شکل ۸-۱) [۳۳].

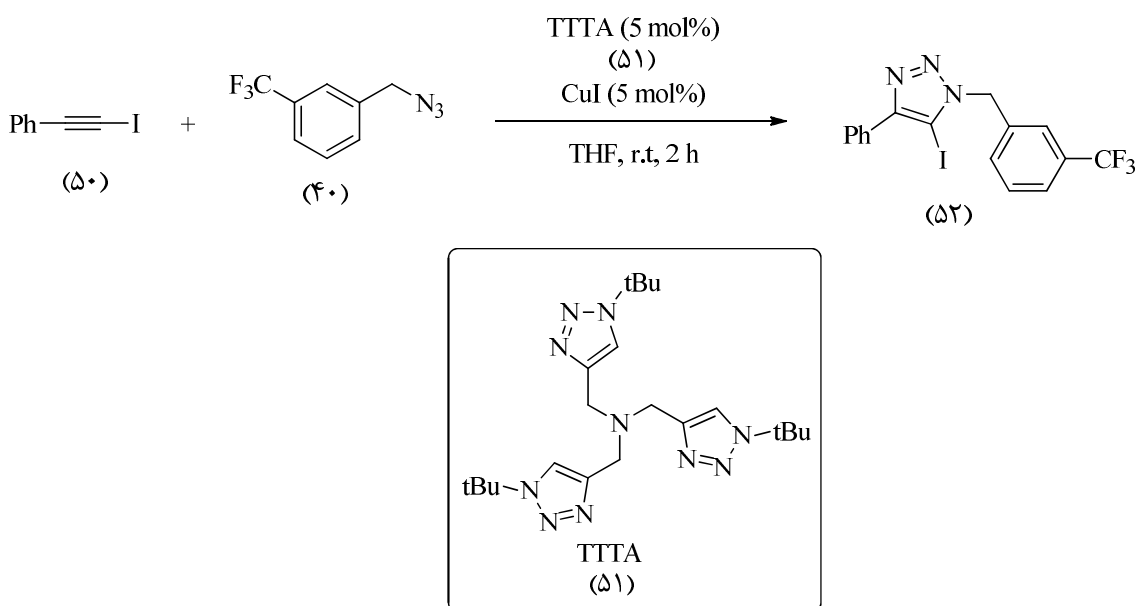


شکل ۸-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزولها در حضور کاتالیزگر پلیمری مس (I).

در سال ۲۰۱۰ اسپیتری^۱ و موزز^۲، ۳،۲،۱-تری آزول استخلاف شده در موقعیت‌های ۱، ۴ و ۵

(۵۲) را با استفاده از واکنش بین ترکیبات ۱-یدوآلکین (۵۰) با آزید (۴۰) در حضور کاتالیزگر

CuI/TTTA (۵۱) در حلال تتراهیدروفوران در دمای محیط سنتز کردند (شکل ۹-۱) [۲۰].



شکل ۹-۱: سنتز مشتقات جدیدی از تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۱، ۴ و ۵.

در سال ۲۰۱۶ کانت^۳ و همکارانش سنتز مشتقات جدیدی از تری آزولها را با استفاده از واکنش

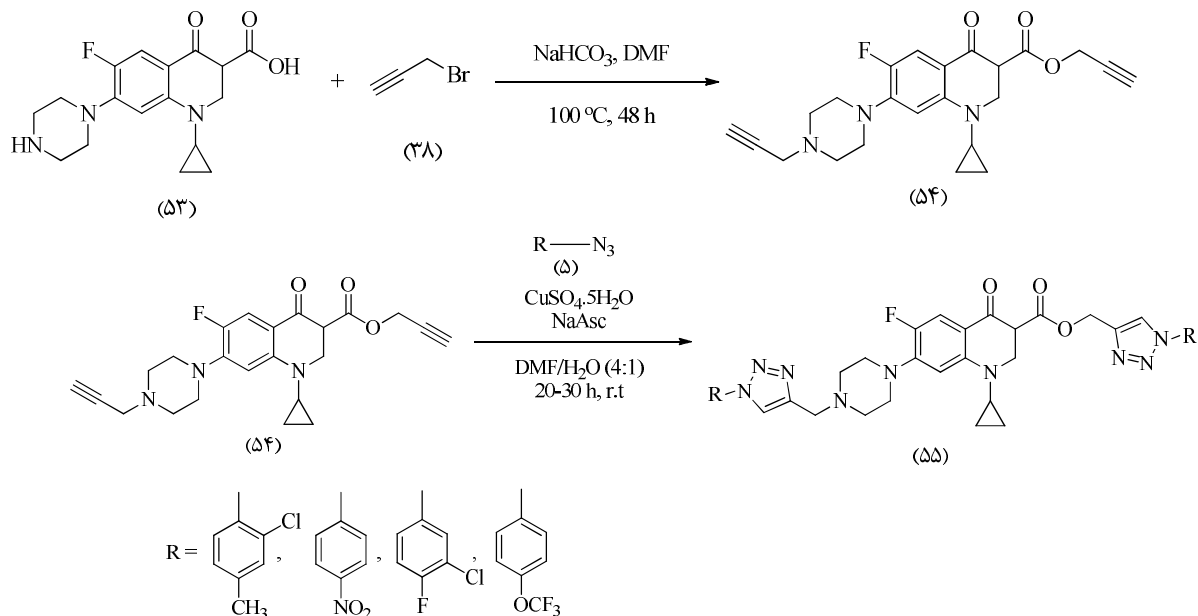
ترکیب (۵۳) با پروپارژیل برمید (۳۸) و به دنبال آن واکنش با آزیدهای مختلف (۵) در حضور

^۱ Spiteri

^۲ Moses

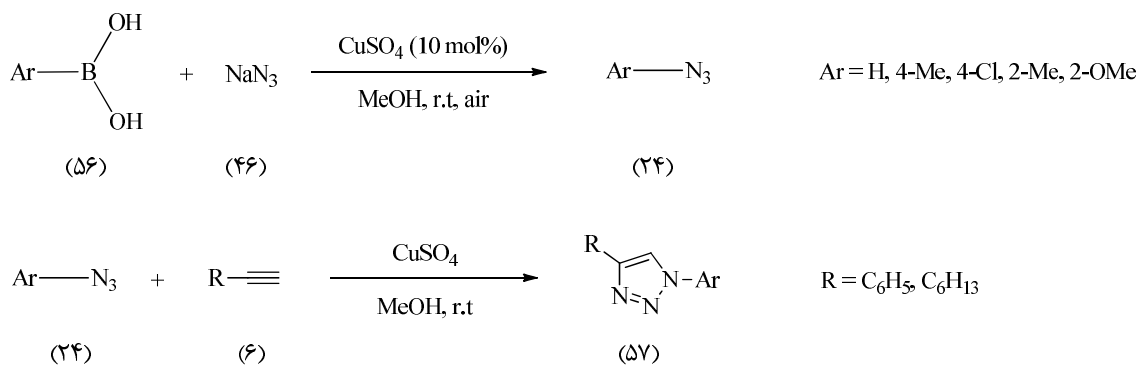
^۳ Kant

مس(II) استات به عنوان کاتالیزگر و سدیم آسکوربات به عنوان کاهنده، گزارش کردند (شکل ۱-۱۰) [۳۴].



شکل ۱-۱۰: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزولها در حضور کاتالیزگر مس(II) استات.

در سال ۲۰۰۷ روشی برای سنتز مشتقات ۱-آریل-۳،۲،۱-تری آزول استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ (۵۷) با استفاده از سدیم آزید، برونیک اسیدها و آلکین‌های انتهایی گزارش گردید. در این روش ابتدا آریل آزیدها (۲۴) از واکنش برونیک اسیدها (۵۶) با سدیم آزید (۴۶) در حضور مس(II) سولفات در حلال متانول تهیه شد. در ادامه، واکنش کلیک آریل آزیدها با ترکیب استیلینی (۶) منجر به تشکیل ۱-آریل-۳،۲،۱-تری آزولها (۵۷) گردید (شکل ۱-۱۱) [۳۵].

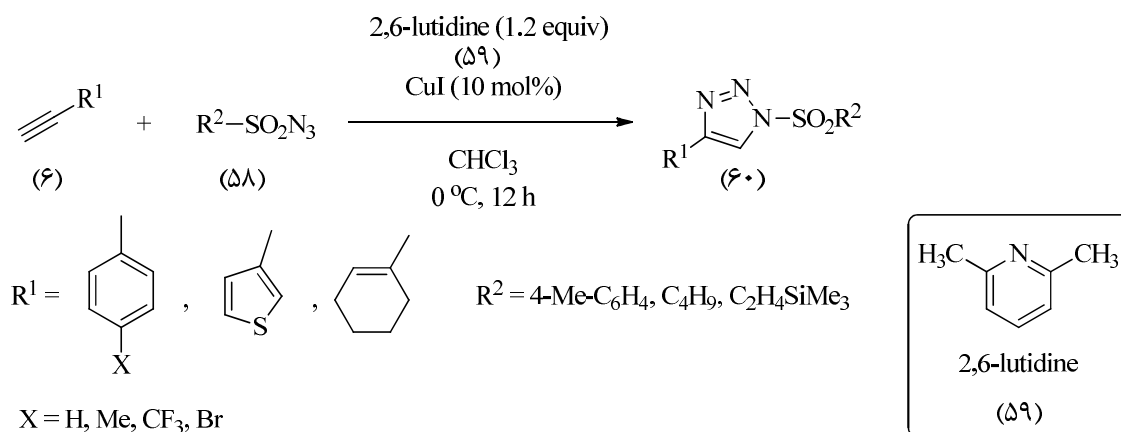


شکل ۱-۱۱: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزولهای کاتالیز شده به وسیله مس(II) سولفات.

در سال ۲۰۰۷، مشتقات ۱-(*N*-سولفونیل)-۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴

(۶۰) از واکنش آلکین‌های انتهایی (۶) و سولفونیل آزیدها (۵۸) در حلال کلروفرم و در حضور مس(I)

یدید و ۶،۲-لوتیدین (۵۹) در دمای صفر درجه سانتی‌گراد تهیه شده است (شکل ۱-۱۲) [۳۶].

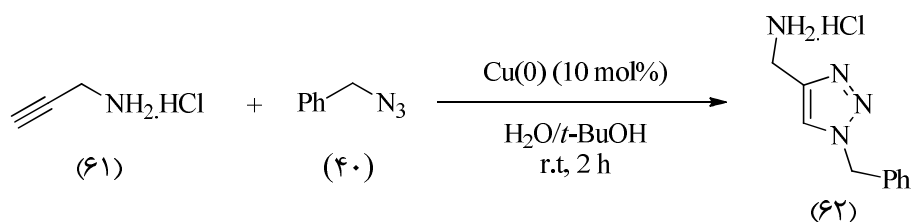


شکل ۱-۱۲: سنتز مشتقات ۱-(*N*-سولفونیل)-۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴.

هرنان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵، مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در

موقعیت‌های ۱ و ۴ (۶۲) را با استفاده از واکنش کلیک در حضور مس(0) به عنوان کاتالیزگر، سنتز

کردند (شکل ۱-۱۳) [۳۷].



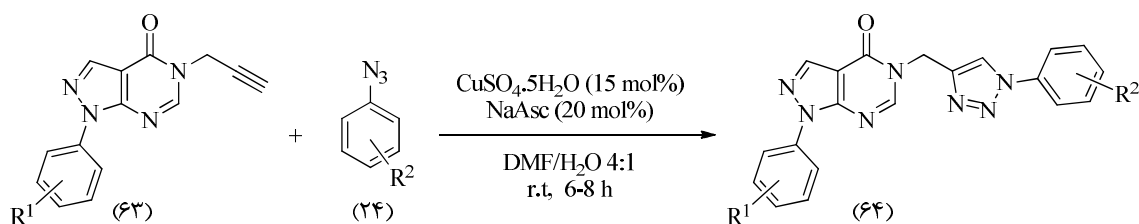
شکل ۱-۱۳: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ در حضور مس(0).

در سال ۲۰۱۸، مشتقات ۴،۱-دواستخلافی ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل به پیرازولو

[۴،۳-*d*] پیریمیدین-۴-اون (۶۴) در حضور مس(II) سولفات و سدیم آسکوربات در حلال

دی‌متیل‌فرماید/آب ۱:۴ و دمای محیط تهیه کردند (شکل ۱-۱۴) [۳۸].

^۱ Hernan



شکل ۱-۴: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل شده به پیرازولو[۴،۳-d]پیریمیدین-۴-اون.

۱-۶- واکنش‌های چند جزئی^۱

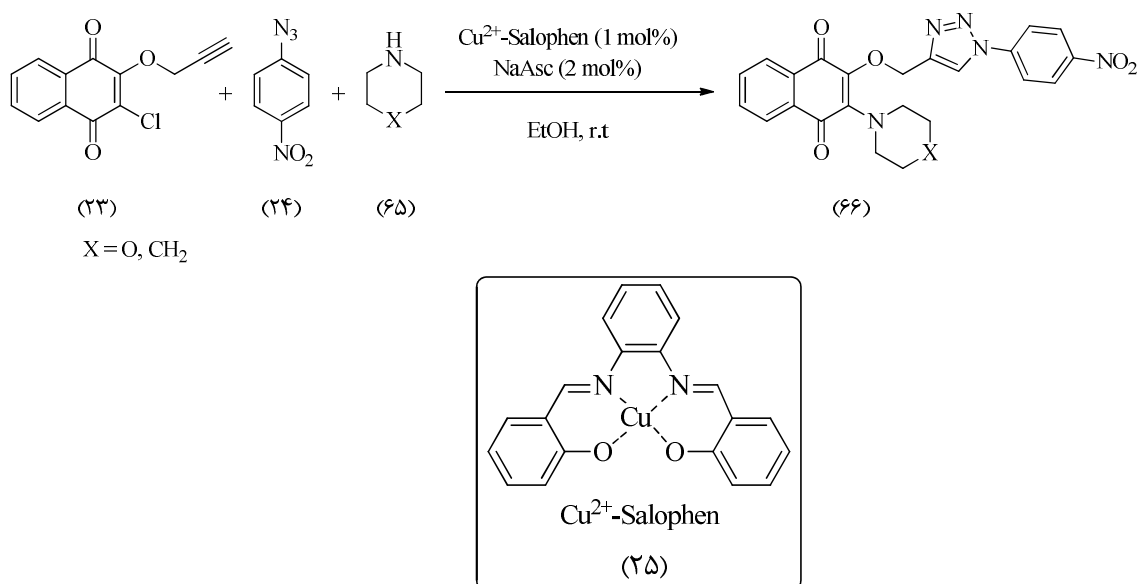
در شیمی به واکنش‌هایی که در آنها سه یا تعداد بیشتری از واکنش‌گرها با یکدیگر وارد واکنش می‌شوند تا در یک ظرف و تحت شرایط مناسب، فرآورده‌ای واحد تولید نمایند که بخشی یا کل ساختمان هر یک از واکنش‌گرها در محصول نهایی وجود دارد، واکنش‌های چند جزئی گفته می‌شود. به دلیل این‌که واکنش‌های چند جزئی، واکنش‌هایی تک‌ظرفی هستند، نسبت به واکنش‌های سنتزی چند مرحله‌ای، راحت‌تر و با بهره‌ی بالاتر انجام می‌گیرند. اخیراً، واکنش‌های چند جزئی نقش مهمی را در شیمی آلی و شیمی دارویی ایفا کرده‌اند. به علاوه، این نوع از واکنش‌های شیمیایی به علت کاهش تعداد مراحل واکنش، کاهش هزینه‌های انجام واکنش، زمان کوتاه واکنش، ذخیره‌ی انرژی و اجتناب از صرف زمان زیاد در فرآیندهای خالص سازی، به عنوان فرآیندی مهم و مقرون به صرفه و همچنین سازگار با محیط زیست در شیمی سبز به کار گرفته شده‌اند. بنابراین، توسعه‌ی واکنش‌های چند جزئی برای سنتز ترکیبات هتروسیکلی، در حوزه داروسازی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳۹].

۱-۷- سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها با واکنش‌های چند جزئی

شیمی ۳،۲،۱-تری آزول ضمن تلفیق با واکنش‌های چند جزئی به شدت تقویت می‌شود. تلفیق شیمی ۳،۲،۱-تری آزول‌ها و واکنش‌های چند جزئی از آن جهت حائز اهمیت است که باعث افزایش سرعت واکنش و بسط کتابخانه‌های جدید شیمیایی می‌گردد.

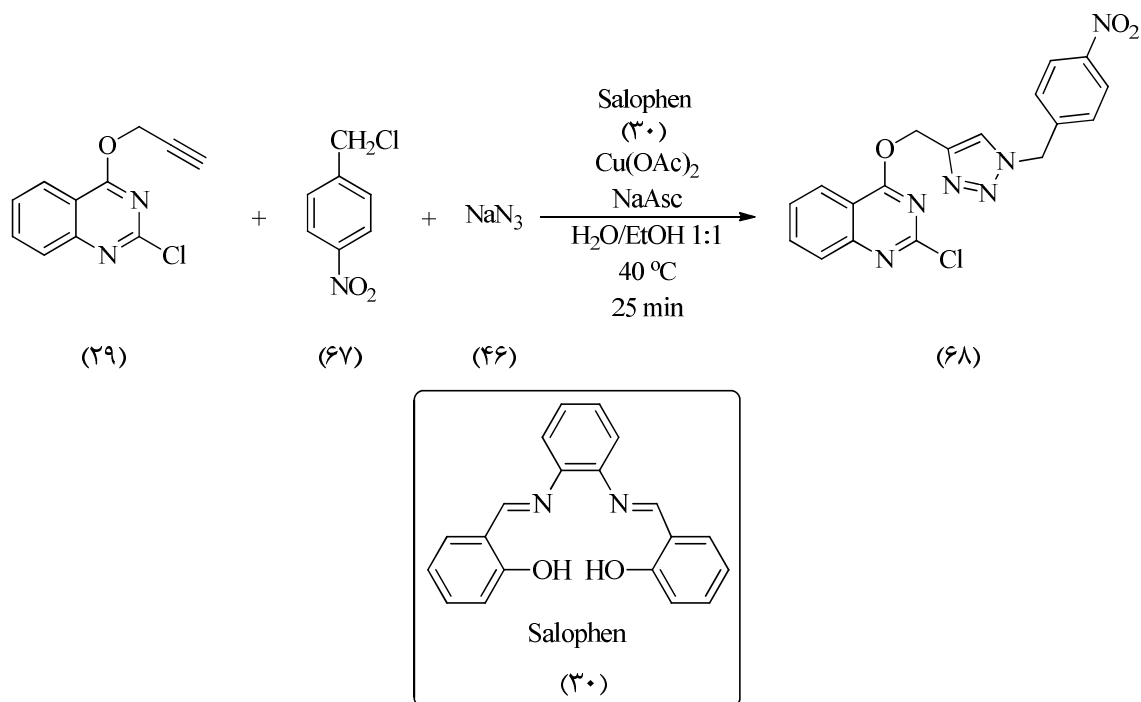
^۱ Multi-component reactions

کیوانلو و همکاران وی در سال ۲۰۱۸ سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل شده به نفتوکینون‌های استخلاف شده (۶۶) را به وسیله‌ی واکنش‌های چند جزئی گزارش کردند. در این روش از واکنش ترکیب استیلنی نفتوکینون (۲۳)، آزید آروماتیک (۲۴) و آمین نوع دوم (۶۵) در حضور کاتالیزگر مس (II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن (۲۵) و سدیم آسکوربات در حلال اتانول و دمای محیط مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌های جدید متصل شده به سیستم نفتوکینون (۶۶) سنتز شده است (شکل ۱-۱۵) [۲۹].



شکل ۱-۱۵: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل به سیستم نفتوکینون به وسیله‌ی واکنش سه جزئی.

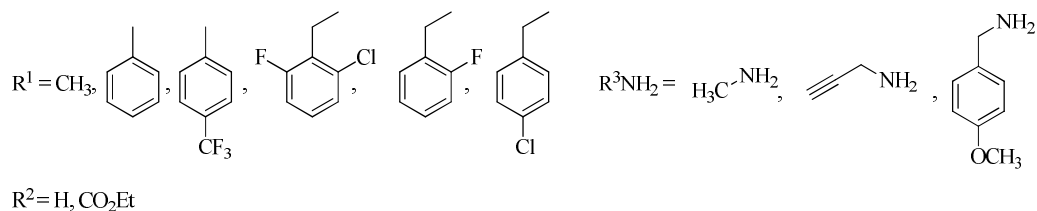
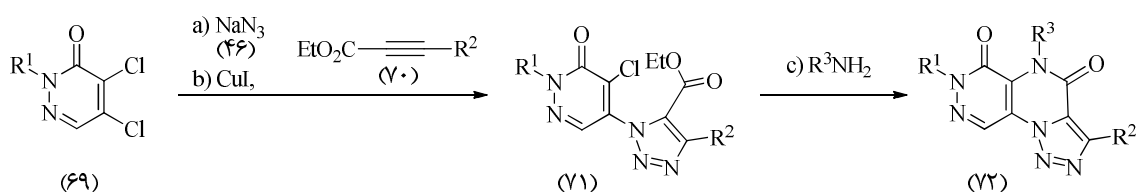
در پژوهشی دیگر، این گروه تحقیقاتی، ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل به سیستم کینازولین (۶۸) را از واکنش سه جزئی ۲-کلرو-۳-پروپارژیل اکسی کینازولین (۲۹)، ۴-نیتروبنزیل کلرید (۶۷) و سدیم آزید (۴۷) در حضور کاتالیزگر مس (II) استات و لیگاند سالوفن (۳۰) در حلال آب و اتانول سنتز کردند (شکل ۱-۱۶) [۳۰].



شکل ۱-۱۶: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم کینازولین به وسیله ی واکنش سه جزئی.

گیان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ سنتز تک ظرفی ۳،۲،۱-تری آزول های جوش خورده به

سیستم پیرازینو[۳،۲-*d*]پیریدازین-۶،۴-دی اون (۷۲) را گزارش کردند (شکل ۱-۱۷) [۴۰].



شکل ۱-۱۷: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های جوش خورده به سیستم پیرازینو[۳،۲-*d*]پیریدازین-۶،۴-

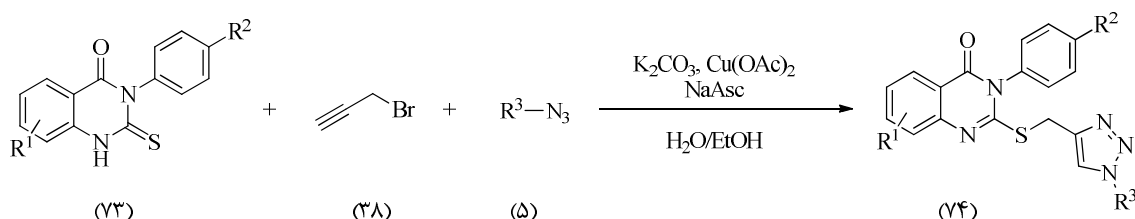
دی اون.

^۱ Qian

دبیری و همکاران در سال ۲۰۱۲ سنتز تک ظرفی مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل متیل تیو-۳-

آریل کینازولین-۴-(H^۳)-اون (۷۴) را با استفاده از آزیدهای آلی (۵)، پروپارژیل برمید (۳۸) و

کینازولین‌ها (۷۳) طی یک واکنش چند جزئی با بهره‌ی بالا گزارش کردند (شکل ۱-۱۸) [۴۱].

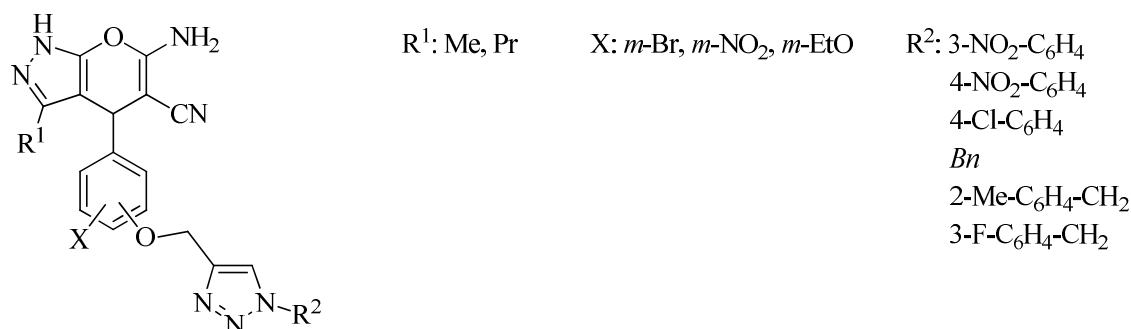
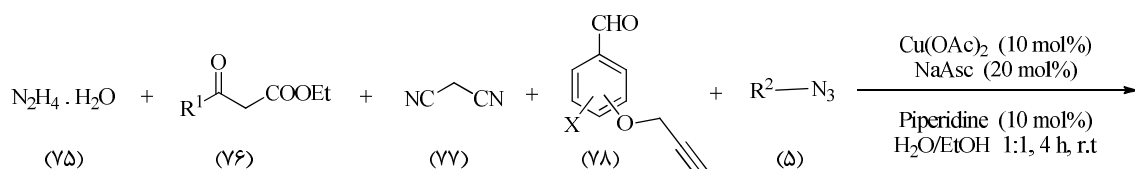


شکل ۱-۱۸: سنتز تک ظرفی مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل متیل تیو-۳-آریل کینازولین-۴-(H^۳)-اون.

این گروه پژوهشی در یک تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۵ سنتز مشتقات ۳-آلکیل-۶-آمینو-۴،۱-

دی هیدرو-۴-((۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل پیرانو[۳،۲-c]پیرازول-۵-کربونیتریل (۷۹) را

به وسیله‌ی واکنش پنج جزئی گزارش کردند (شکل ۱-۱۹) [۴۲].



(۷۹)

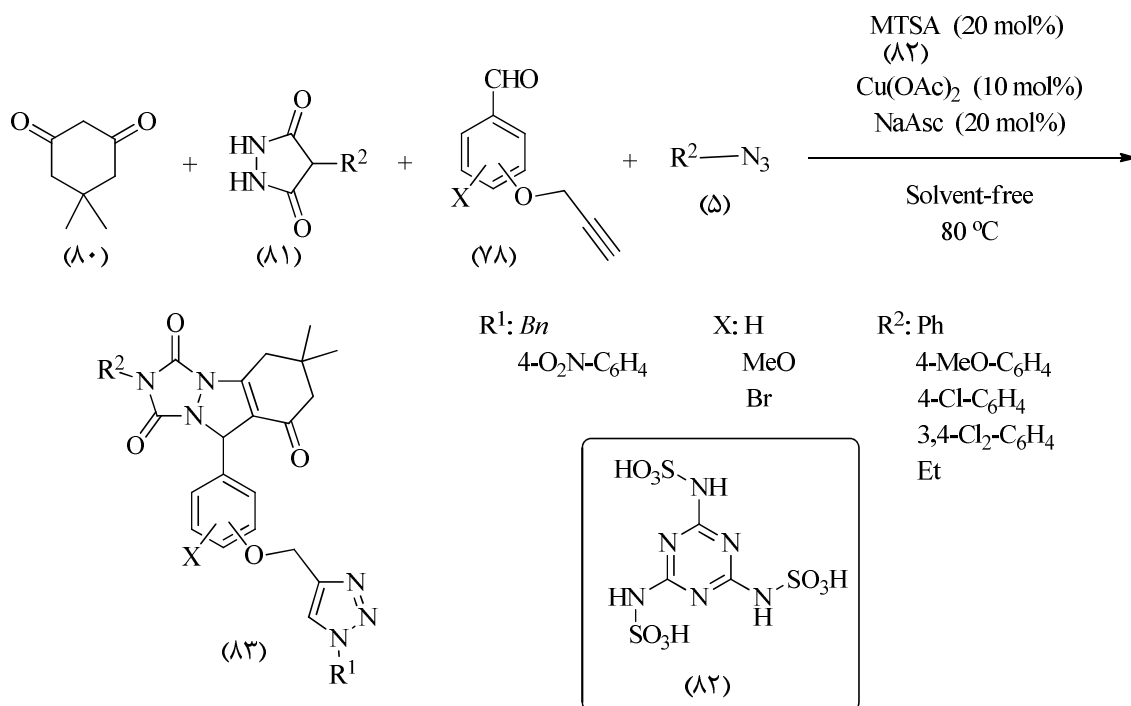
شکل ۱-۱۹: سنتز مشتقات ۳-آلکیل-۶-آمینو-۴،۱-دی هیدرو-۴-((۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل پیرانو[۳،۲-c]پیرازول-۵-کربونیتریل.

ایل) متوکسی) فنیل پیرانو[۳،۲-c]پیرازول-۵-کربونیتریل.

همچنین این گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۱۶ سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزولیل متوکسی فنیل

[۴،۲،۱] تری آزولو [a-۲،۱] ایندازول تری اون (۸۳) را با استفاده از تلفیق واکنش کلیک و واکنش چند

جزئی گزارش کردند (شکل ۲۰-۱) [۴۳].



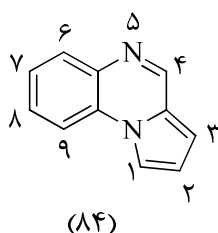
شکل ۲۰-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزولیل متوکسی فنیل [۴،۲،۱] تری آزولو [a-۲،۱] ایندازول تری اون.

۸-۱- شیمی پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین ها

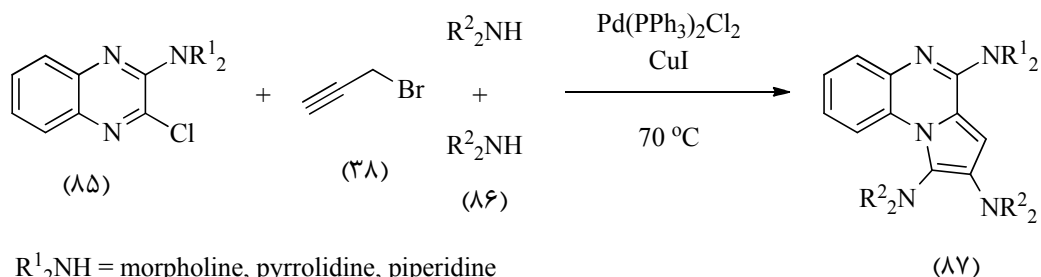
پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین (۸۴)، یک سیستم سه حلقه ای جوش خورده می باشد که در آن حلقه ی

پیرولی از طریق نیتروژن به سیستم کینوکسالیین متصل شده است. ساختار و ترتیب شماره گذاری

پیرولو [a-۲،۱] کینوکسالیین به صورت زیر می باشد:

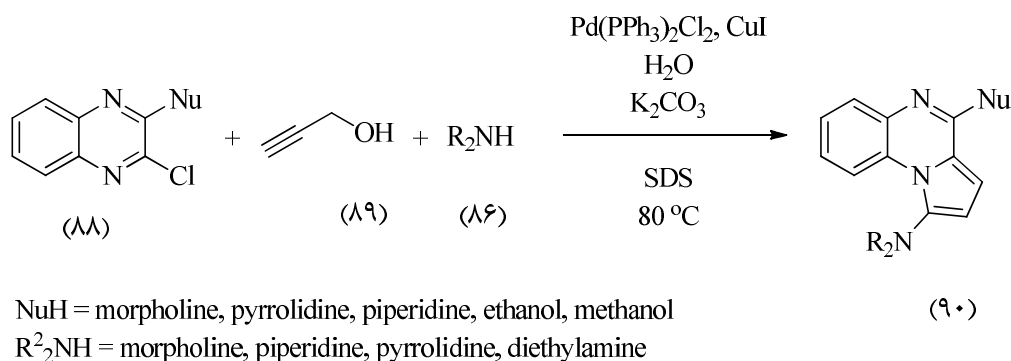


در سال ۲۰۱۷ مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲,۱]کینوکسالین (۸۷) از واکنش میان ترکیب (۸۵)، پروپارژیل برمید (۳۸) و آمین‌های نوع دوم (۸۶) در مجاورت کاتالیزگرهای پالادیم و مس (I) دید در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به صورت تک ظرفی توسط کیوانلو و تیم تحقیقاتی وی سنتز گردیده است (شکل ۱-۲۱) [۴۴].



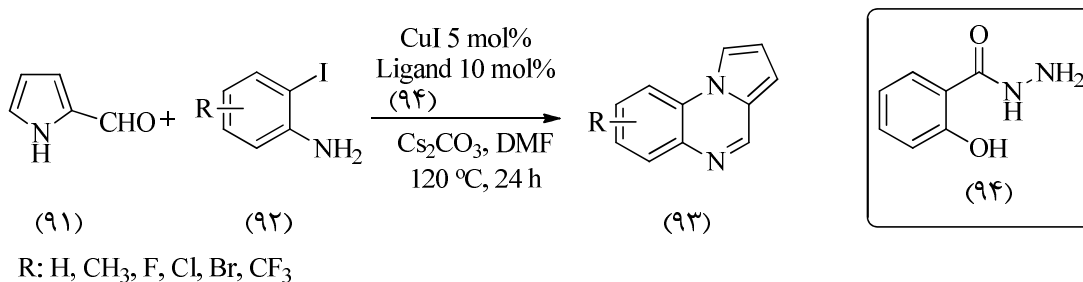
شکل ۱-۲۱: سنتز مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲,۱]کینوکسالین با استفاده از پروپارژیل برمید.

همچنین این گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۱۶ سنتز مشتقات جدید پیرولو [a-۲,۱]کینوکسالین (۹۰) را با استفاده از واکنش بین ترکیب (۸۸)، پروپارژیل الکل (۸۹) و آمین‌های نوع دوم (۸۶) در حضور کاتالیزگرهای پالادیم و مس (I) دید در حلال آب و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند (شکل ۱-۲۲) [۴۵].



شکل ۱-۲۲: سنتز مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲,۱]کینوکسالین با استفاده از پروپارژیل الکل.

در سال ۲۰۱۵، ترکیبات پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین (۹۳) با استفاده از پیرولو-۲-کربالدهید (۹۱) و مشتقات ۲-یدوآنیلین (۹۲) در حضور کاتالیزگر مس(I) دیدید و در مجاورت سزیم کربنات و لیگاند (۹۴) در حلال دی‌متیل فرماید به صورت تک ظرفی تهیه شده‌اند (شکل ۱-۲۳) [۴۶].



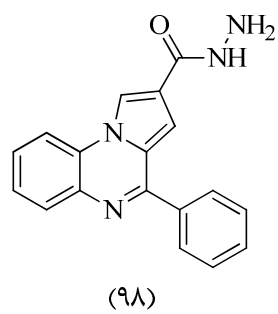
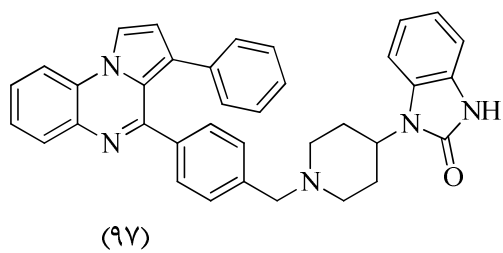
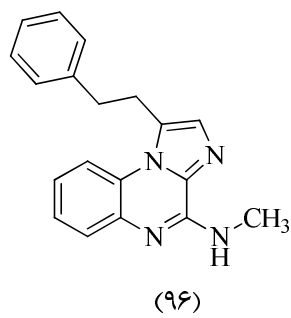
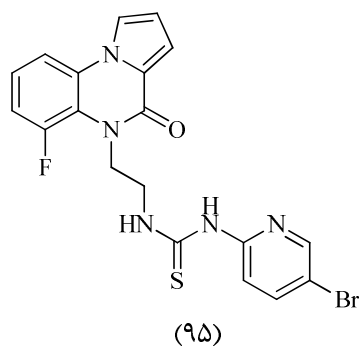
شکل ۱-۲۳: سنتز ترکیبات پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین در حضور کاتالیزگر مس(I) دیدید.

۹-۱- خواص زیست‌شناختی و دارویی پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین‌ها

از میان دسته‌های مختلف ترکیبات هتروسیکلی، کینوکسالین‌ها یکی از مهم‌ترین ترکیبات هتروسیکلی دارای اتم نیتروژن هستند که به دلیل دامنه گسترده فعالیت‌های زیست‌شناختی خود نظیر اثرات ضد مالاریا [۴۷]، ضد انگل [۴۸]، ضد سل [۴۹] و ضد سرطان [۵۰] به خوبی شناخته شده‌اند.

پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین‌ها (۸۵)، هتروسیکل‌های سه حلقه‌ای حاصل از جوش خوردن سیستم کینوکسالین با حلقه‌ی پیرول هستند که محدوده‌ی وسیعی از خواص مهم دارویی، زیست‌شناختی و فیزیولوژیکی را از خود نشان می‌دهند [۵۱].

جوش خوردن سیستم کینوکسالین با سایر سیستم‌های هتروسیکلی می‌تواند ترکیبات هتروسیکلی جدیدی که از لحاظ خواص زیست‌شناختی فعال‌ترند را ایجاد نماید. در این میان ساختار پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین (۸۵) در شیمی دارویی اهمیت زیادی دارد. مشتقات پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین می‌توانند به عنوان عوامل ضد ایدز (۹۵) [۵۲]، ضد تومور (۹۶) [۵۳]، ضد سرطان (۹۷) [۵۴]، ضد میکروبی (۹۸) [۵۵] عمل کنند.

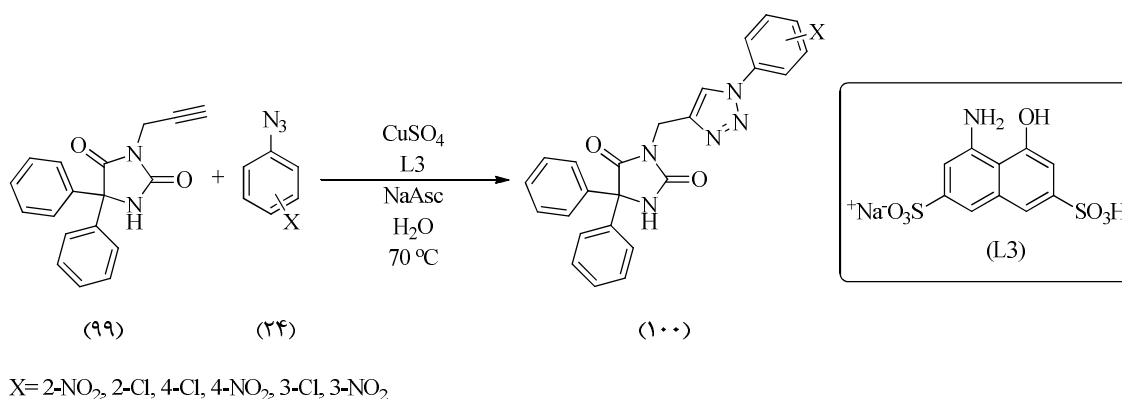


فصل دوم

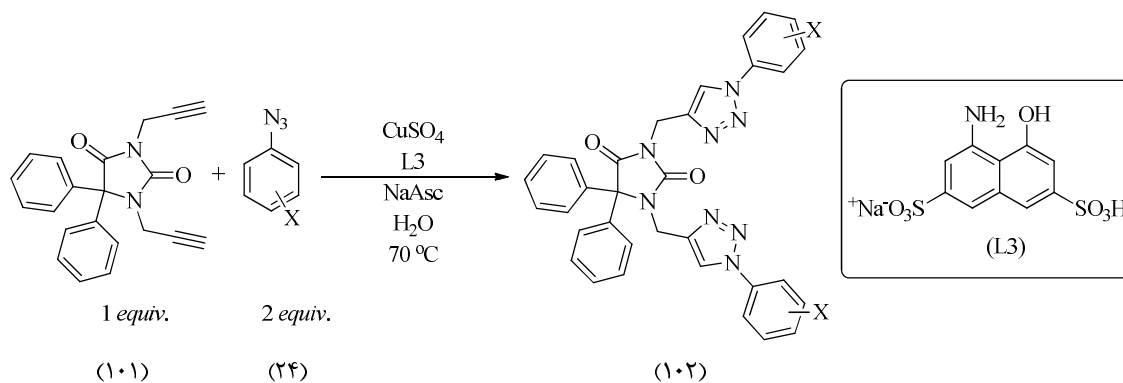
بحث و بررسی نتایج

۲- بحث و بررسی نتایج

در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ با استفاده از واکنش کلیک دو جزئی و سه جزئی سنتز گردید. ابتدا از واکنش دو جزئی ۵،۵-دی فنیل-۳-پروپ-۲-این-۱-ایل (ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۹۹) یا ۵،۵-دی فنیل-۳،۱-دی (پروپ-۲-این-۱-ایل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۱) با آزیدهای آروماتیک (۲۴) در حضور کاتالیزگر مس (II) سولفات و سدیم آسکوربات و لیگاند سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالن-۲-سولفونات (L3) در حلال آب، مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم هیدانتوئین (۱۰۰) و (۱۰۲) با بهره‌ی بالا سنتز گردید (شکل‌های ۱-۲ و ۲-۲).



شکل ۲-۱: سنتز ترکیبات ۳-((۱-آریل)-H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) (متیل)-۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰).



X= 2-Cl, 4-Cl, 4-NO₂, 3-NO₂

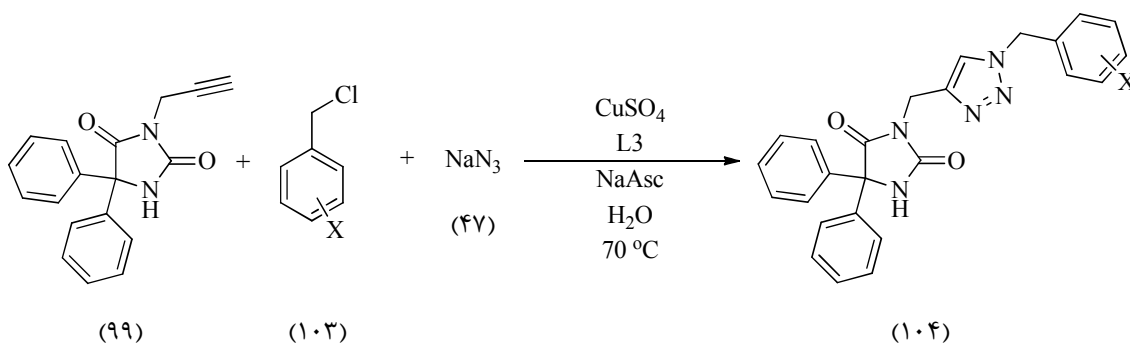
شکل ۲-۲: سنتز ترکیبات ۳،۱-بیس((۱-آریل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۲).

در ادامه، با استفاده از یک واکنش سه جزئی، مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به

سیستم هیدانتوئین از واکنش ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

(۹۹) با بنزیل کلریدها (۱۰۳) و سدیم آزید (۴۷) در شرایط مشابه سنتز گردید (شکل ۲-۳).



X= H, 2-Cl, 4-CH₃

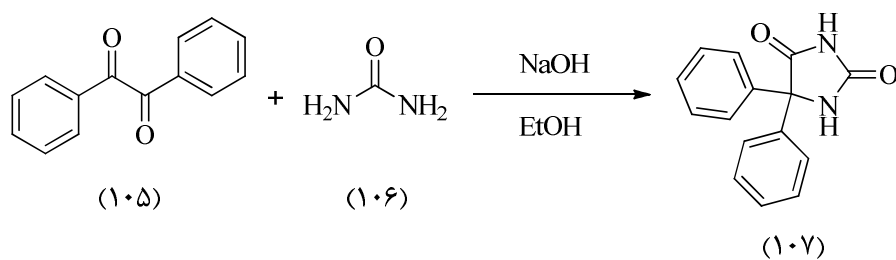
شکل ۳-۲: سنتز ترکیبات ۳-((۱-بنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل-۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-

۴،۲-دی اون (۱۰۴).

۲-۱- سنتز مواد اولیه

ابتدا از واکنش بنزیل (۱۰۵) با اوره (۱۰۶) در حضور سدیم هیدروکسید، ترکیب ۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۷) به دست آمد (شکل ۲-۴) [۵۶].



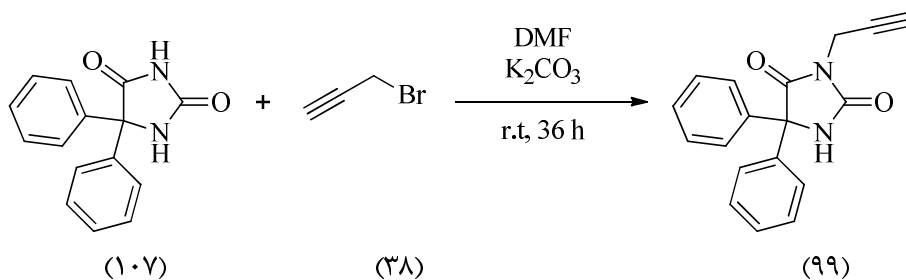
شکل ۲-۴: سنتز ترکیب ۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۷).

در ادامه از واکنش ۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۷) با پروپارژیل برمید (۳۸) در

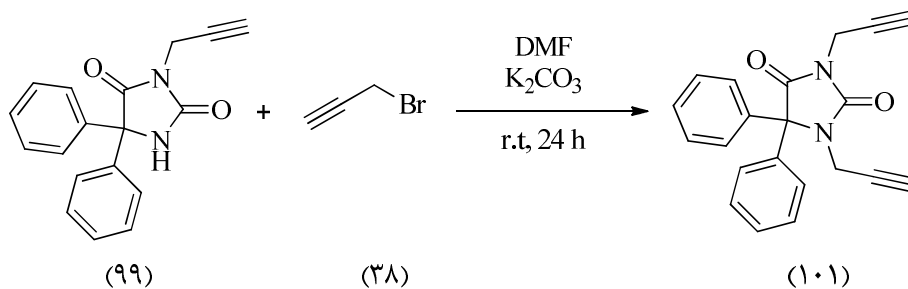
حضور پتاسیم کربنات در حلال دی متیل فرمامید، ترکیبات ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-یل)-

ایل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۹۹) و ۵،۵-دی فنیل-۳،۱-دی (پروپ-۲-این-۱-یل) ایمیدازولیدین-

۴،۲-دی اون (۱۰۱) سنتز گردید (شکل های ۲-۵ و ۲-۶) [۵۸،۵۷].



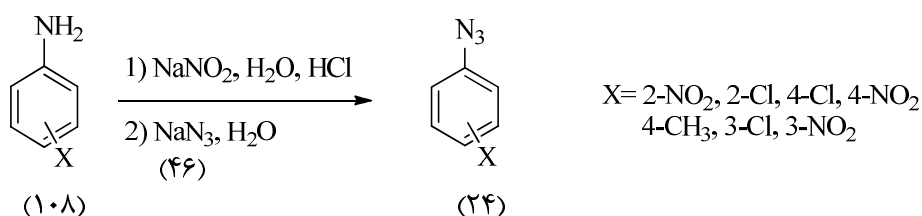
شکل ۲-۵: سنتز ترکیب ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-یل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۹۹).



شکل ۲-۶: سنتز ترکیب ۵،۵-دی فنیل-۳،۱-دی (پروپ-۲-این-۱-ایل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۱).

آزیدهای آروماتیک (۲۴) از دی آزودارشدن آمین‌های آروماتیک (۱۰۸) در حضور سدیم آزید

(۴۶) تهیه گردید (شکل ۲-۷) [۶۰، ۵۹].

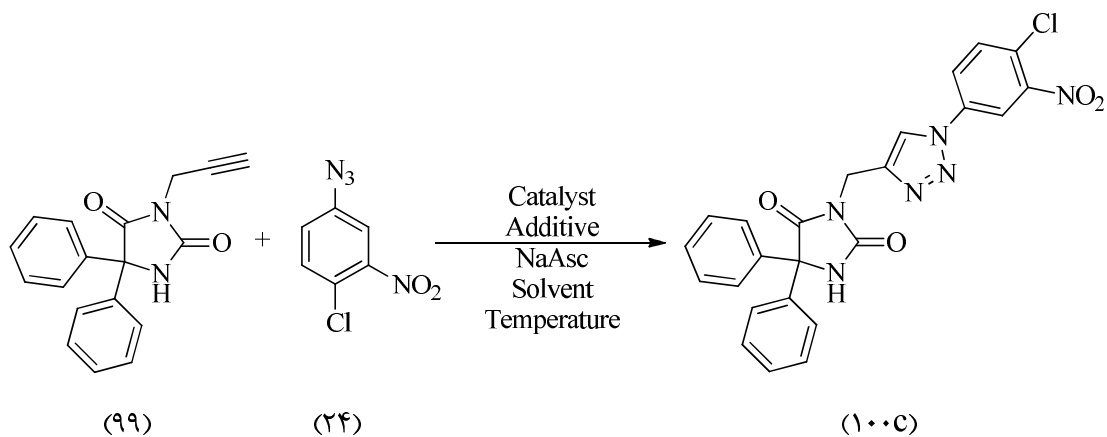


شکل ۲-۷: تهیه آزیدهای آروماتیک.

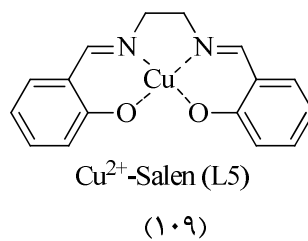
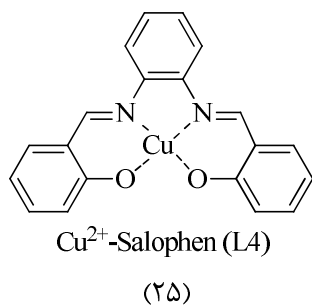
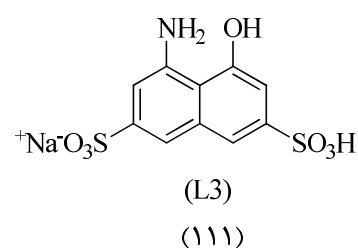
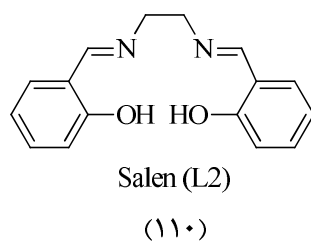
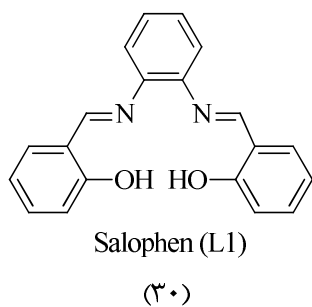
۲-۲- بهینه‌سازی شرایط واکنش

برای بهینه‌سازی، از واکنش ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل) ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۹۹) و ۴-آزیدو-۱-کلرو-۲-نیتروبنزن (۲۴) در حضور کاتالیزگر مس (II) سولفات و سدیم آسکوربات به عنوان واکنش مبنا در سنتز مشتقات ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین (۱۰۰) استفاده شد (شکل ۲-۸). در این واکنش اثرات حلال، لیگاند، دما، زمان، نوع و میزان کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۱) گزارش شده است. لازم به ذکر است که در همه موارد مقدار سدیم آسکوربات دو برابر نمک مس (II) استفاده شده است. همچنین به منظور کاهش مقدار کاتالیزگر مس از لیگاندهای سالن (۱۱۰)، سالوفن (۳۰)، سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفالتان-۲-سولفونات (۱۱۱)، کمپلکس‌های سالن-مس (۱۰۹) و سالوفن-مس (۲۵) استفاده

شده است (شکل ۲-۹).



شکل ۲-۸: واکنش مبنا در سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم هیدانتوئین.



شکل ۲-۹: لیگاندها و کمپلکس های مس استفاده شده در واکنش کلیک.

جدول ۱-۲: بهینه‌سازی شرایط واکنش در سنتز ۳-((۱-((۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-

ایل(متیل)-۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰°C).

ردیف	حلال	افزودنی (mol%)	کاتالیزگر (mol%)	زمان (min)	دما (°C)	بهره واکنش (%)
۱	CH ₂ Cl ₂	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۱۲۰	r.t	۵۰
۲	DMF	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۱۲۰	r.t	۵۰
۳	CH ₃ CN	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۱۲۰	r.t	۶۰
۴	CH ₃ CN	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۹۰	۶۰	۶۵
۵	MeOH	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۹۰	r.t	۷۰
۶	MeOH	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۷۰	۴۰	۸۰
۷	EtOH	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۷۰	r.t	۷۵
۸	EtOH	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۵۵	۵۰	۸۰
۹	EtOH	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۵۰	۷۰	۸۰
۱۰	H ₂ O	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۹۰	r.t	۶۰
۱۱	H ₂ O	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۷۰	۵۰	۷۰
۱۲	H ₂ O	-	Cu(OAc) ₂ (10)	۶۰	۷۰	۷۵
۱۳	H ₂ O	-	CuSO ₄ (10)	۵۵	۷۰	۹۰
۱۴	H ₂ O	-	CuI (10)	۷۵	۷۰	۸۰
۱۵	H ₂ O	-	CuCl ₂ (10)	۷۵	۷۰	۸۰

ادامه جدول ۱-۲: بهینه‌سازی شرایط واکنش در سنتز ۳-((۱-۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H۱-۲،۱-تری‌آزول-۴-

ایل(متیل)-۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰°C).

ردیف	حلال	افزودنی (mol%)	کاتالیزگر (mol%)	زمان (min)	دما (°C)	بهره واکنش (%)
۱۶	H ₂ O	-	CuSO ₄ (5)	۶۰	۷۰	۸۵
۱۷	H ₂ O	-	CuSO ₄ (2)	۶۰	۷۰	۸۰
۱۸	H ₂ O	-	CuSO ₄ (1)	۷۰	۷۰	۷۰
۱۹	H ₂ O	L3 (5)	CuSO ₄ (5)	۲۰	۷۰	۹۵
۲۰	H ₂ O	L3 (2)	CuSO ₄ (2)	۲۰	۷۰	۹۵
۲۱	H ₂ O	L3 (1)	CuSO ₄ (1)	۴۰	۷۰	۸۰
۲۲	H ₂ O	L2 (5)	CuSO ₄ (5)	۴۰	۷۰	۷۵
۲۳	H ₂ O	L2 (2)	CuSO ₄ (2)	۵۰	۷۰	۷۰
۲۴	H ₂ O	L1 (5)	CuSO ₄ (5)	۶۰	۷۰	۸۵
۲۵	H ₂ O	L1 (2)	CuSO ₄ (2)	۶۰	۷۰	۸۰
۲۶	H ₂ O	L5 (5)	-	۵۵	۷۰	۸۵
۲۷	H ₂ O	L5 (2)	-	۵۰	۷۰	۸۵
۲۸	H ₂ O	L4 (5)	-	۳۰	۷۰	۹۰
۲۹	H ₂ O	L4 (2)	-	۳۵	۷۰	۹۰
۳۰	H ₂ O	L4 (1)	-	۶۰	۷۰	۸۰

شرایط واکنش: ترکیب (۹۹) یک میلی مول، ترکیب (۲۴) یک میلی مول، نمک مس، افزودنی و سدیم آسکوربات (مقدار دو برابر نمک مس) در ۵ میلی لیتر حلال.

در جدول (۱-۲) بهینه کردن نوع کاتالیزگر، دما، حلال و افزایش در واکنش مبنا مورد بررسی قرار گرفت که ابتدا واکنش در حلال های مختلف، بدون افزایش، مقدار (۱۰ mol%) کاتالیزگر مس (II) استات در دماهای مختلف بررسی شد. طبق جدول در بین حلال ها، حلال های قطبی پروتیک بهره های بهتری را نشان می دهند (ردیف های ۳۰-۵). در بین حلال های قطبی پروتیک، آب به دلیل ایمن بودن و سازگاری با محیط زیست بهترین حلال به شمار می رود.

اثر تغییر دما نیز مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۱-۲) مشاهده می شود، در دمای اتاق زمان واکنش طولانی تر و بهره ی واکنش پایین تر است. نتایج نشان می دهد در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد بالاترین بهره به دست می آید (ردیف های ۹ و ۳۰-۱۲).

واکنش در حضور چهار کاتالیزگر، مس (II) استات، مس (II) سولفات، مس (II) کلراید و مس (I) یدید مورد بررسی قرار گرفت که کاتالیزگر مس (II) سولفات بهره ی بالاتری را نشان می دهد (ردیف های ۱۳ و ۳۰-۱۶).

استفاده از لیگاندهای سالن (۱۱۰)، سالوفن (۳۰)، سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالین-۲-سولفونات (۱۱۱)، مورد بررسی قرار گرفت که بازده های متفاوتی از هر کدام به دست آمد (ردیف های ۲۵-۱۹). همچنین کمپلکس های سالن-مس (۱۰۹) و سالوفن-مس (۲۵) نیز مورد استفاده قرار گرفت (ردیف های ۳۰-۲۶). بیشترین بازده در صورت استفاده از لیگاند سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالین-۲-سولفونات (۱۱۱) حاصل شد (ردیف ۲۰).

با توجه به نتایج به دست آمده که در جدول (۱-۲) نشان داده شده است، شرایط حلال آب، کاتالیزگر مس (II) سولفات (۲ mol%) در حضور سدیم آسکوربات (۴ mol%)، لیگاند سدیم ۴-آمینو-

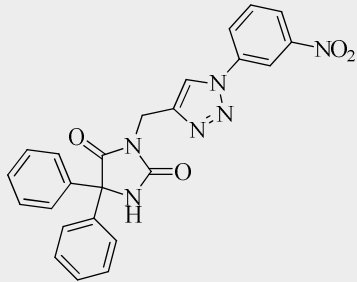
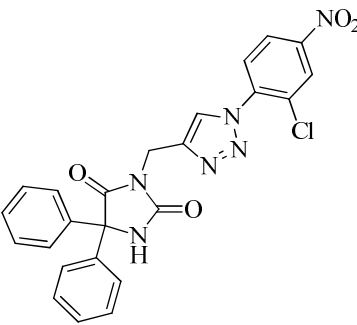
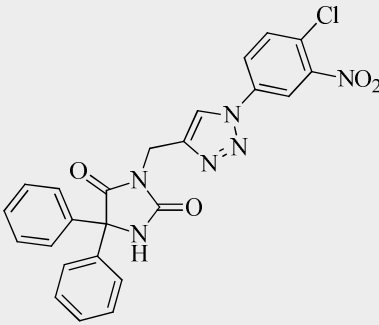
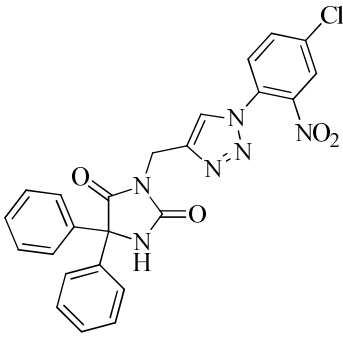
۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالن-۲-سولفونات (۲ mol%) (۱۱۱) در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به ازای یک میلی مول ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۹۹) و یک میلی مول ۴-آزیدو-۱-کلرو-۲-نیتروبنزن (۲۴) به عنوان شرایط بهینه ی واکنش در نظر گرفته شد (جدول ۱-۲ ردیف ۲۰). در ادامه با استفاده از شرایط بهینه، مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم هیدانتوئین سنتز گردید.

۳-۲- سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم

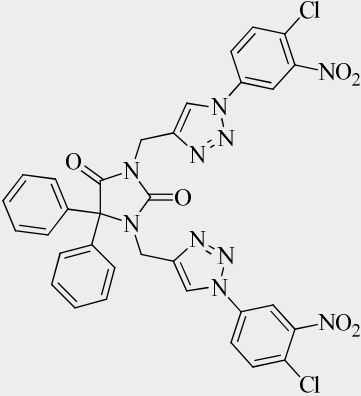
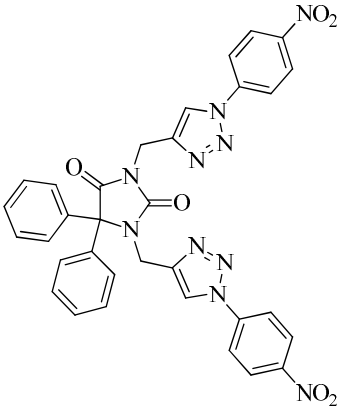
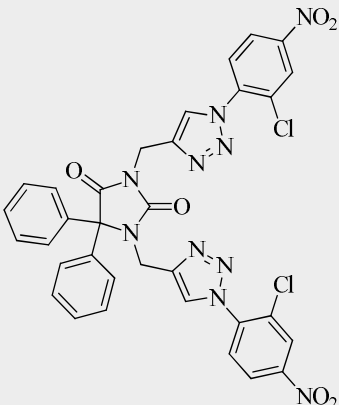
هیدانتوئین

از واکنش ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۹۹) یا ۵،۵-دی فنیل-۳،۱-دی (پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۱) با آزیدهای مختلف (۲۴) به صورت دو جزئی و همچنین واکنش ۵،۵-دی فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۹۹) با بنزیل کلریدها (۱۰۳) و سدیم آزید (۴۶) به صورت سه جزئی در شرایط بهینه، مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم هیدانتوئین سنتز گردید؛ نتایج آن در جدول (۲-۲) گزارش شده است.

جدول ۲-۲: سنتز مشتقات ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین در شرایط بهینه.

ردیف	ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۱	(۱۰۰a)		۲۵	۸۵	۲۴۸-۲۵۰
۲	(۱۰۰b)		۳۰	۸۸	۲۳۵-۲۳۸
۳	(۱۰۰c)		۲۰	۹۵	۲۲۰-۲۲۱
۴	(۱۰۰d)		۲۵	۹۰	۲۲۴-۲۲۷

ادامه جدول ۲-۲: سنتز مشتقات ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین در شرایط بهینه.

ردیف	ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۵	(۱۰۲a)		۳۵	۸۲	۱۷۰-۱۷۳
۶	(۱۰۲b)		۳۰	۷۹	۲۵۸-۲۵۹
۷	(۱۰۲c)		۳۵	۸۳	۲۰۲-۲۰۵

ادامه جدول ۲-۲: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین در شرایط بهینه.

ردیف	ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۸	(۱۰۴a)		۲۱۰	۹۰	۲۰۷
۹	(۱۰۴b)		۲۱۰	۸۷	۱۶۰-۱۶۳
۱۰	(۱۰۴c)		۲۱۰	۸۸	۱۶۹-۱۷۱

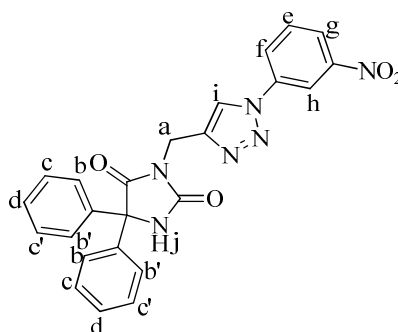
همان طور که در جدول (۲-۲) مشاهده می شود، بهره های واکنش بین ۷۹ تا ۹۵ درصد می باشد. واکنش با آزیدهای دارای گروه الکترون کشنده و همچنین گروه الکترون دهنده به خوبی انجام می شود. بررسی زمان واکنش نشان می دهد که زمان واکنش برای تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم هیدانتوئین که از طریق واکنش سه جزئی تهیه شده اند بیشتر از زمان واکنش های دو جزئی است.

۲-۴- شواهد طیفی مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به

سیستم هیدانتوئین

۲-۴-۱- ترکیب ۳-((۱-۳-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-

۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۰a)



(۱۰۰a)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۱) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۸۶ ppm ظاهر شده است. پروتون های دو حلقه ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه ی ۷/۴۵-۷/۳۵ ppm دیده می شود. پروتون های حلقه ی آروماتیک متصل به حلقه ی تری آزول به صورت چهار دسته پیک مشاهده می شوند. پروتون موقعیت e، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۸/۲ Hz در ۷/۸۹ ppm و پروتون موقعیت

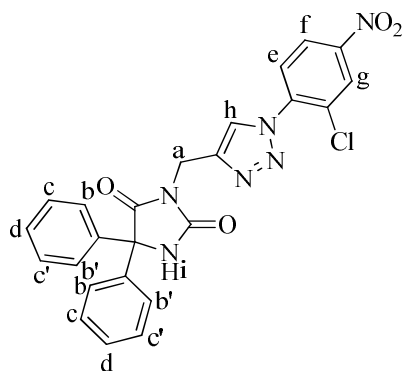
f، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت‌های جفت‌شدن $8/1 \text{ Hz}$ و $1/5 \text{ Hz}$ در $8/32 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون موقعیت g، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت‌های جفت‌شدن $8/1 \text{ Hz}$ و $1/2 \text{ Hz}$ در $8/40 \text{ ppm}$ و پروتون موقعیت h، به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی $8/73-8/74 \text{ ppm}$ دیده می‌شوند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (i)، به صورت یک پیک یکتایی در $9/03 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون NH (j)، در $9/77 \text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در $33/9$ و $69/8 \text{ ppm}$ ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $115/3$ ، $122/5$ ، $123/6$ ، $126/6$ ، $127/3$ ، $128/7$ ، $129/0$ ، $132/0$ ، $137/5$ ، $140/0$ ، $144/0$ و $149/0 \text{ ppm}$ و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در $155/3$ و $173/3 \text{ ppm}$ قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3296 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1712 و 1772 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1446 و 1595 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1344 و 1532 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۲- ترکیب ۳-((۱-((۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-

ایل(متیل)-۵,۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴,۲-دی اون (۱۰۰b)



(۱۰۰b)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۴) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۸۷ ppm ظاهر شده است. پروتون های دو حلقه ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه ی ۷/۳۵-۷/۴۵ ppm دیده می شود. پروتون های حلقه ی آروماتیک متصل به حلقه ی تری آزول به صورت سه دسته پیک مشاهده می شوند. پروتون موقعیت c، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹ Hz در ۸/۰۳ ppm و پروتون موقعیت f، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz و ۲/۲ Hz در ۸/۴۰ ppm دیده می شوند. پروتون های موقعیت g و CH حلقه ی تری آزول (h)، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یکتایی در ۸/۶۳ ppm ظاهر شده اند. پروتون NH (i)، در ۹/۷۷ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می شود.

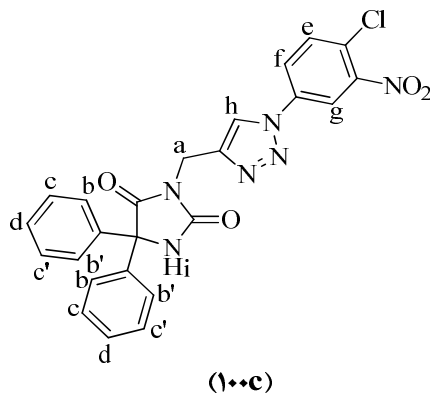
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۵) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک های مربوط به کربن های آلیفاتیک در ۳۳/۹ و ۶۹/۸ ppm ظاهر شده است. پیک های مربوط به کربن های آروماتیک در ۱۲۴/۰، ۱۲۵/۹، ۱۲۶/۳، ۱۲۷/۲، ۱۲۸/۷، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۶،

۱۲۹/۷، ۱۳۹/۵، ۱۴۰/۰، ۱۴۲/۹ و ۱۴۸/۷ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۲ و ۱۷۳/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3298 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1712 cm^{-1} و 1775 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1447 cm^{-1} و 1599 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1350 cm^{-1} و 1530 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۳- ترکیب ۳-((۱-(۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-یل

۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۰c)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۸۴ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های دو حلقه‌ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه‌ی ۷/۴۵-۷/۳۵ ppm دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک متصل به حلقه‌ی تری‌آزول به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت e، با سطح

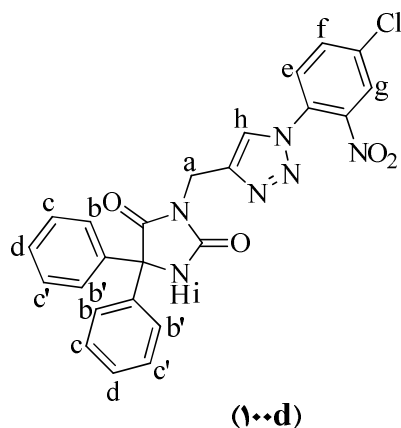
زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $8/7 \text{ Hz}$ در $8/03 \text{ ppm}$ و پروتون موقعیت f، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن 9 Hz و $2/5 \text{ Hz}$ در $8/30 \text{ ppm}$ دیده می‌شوند. پروتون موقعیت g، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $2/4 \text{ Hz}$ در $8/72 \text{ ppm}$ ظاهر شده است. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (h)، به صورت یک پیک یکتایی در $8/96 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون NH (i)، در $9/76 \text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در $33/9$ و $69/8 \text{ ppm}$ ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $117/6$ ، $122/5$ ، $125/0$ ، $125/2$ ، $127/2$ ، $128/7$ ، $129/0$ ، $133/6$ ، $136/1$ ، $140/0$ و $144/0$ و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در $155/3$ و $173/3 \text{ ppm}$ قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3300 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1712 و 1772 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1445 و 1600 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1345 و 1533 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۴-۴-۲- ترکیب ۳-((۱-(۴-کلرو-۲-نیتروفنیل)-۱H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-یل

ایل(متیل)-۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۰d)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۸) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۸۴ ppm ظاهر شده است. پروتون های دو حلقه ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه ی ۷/۴۵-۷/۳۴ ppm دیده می شوند. پروتون های حلقه ی آروماتیک متصل به حلقه ی تری آزول به صورت سه دسته پیک مشاهده می شوند. پروتون موقعیت e، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ۸/۰۱ ppm و پروتون موقعیت f، به صورت دوتایی-دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون و ثابت جفت شدن ۹ Hz و ۲/۵ Hz در ۸/۲۹ ppm دیده می شوند. پروتون موقعیت g، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۲/۴ Hz در ۸/۷۱ ppm ظاهر شده اند. پروتون CH حلقه ی تری آزول (h)، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۹۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون NH (i)، در ۹/۷۷ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می شود.

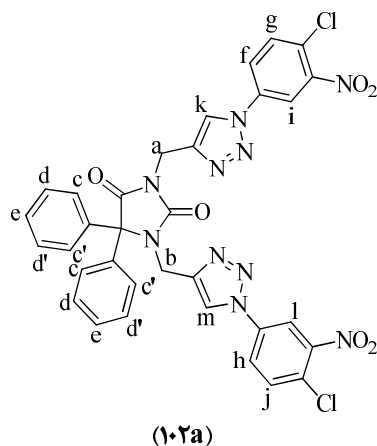
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۹) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک های مربوط به کربن های آلیفاتیک در ۳۳/۹ و ۶۹/۸ ppm ظاهر شده است.

پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۷/۶، ۱۲۲/۵، ۱۲۵/۰، ۱۲۵/۲، ۱۲۷/۲، ۱۲۸/۷، ۱۲۹/۰، ۱۳۳/۶، ۱۳۶/۱، ۱۴۰/۰، ۱۴۴/۰ و ۱۴۸/۵ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ۱۷۳/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3298 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1712 cm^{-1} و 1772 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1446 cm^{-1} و 1598 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1344 cm^{-1} و 1532 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۵- ترکیب ۳،۱-بیس((۱)-(۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H)-۳،۲،۱-تری‌آزول-

۴-ایل(متیل)-۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۲a)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۰) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۷۴ ppm و پروتون‌های گروه متیلن (b)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۹۷ ppm ظاهر

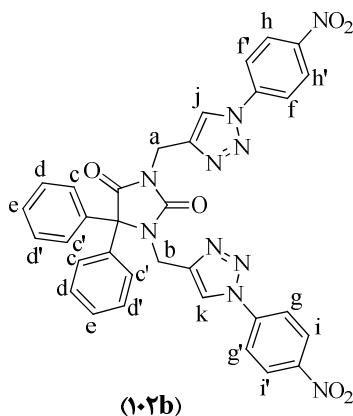
شده است. پروتون‌های دو حلقه‌ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه‌ی ۷/۳۴-۷/۳۶ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک متصل به حلقه‌های تری‌آزول به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت f، g، h و i، با سطح زیر پیک چهار پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۹۸-۸/۰۶ ppm و پروتون موقعیت j، با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی در ۸/۲۸ ppm دیده می‌شوند. پروتون موقعیت l، با ثابت جفت شدن ۱/۸ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی در ۸/۶۹ ppm ظاهر شده است. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (k)، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۴۳ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (m)، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۹۷ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شوند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۱) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک ۳۴/۶، ۳۶/۸ و ۷۵/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۷/۲، ۱۱۷/۵، ۱۲۲/۱، ۱۲۲/۴، ۱۲۴/۹، ۱۲۵/۰، ۱۲۵/۱، ۱۲۵/۲، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۲، ۱۳۳/۶، ۱۳۳/۷، ۱۳۵/۹، ۱۳۶/۱، ۱۳۶/۶، ۱۴۳/۸، ۱۴۸/۴ و ۱۴۸/۵ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ۱۷۳/۰ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۴ پیک وجود دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۲) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در ۱۷۱۲ و ۱۷۶۹ cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در ۱۴۴۹ و ۱۶۰۰ cm^{-1} دیده می‌شوند. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در ۱۳۵۰ و ۱۵۳۶ cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۶- ترکیب ۳،۱-بیس((۱-۴- نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-

ایل(متیل)-۵،۵-دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۲b)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۳) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۷۶ ppm و پروتون‌های گروه متیلن (b)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۹۹ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های دو حلقه‌ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه‌ی ۷/۳۷-۷/۳۵ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک متصل به حلقه‌های تری‌آزول به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت f و f'، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۷ Hz در ۷/۹۶ ppm، پروتون‌های موقعیت g و g'، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۷ Hz در ۸/۲۳ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت h، h' و i، i' با سطح زیر پیک چهار پروتون به صورت چندتایی در ناحیه ۸/۴۸-۸/۴۳ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (j)، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۰۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون مربوط به CH حلقه‌ی تری‌آزول (k)، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۰۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شوند.

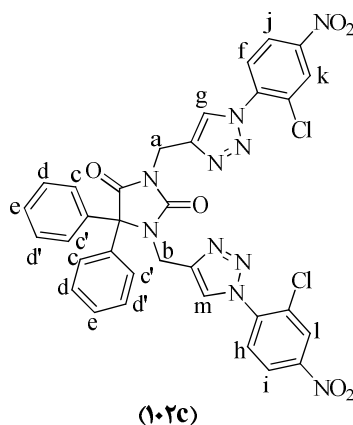
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۴) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره

گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک ۳۴/۶، ۳۶/۸ و ۷۴/۹ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۸، ۱۲۱/۱، ۱۲۲/۰، ۱۲۲/۴، ۱۲۶/۰، ۱۲۶/۱، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۳، ۱۳۶/۷، ۱۴۰/۹، ۱۴۱/۱، ۱۴۴/۰، ۱۴۷/۱ و ۱۴۷/۲ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ۱۷۳/۰ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۰ پیک وجود دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در ۱۷۱۸ و ۱۷۶۹ cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در ۱۴۴۰ و ۱۵۹۶ cm^{-1} دیده می‌شوند. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در ۱۳۴۰ و ۱۵۲۰ cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۷- ترکیب ۳،۱-بیس((۱)-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۳،۲،۱-H۱)-تری‌آزول-

۴-۱-ایل(متیل)-۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۲c)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۶) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۷۸ ppm و پروتون‌های گروه متیلن (b)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۹۸ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های دو حلقه‌ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین به صورت چندتایی با سطح زیر

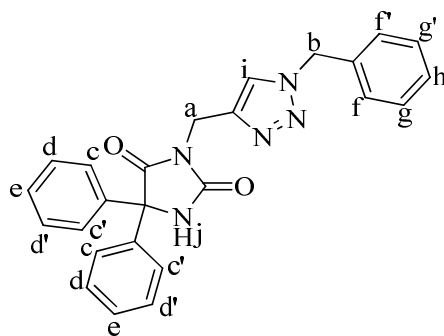
پیک ده پروتون در ناحیهی ppm ۷/۳۳-۷/۴۰ دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک متصل به حلقه‌های تری‌آزول به صورت پنج دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت f، با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت‌شدن ۹ Hz به صورت دوتایی در ppm ۷/۷۵ و پروتون موقعیت h، با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت‌شدن ۸/۷ Hz به صورت دوتایی در ppm ۸/۰۳ دیده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت i و j، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیهی ppm ۸/۳۷-۸/۴۳ و پروتون موقعیت k، با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت‌شدن ۲/۴ Hz به صورت دوتایی ppm ۸/۵۸ ظاهر شده‌اند. پروتون موقعیت l، با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت‌شدن ۲/۴ Hz به صورت دوتایی در ppm ۸/۶۲ ظاهر شده است. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (g)، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ppm ۷/۸۰ و پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (m)، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ppm ۸/۶۴ قابل مشاهده هستند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۷) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک ۳۴/۶، ۳۶/۸ و ppm ۷۵/۰ ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۰، ۱۲۴/۱، ۱۲۵/۲، ۱۲۵/۶، ۱۲۶/۳، ۱۲۶/۴، ۱۲۸/۹، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۲، ۱۲۹/۳، ۱۲۹/۶، ۱۲۹/۷، ۱۳۶/۷، ۱۳۹/۳، ۱۳۹/۵، ۱۴۲/۸، ۱۴۳/۹، ۱۴۸/۶ و ppm ۱۴۸/۷ و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ppm ۱۷۳/۱ قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۵ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در ۱۷۱۵ و 1770 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در ۱۴۴۳ و 1600 cm^{-1} دیده می‌شوند. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در ۱۳۴۰ و 1533 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۸- ترکیب ۳-((۱-بنزیل-H۱-۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون (۱۰۴a)



(۱۰۴a)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۱۸) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۷۲ ppm و پروتون های گروه متیلن (b)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۵۹ ppm ظاهر شده است. پروتون های دو حلقه ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین و پروتون های حلقه ی فنیل آزید به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پانزده پروتون در ناحیه ی ۷/۲۸-۷/۴۴ ppm دیده می شوند. پروتون CH حلقه ی تری آزول (i)، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۰۸ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون NH (j)، در ۹/۷۱ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می شود.

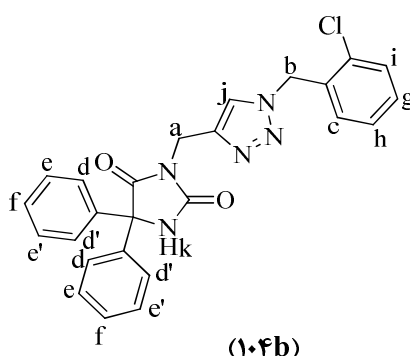
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۱۹) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک های مربوط به کربن های آلیفاتیک در ۵۳/۲، ۳۴/۰ و ۶۹/۷ ppm ظاهر شده است. پیک های مربوط به کربن های آروماتیک در ۱۲۳/۸، ۱۲۷/۲، ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۶، ۱۲۸/۷، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۲، ۱۳۶/۵، ۱۴۰/۰ و ۱۴۲/۷ ppm و پیک های مربوط به کربن های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ۱۷۳/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۵ پیک وجود دارد که با تعداد کربن ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به

پیوند (N-H) در 3310 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1712 cm^{-1} و 1771 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1445 cm^{-1} و 1596 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۹- ترکیب ۳-((۱-((۲-کلروبنزیل)-H)-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-یل)متیل)-

۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۴b)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۰) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $4/74\text{ ppm}$ و پروتون‌های گروه متیلن (b)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5/71\text{ ppm}$ ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک متصل به حلقه‌ی تری‌آزول به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت c، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن $7/2\text{ Hz}$ و $1/6\text{ Hz}$ در $7/19\text{ ppm}$ دیده می‌شوند. پروتون‌های دو حلقه‌ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت‌های g و h، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دوازده پروتون در ناحیه‌ی $7/34-7/44\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون موقعیت i، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن $7/8\text{ Hz}$ و $1/2\text{ Hz}$ در $7/53\text{ ppm}$ ظاهر شده است. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (j)، به صورت یک پیک یکتایی در $8/04\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون NH (k)، در $9/72\text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون

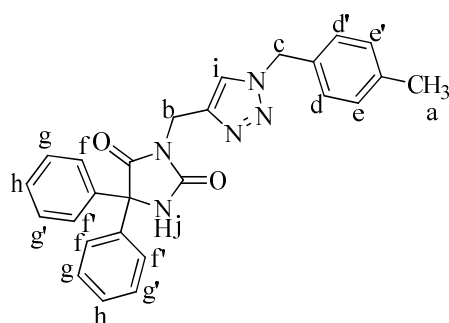
مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۱) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۳۴/۰، ۵۱/۱ و ۶۹/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۲، ۱۲۷/۲، ۱۲۸/۲، ۱۲۸/۷، ۱۲۹/۰، ۱۳۰/۱، ۱۳۰/۷، ۱۳۰/۹، ۱۳۳/۱، ۱۳۳/۷، ۱۴۰/۰ و ۱۴۲/۵ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ۱۷۳/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۷ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۲) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3312 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1702 و 1766 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1446 و 1600 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۱۰- ترکیب ۳-((۱-متیل‌بنزیل)-(H)-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-یل)‌متیل)-

۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۴c)



(۱۰۴c)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۳) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل (a)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۲/۳۰ ppm

دیده می‌شوند. پروتون‌های گروه متیلن (b)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۷۰ ppm و پروتون‌های گروه متیلن (c)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۵۲ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک متصل به حلقه‌ی تری‌آزول موقعیت e, d', d و e'، با سطح زیر پیک چهار پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۱۶-۷/۲۲ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون‌های دو حلقه‌ی فنیل متصل به سیستم هیدانتوئین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ده پروتون در ناحیه‌ی ۷/۳۳-۷/۴۳ ppm دیده می‌شوند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول (i)، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۰۲ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون NH (j)، در ۹/۷۰ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۴) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک ۲۱/۲، ۳۴/۰، ۵۳/۰ و ۶۹/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۳/۶، ۱۲۷/۲، ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۷، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۷، ۱۳۳/۵، ۱۳۷/۹، ۱۴۰/۰ و ۱۴۲/۶ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۵۵/۳ و ۱۷۳/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

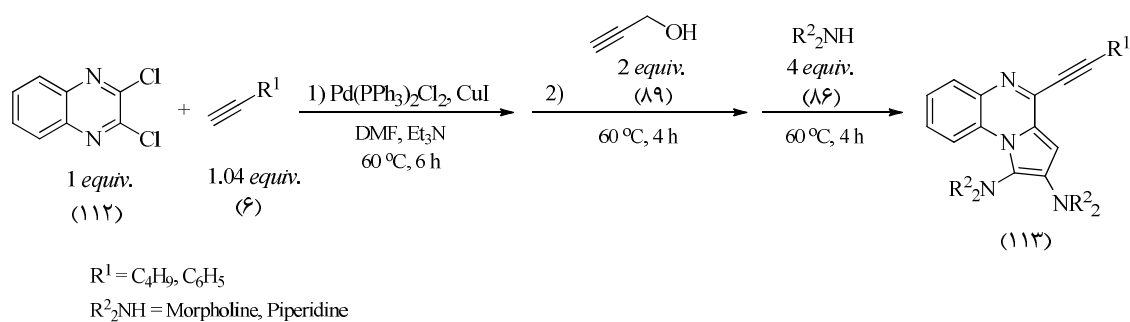
در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3312 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1712 cm^{-1} و 1769 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1446 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۵- سنتز پیرولو[۲،۱-a]کینوکسالین‌ها

ترکیبات هتروسیکل از بزرگترین و متنوع‌ترین خانواده ترکیبات آلی هستند. کینوکسالین‌ها از مهمترین ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن‌دار هستند که به علت داشتن خواص زیست‌شناختی فراوان،

کاربردهای وسیعی در صنایع داروسازی دارند. همچنین پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالیین‌ها کاربردهای فراوانی به عنوان داروهای بازدارنده‌ی پیشرفت تومورهای سرطانی، ضد ایدز و ضد باکتریایی دارا هستند. بنابراین با توجه به اهمیت این ترکیبات، در این پژوهش مشتقات جدیدی از پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالیین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱، ۲ و ۴ سنتز شد.

در این تحقیق از واکنش تک ظرفی ۳,۲-دی‌کلروکینوکسالیین (۱۱۲)، آلکین انتهایی (۶)، پروپارژیل‌الکل (۸۹) و آمین نوع دوم (۸۶)، در سه مرحله در مجاورت کاتالیزگر بیس‌تری‌فنیل‌فسفین‌پالادیم (II) کلرید و کمک کاتالیزگر مس (I) یدید، مشتقات جدید ۴,۲,۱-سه استخلافی پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالیین (۱۱۳) سنتز شد (شکل ۲-۱۰).



شکل ۲-۱۰: سنتز مشتقات جدید پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالیین ۴,۲,۱-سه استخلافی (۱۱۳).

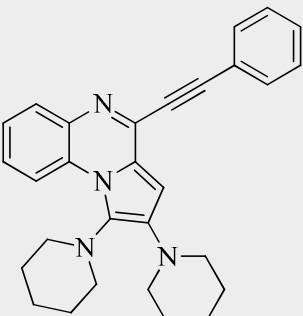
بررسی شرایط واکنش نشان می‌دهد که مقدار آلکین انتهایی برای جایگزینی انتخابی یکی از اتم‌های کلر، نباید بیش از ۱/۰۴ اکی‌والان باشد. حلال و باز مناسب به ترتیب، دی‌متیل‌فرمامید و تری‌اتیل‌آمین است. مقدار پروپارژیل‌الکل ۲ اکی‌والان و مقدار آمین نوع دوم ۴ اکی‌والان در مراحل بعدی استفاده شد. بعد از هر مرحله مخلوط واکنش به وسیله‌ی TLC بررسی شده و پس از اطمینان از مصرف شدن مواد اولیه، واکنش‌گر بعدی اضافه شد.

۲-۶- سنتز مشتقات جدیدی از پیرولو[۱،۲-*a*]کینوکسالیین‌های

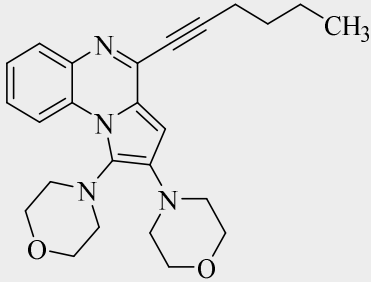
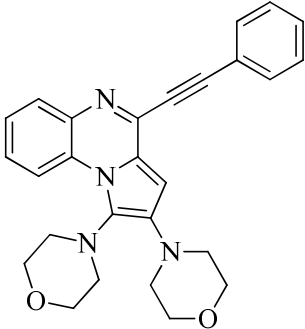
استخلاف شده در موقعیت‌های ۱، ۲ و ۴

ابتدا ۳،۲-دی‌کلروکینوکسالیین (۱۱۲) با فنیل‌استیلن (۴۵) یا ۱-هگزین (۶) به طور گزینشی برای جایگزینی یک اتم کلر در حضور کاتالیزگر بیس تری‌فنیل‌فسفین پالادیم (II) کلرید و کمک‌کاتالیزگر مس (I) یدید واکنش داده شد. پس از اطمینان از کامل شدن واکنش، پروپارژیل‌الکل (۸۹) و به دنبال آن آمین نوع دوم (۸۶) به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از تشکیل پیرولو[۱،۲-*a*]کینوکسالیین‌ها، محصول مورد نظر به وسیله‌ی ستون کروماتوگرافی خالص‌سازی شد. دمای ذوب، بهره‌ی واکنش و ساختار مشتقات جدید پیرولو[۱،۲-*a*]کینوکسالیین ۴،۲،۱-سه استخلافی (۱۱۳) سنتز شده در جدول (۲-۳) نشان داده شده است.

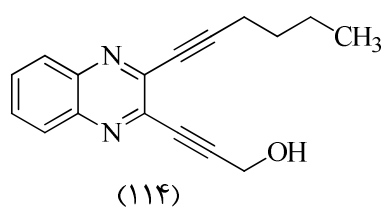
جدول ۲-۳: سنتز مشتقات جدید پیرولو[۱،۲-*a*]کینوکسالیین ۴،۲،۱-سه استخلافی.

ردیف	ترکیب	ساختار	زمان (h)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۱	(۱۱۳a)		۱۴	۷۰	۱۹۴-۱۹۵

ادامه جدول ۳-۲: سنتز مشتقات جدید پیرولو[۱،۲-a]کینوکسالین ۴،۲،۱-سه استخلافی.

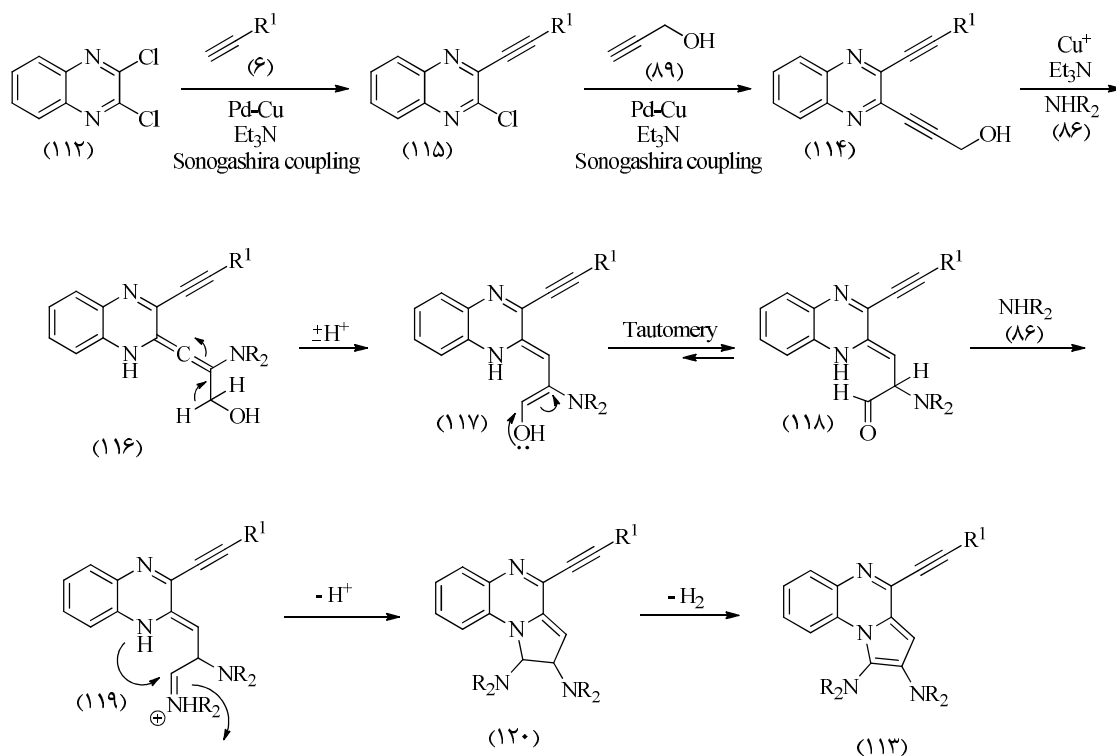
ردیف	ترکیب	ساختار	زمان (h)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۲	(۱۱۳b)		۱۴	۴۵	۲۱۰-۲۱۵
۳	(۱۱۳c)		۱۴	۵۰	۱۹۵-۲۰۰

برای تایید مکانیسم واکنش، واسطه‌ی ۳-(۳-هگز-۱-این-۱-ایل)کینوکسالین-۲-ایل)پروپ-۲-این-۱-ال (۱۱۴) پس از متوقف کردن واکنش در مرحله‌ی دوم با استفاده از کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل) به صورت خالص تهیه شده و ساختار آن به وسیله‌ی طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ مورد تایید قرار گرفت.



۷-۲- مکانیسم واکنش

برای واکنش تک‌ظرفی و چند مرحله‌ای سنتز پیرولو[۱-۲،a-کینوکسالیین ۴،۲،۱-سه استخلافی (۱۱۳) مکانیسم زیر پیشنهاد می‌گردد. این مکانیسم با جداسازی واسطه‌ی ۳-۳- (هگز-۱-این-۱- ایل) کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ال (۱۱۴) تایید می‌گردد. در این مکانیسم دو واکنش سونوگاشیرای متوالی انجام می‌گیرد و دو واسطه‌ی آلکین درونی (۱۱۵) و (۱۱۴) تشکیل می‌گردد. در ادامه با حمله‌ی هسته دوستی آمین به پیوند سه‌گانه، آلکین به آلن (۱۱۶) تبدیل می‌گردد. آلن در مجاورت باز و انجام تاتومری به (۱۱۸) و سپس به یون ایمینیوم (۱۱۹) تبدیل می‌شود. سرانجام حلقه‌زایی درون مولکولی، منجر به تشکیل حلقه‌ی دی‌هیدروپیرول (۱۲۰) شده و با قرار گرفتن در مجاورت اکسیژن هوا اکسید شده و با از دست دادن هیدروژن آروماتیک می‌گردد و مشتقات پیرولو[۱-۲،a-کینوکسالیین (۱۱۳) تشکیل می‌شود (شکل ۱-۲).



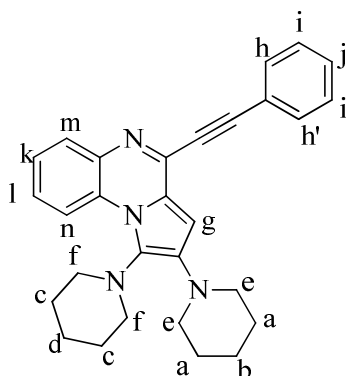
شکل ۱-۲: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز پیرولو[۱-۲،a-کینوکسالیین ۴،۲،۱-سه استخلافی.

۲-۸- شواهد طیفی مشتقات پیرولو [a-۲,۱] کینوکسالین ۱,۲,۴-سه

استخلافی

۲-۸-۱- ترکیب ۴-(فنیل اتینیل)-۱,۲-دی(پای پیریدین-۱-یل) پیرولو

[a-۲,۱] کینوکسالین (۱۱۳a)



(۱۱۳a)

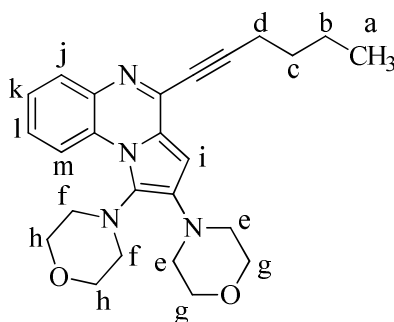
طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۶ و ۲۷) در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است. دوازده پروتون موقعیت‌های a, b, c و d حلقه‌های پای پیریدین به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۱/۶۰-۱/۹۹ ppm ظاهر شده‌اند. هشت پروتون دیگر حلقه‌های پای پیریدین مربوط به موقعیت‌های e و f, نیز به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۲/۹۵-۳/۵۱ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون مربوط به حلقه‌ی پیرول (g), به صورت یکتایی در ۷/۰۳ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل (i, h, j, h') به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج پروتون در گستره‌ی ۷/۴۲-۷/۵۱ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت k و l, به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۷۳-۷/۷۷ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون موقعیت m, به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz و ۲/۱ Hz در ۷/۹۵ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت n, به

صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۵ Hz و ۲/۱ Hz در ۹/۴۵ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شوند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۸ و ۲۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۲۴/۳، ۲۴/۵، ۲۵/۶، ۲۵/۸، ۴۷/۱ و ۴۸/۲ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۷/۵ و ۹۲/۴ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۲/۲، ۱۲۷/۱، ۱۲۸/۱، ۱۲۸/۶، ۱۲۸/۹، ۱۲۹/۴، ۱۲۹/۹، ۱۳۲/۱، ۱۳۲/۲، ۱۳۸/۰، ۱۳۹/۰، ۱۴۱/۱، ۱۵۱/۴، ۱۵۲/۳ و ۱۶۶/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۳ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

۲-۸-۲- ترکیب ۴،۴'-(۴-هگز-۱-این-۱-ایل)پیرولو[۱،۲-*a*]کینوکسالین -

۲،۱-دی‌ایل(دی‌مورفولین (۱۱۳b)



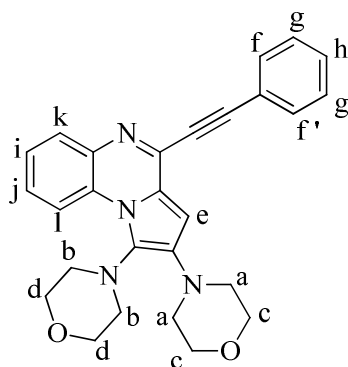
(۱۱۳b)

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۰ و ۳۱) در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است. پروتون‌های گروه متیل (a)، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک سه پروتون و ثابت جفت شدن ۷/۲ Hz در ۱/۰۱ ppm و پروتون‌های دو گروه متیلن موقعیت‌های b و c، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در ناحیه‌ی ۱/۷۷-۱/۵۴ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت d، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک دو پروتون و ثابت جفت شدن ۶/۹ Hz در ۲/۶۲ ppm ظاهر

شده است. پروتون‌های هشت گروه متیلن دو حلقه‌ی مورفولین (e, f, g و h)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شانزده پروتون در ناحیه‌ی ۳/۸۷-۳/۳۲ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون مربوط به حلقه‌ی پیرول به صورت یکتایی در ۶/۲۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین (j, k, l و m)، به صورت چندتایی در گستره‌ی ۷/۷۵-۷/۹۲ ppm با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده‌اند.

۲-۸-۳- ترکیب ۴،۴'- (۴- (فنیل اتینیل) پیرولو [۲،۱-a] کینوکسالیین-۱،۲-دی-

ایل) دی مورفولین (۱۱۳c)



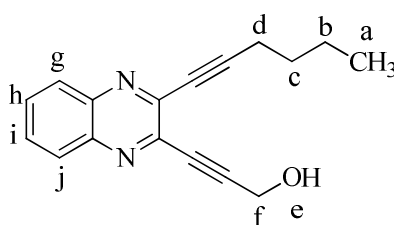
(۱۱۳c)

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۲ و ۳۳) در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است. پروتون‌های دو گروه متیلن موقعیت‌های a، با سطح زیر پیک چهار پروتون در گستره‌ی ۳/۴۹-۳/۵۲ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های دو گروه متیلن موقعیت‌های b، با سطح زیر پیک چهار پروتون در گستره‌ی ۳/۸۱-۳/۸۵ ppm به صورت چندتایی ظاهر شده‌اند. پروتون‌های چهار گروه متیلن موقعیت‌های c و d، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک هشت پروتون در ناحیه‌ی ۳/۹۶-۴/۰۰ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون مربوط به حلقه‌ی پیرول (e)، به صورت یکتایی در ۶/۳۹ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل (f, f', g, g' و h)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج پروتون در گستره‌ی ۷/۴۱-۷/۵۷ ppm ظاهر شده‌اند.

پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت i و j، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۶۸-۷/۶۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شوند. پروتون موقعیت k، به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۴ Hz در ۷/۸۱ ppm و سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت l، به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۲ Hz در ۷/۹۹ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شوند.

۲-۹- شواهد طیفی حدواسط ۳-۳- (هگز-۱-این-۱-۱-۱)

ایل (کینوکسالین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-۱-ال (۱۱۴)



(۱۱۴)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل (a)، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک سه پروتون و ثابت جفت‌شدن ۷/۱ Hz در ۰/۹۷ ppm و پروتون‌های گروه متیلین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۱/۴۹-۱/۶۱ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیلین موقعیت c، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۱/۷۴-۱/۶۴ ppm و پروتون‌های گروه متیلین موقعیت d، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک دو پروتون و ثابت جفت‌شدن ۶/۹ Hz در ۲/۵۸ ppm ظاهر شده است. پروتون گروه هیدروکسی (e)، به صورت پهن در ۲/۹۲ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های گروه متیلین موقعیت f، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۶۷ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین (g، h، i و j)، به صورت چندتایی در گستره‌ی ۷/۷۲-۸/۰۳ ppm با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۵ و ۳۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۶، ۱۹/۴، ۲۲/۰، ۳۰/۱ و ۵۱/۴ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۷۸/۲، ۸۲/۷، ۹۳/۸ و ۹۸/۹ ppm قابل مشاهده هستند. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۸/۶، ۱۲۸/۷، ۱۳۰/۷، ۱۳۱/۰، ۱۴۰/۰، ۱۴۰/۱، ۱۴۰/۵ و ۱۴۰/۹ ppm مشاهده می‌شوند. مجموعاً ۱۷ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

۲-۱۰- نتیجه گیری

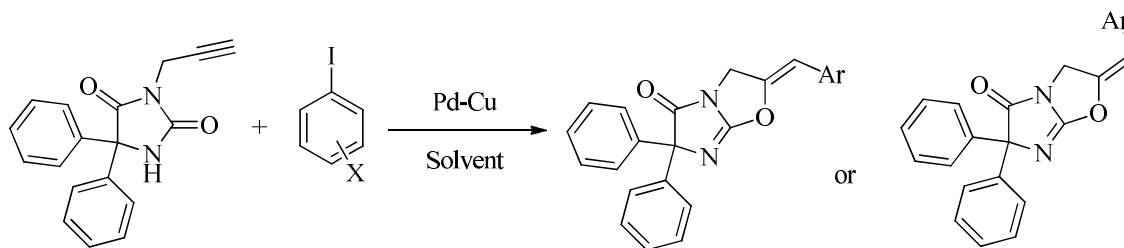
هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار به دلیل داشتن خواص بیولوژیکی متعدد و کاربردهای صنعتی فراوان، گروه مهمی از هتروسیکل‌ها را تشکیل می‌دهند. چندین روش سنتزی برای تهیه ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها و مشتقات آن گسترش یافته است. در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از واکنش ۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱۰۷)، پروپارژیل برمید (۳۸) و آریل آزیدها در حضور سدیم آسکوربات و لیگاند سدیم ۵-آمینو-۴-هیدروکسی-۸-سولفونفتالن-۱-سولفونات (۱۱۱) با استفاده از کاتالیزگر مس(II) سولفات سنتز گردید. از ویژگی‌های این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- (۱) شرایط ملایم واکنش
 - (۲) حساس نبودن واکنش به هوا
 - (۳) انجام واکنش در آب به عنوان یک حلال ارزان و سبز
 - (۴) سریع بودن واکنش
 - (۵) بهره بالای واکنش
 - (۶) استفاده از مقدار کم کاتالیزگر در حضور لیگاند
- در بخش دوم از این تحقیق مشتقات جدید پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالی‌ن‌ها از واکنش ۳،۲-دی-

کلروکینوکسالیلین (۱۱۲)، آلکین انتهایی (۶)، پروپارژیل الکل (۸۹) و آمین نوع دوم (۸۶) تهیه گردید. از ویژگی‌های این واکنش می‌توان به تک ظرفی بودن آن اشاره کرد که نیاز به جداسازی واسطه‌ها و واکنش‌های مجدد که منجر به کاهش بهره‌ی واکنش می‌گردد. با جداسازی واسطه در این واکنش‌ها مکانیسم قابل قبولی برای آن پیشنهاد گردید.

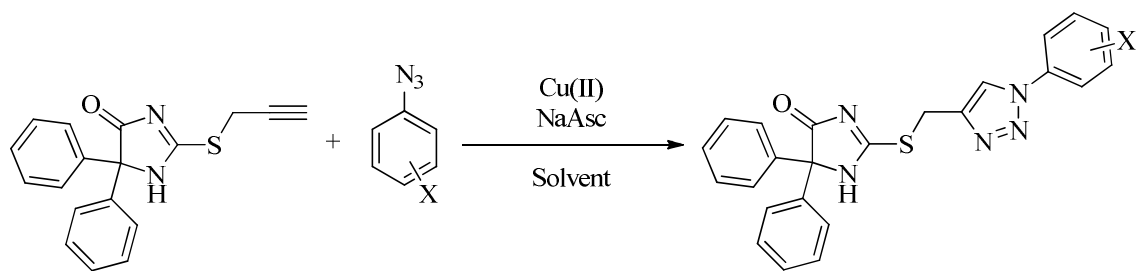
۱۱-۲- آینده نگری

از واکنش ۵،۵-دی‌فنیل-۳-(پروپ-۲-ین-۱-یل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون با آریل یدیدها در حضور کاتالیزگرهای Pd-Cu می‌توان مشتقات جدیدی از اکسازولو[۳،۲-*a*]ایمیدازولون‌های استخلاف شده را سنتز کرد (شکل ۱۲-۲).



شکل ۱۲-۲: تهیه مشتقات جدیدی از اکسازولو[۳،۲-*a*]ایمیدازولون.

از واکنش ۵،۵-دی‌فنیل-۲-تیوکسوایمیدازولیدین-۴-اون و پروپارژیل‌برمید و سپس واکنش کلیک با آزیدهای مختلف می‌توان مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به هیدانتوئین را از طریق پل گوگردی تهیه کرد (شکل ۱۳-۲).



شکل ۲-۱۳: تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به ۵،۵-دی‌فنیل-۲-تیوکسوایمیدازولیدین-۴-اون.

فصل سوم

بخش تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای $^1\text{H-NMR}$ با میدان ۳۰۰ MHz و $^{13}\text{C-NMR}$ با میدان ۷۵ MHz به وسیله‌ی بخش آنالیز دستگاهی پژوهشکده بوعلی سینا مشهد انجام شده است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، دوتایی-دوتایی (dd) و چندتایی (m)، مشخص شده‌اند. از (TMS) نیز به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت شده است. طیف‌های ترکیبات جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشد. نقطه‌ی ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead/ Electrothermal اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری اکروس^۱، فلوکا^۲ و مرک^۳ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل کنترل شد و ترکیبات به وسیله‌ی تابش‌دهی با نور فرا بنفش (UV) با طول موج ۲۵۴ nm مشاهده شدند. فرآورده‌های واکنش به وسیله‌ی روش‌های کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل)، صاف کردن، سانتریفیوژ و تبلور، جداسازی و خالص‌سازی شدند.

^۱ Across

^۲ Fluka

^۳ Merck

۳-۳- تهیه آزیدهای آروماتیک

ابتدا نسبت مساوی از آب مقطر (۱۳ mL) و هیدروکلریک اسید (۱۲ M، ۱۳ mL) در یک بالن ۱۰۰ mL، تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد سرد شد. مشتق آنیلین (۵ mmol)، به بالن اضافه شد و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی به مدت ۴۵ دقیقه هم‌زده شد. سدیم نیتريت (۶ mmol) در ۴ mL آب به‌طور کامل حل شد و طی ۴۵ دقیقه به صورت قطره قطره به بالن اضافه شد. در ادامه، سدیم آزید (۱۰ mmol) در ۴ mL آب حل و به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردیده و هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه تا بعد از رسیدن دمای بالن به دمای محیط ادامه پیدا کرد. رسوب تشکیل شده صاف گردید و با آب مقطر شستشو داده شد تا آب حاصل از شستشوی رسوب به pH خنثی برسد، در انتها رسوب به دست آمده در اتانول متبلور شد [۵۹،۶۰].

۳-۴- تهیه ۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۲،۴-دی‌اون

مخلوطی از بنزیل (۱ mmol)، اوره (۲ mmol) و محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ (۰/۶ mL) در حلال اتانول (۲ mL) درون یک بالن به مدت دو ساعت رفلاکس شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق به مخلوط واکنش آب (۵ mL) اضافه شد و هم‌زده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۵ دقیقه به صورت ساکن قرار داده شده و سپس صاف گردید. محلول زیر صافی با اسید هیدروکلریک غلیظ اسیدی شده و پس از سرد کردن، رسوب تشکیل شده صاف گردید. محصول به دست آمده در اتانول متبلور شد. نقطه‌ی ذوب محصول ۲۹۵-۲۹۸ درجه سانتی‌گراد است [۵۶].

۳-۵- تهیه ۵،۵-دی‌فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۲،۴-

دی‌اون

مخلوطی از ۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-۲،۴-دی‌اون (۱ mmol) و پتاسیم کربنات (۱/۲ mmol) در حلال دی‌متیل‌فرمامید (۳ mL) به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس پروپارژیل برمید (۱/۲ mmol)

به مخلوط واکنش اضافه گردیده و به مدت ۳۶ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از پایان واکنش، حلال، تبخیر شده و جامد باقی مانده در مخلوط *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱) متبلور شد. نقطه‌ی ذوب محصول ۱۳۸-۱۳۶ درجه سانتی‌گراد است [۵۷].

۳-۶- تهیه ۵،۵-دی‌فنیل-۳،۱-دی(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-

دی‌اون

مخلوطی از ۵،۵-دی‌فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱ mmol) و پتاسیم کربنات (۱/۲ mmol) در حلال دی‌متیل‌فرمامید (۳ mL) به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس پروپارژیل برمید (۱/۲ mmol) به مخلوط واکنش اضافه گردیده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از پایان واکنش، حلال تبخیر شده و رسوب باقی مانده با آب شستشو داده شده و خشک گردید. نقطه‌ی ذوب محصول ۱۵۸-۱۵۷ درجه سانتی‌گراد است [۵۸].

۳-۷- تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم هیدانتوئین

۳-۷-۱- سنتز دو جزئی

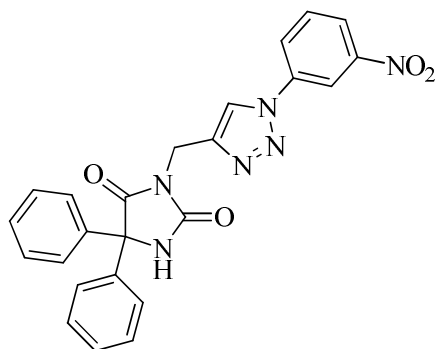
به مخلوطی از ۵،۵-دی‌فنیل-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱ mmol) یا ۵،۵-دی‌فنیل-۳،۱-دی(پروپ-۲-این-۱-ایل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱ mmol) و آزید آروماتیک (۱ mmol) در آب (۵ mL)، به ترتیب کاتالیزگر مس(II) سولفات (۲ mol%)، سدیم آسکوربات (۴ mol%) و لیگاند سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالن-۲-سولفونات (۲ mol%) اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تا کامل شدن واکنش (بررسی به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)) هم‌زده شد. مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شده و به آن مخلوط آب/آمونیاک (۱:۱) (۵ mL) اضافه گردید. رسوب حاصل صاف گردیده و به طور کامل با آب شستشو داده شد. نقطه‌ی ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر

است:

۱۰۰a: ۳-((۱-۳-نیترو فنیل)-(H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۵,۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴,۲-دی اون

نقطه‌ی ذوب: ۲۴۸-۲۵۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪



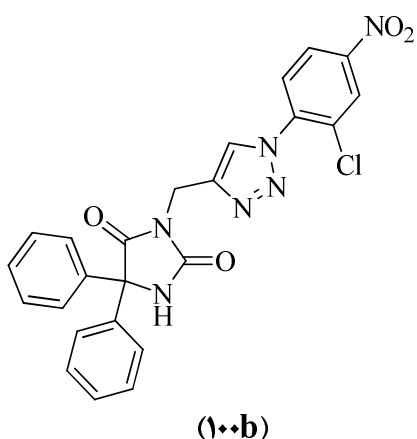
(۱۰۰a)

Yellow solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.86 (s, 2H, CH_2), 7.35-7.45 (m, 10H, ArH), 7.89 (t, $J=8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.32 (dd, $J=8.1, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 8.40 (dd, $J=8.1, 1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.73-8.74 (br, 1H, ArH), 9.03 (s, 1H, CH triazole), 9.77 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 33.9, 69.8, 115.3, 122.5, 123.6, 126.6, 127.3, 128.7, 129.0, 132.0, 137.5, 140.0, 144.0, 149.0, 155.3, 173.3 ppm; IR (KBr): 3296, 1772, 1712, 1595, 1532, 1491, 1446, 1344, 1257, 1200, 1139, 1113, 1040, 873, 771 cm^{-1} .

۱۰۰b: ۳-((۱-۲-کلرو-۴-نیترو فنیل)-(H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۵,۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴,۲-دی اون

نقطه‌ی ذوب: ۲۳۵-۲۳۸ °C بهره‌ی واکنش: ۸۸٪

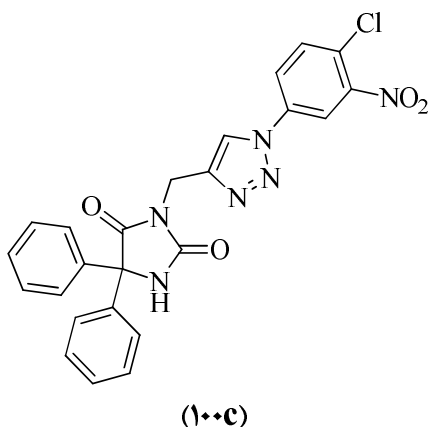


Dark orange solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.87 (s, 2H, CH_2), 7.35-7.45 (m, 10H, ArH), 8.03 (d, $J=9$ Hz, 1H, ArH), 8.40 (dd, $J=8.7, 2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.63 (s, 2H, CH triazole and ArH), 9.77 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 33.9, 69.8, 124.0, 125.9, 126.3, 127.2, 128.7, 129.0, 129.6, 129.7, 139.5, 140.0, 142.9, 148.7, 155.2, 173.3 ppm; IR (KBr): 3298, 1775, 1712, 1599, 1530, 1491, 1447, 1350, 1235, 1138, 1048, 820, 769 cm^{-1} .

100c: 3-((1-(4-chloro-3-nitrophenyl)-1H-1,2,4-triazol-4-yl)methyl)-4,5-diphenyl-1,3-dihydro-2H-imidazolidin-2-one

دی فنیل ایمیدازولیدین-۲-۴-دی اون

نقطه‌ی ذوب: $220-221^\circ\text{C}$ بهره‌ی واکنش: ۹۵٪



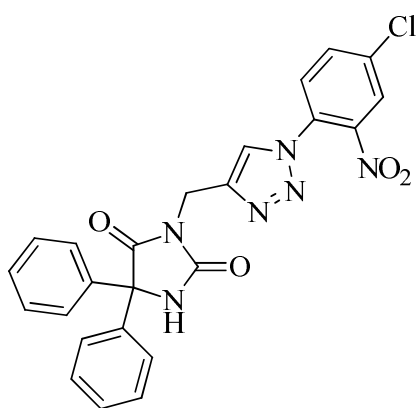
Dark yellow solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.84 (s, 2H, CH_2), 7.35-7.45 (m, 10H, ArH), 8.03 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 8.30 (dd, $J=9, 2.5$ Hz, 1H, ArH), 8.72 (d, 1H, $J=2.4$ Hz, ArH), 8.96 (s, 1H, CH triazole), 9.76 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 33.9, 69.8, 117.6, 122.5, 125.0, 125.2, 127.2, 128.7, 129.0, 133.6, 136.1, 140.0, 144.0, 148.5, 155.3, 173.3 ppm; IR (KBr): 3300, 1772, 1712, 1600, 1533, 1491, 1445, 1345, 1235, 1201, 1139, 1113, 873, 771 cm^{-1} .

100d: 3-((1-(4-chloro-2-nitrophenyl)-1H-1,2,4-triazol-4-yl)methyl)-4,5-diphenyl-1,3-dihydro-2H-imidazolidin-2-one

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

نقطه ذوب: ۲۲۴-۲۲۷ °C



(۱۰۰d)

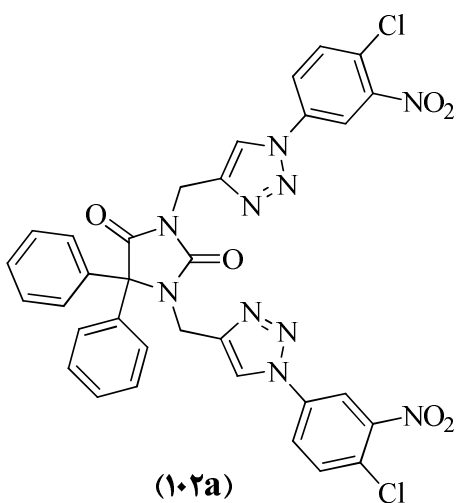
Yellow solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.84 (s, 2H, CH_2), 7.34-7.45 (m, 10H, ArH), 8.01 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 8.29 (dd, $J=9, 2.5$ Hz, 1H, ArH), 8.71 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArH), 8.96 (s, 1H, CH triazole), 9.77 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 33.9, 69.8, 117.6, 122.5, 125.0, 125.2, 127.2, 128.7, 129.0, 133.6, 136.1, 140.0, 144.0, 148.5, 155.3, 173.3 ppm; IR (KBr): 3298, 1772, 1712, 1598, 1532, 1495, 1446, 1344, 1235, 1140, 1115, 1040, 880, 771 cm^{-1} .

۱۰۲a: ۳،۱-بیس((۱-(۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۳،۲،۱- H 1-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

بهره‌ی واکنش: ۸۲٪

نقطه ذوب: ۱۷۰-۱۷۳ °C



(۱۰۲a)

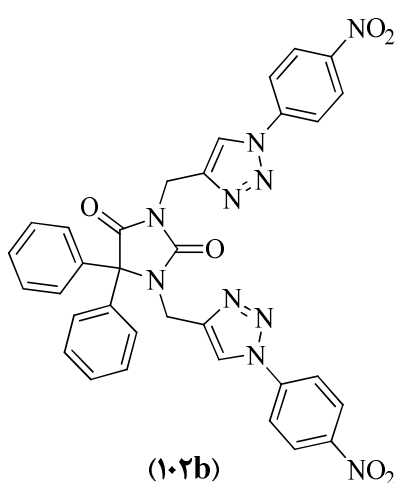
Yellow solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.74 (s, 2H, CH_2), 4.97 (s, 2H, CH_2), 7.34-7.36 (m, 10H, ArH), 7.98-8.06 (m, 4H, ArH), 8.28 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.43 (s, 1H, CH triazole), 8.69 (d, $J=1.8$ Hz, 1H, ArH), 8.97 (s, 1H, CH triazole) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 34.6, 36.8, 75.0, 117.2, 117.5, 122.1, 122.4, 124.9, 125.0, 125.1, 125.2, 129.0, 129.1, 129.2, 133.6, 133.7, 135.9, 136.1, 136.6, 143.8, 148.4, 148.5, 155.3, 173.0 ppm; IR (KBr): 1769, 1712, 1600, 1536, 1491, 1449, 1350, 1235, 1132, 1040, 998, 876, 825, 771, 720, 697 cm^{-1} .

۱۰۲b: ۳،۱-بیس((۱)-(۴-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

بهره‌ی واکنش: ۷۹٪

نقطه‌ی ذوب: ۲۵۹-۲۵۸ °C



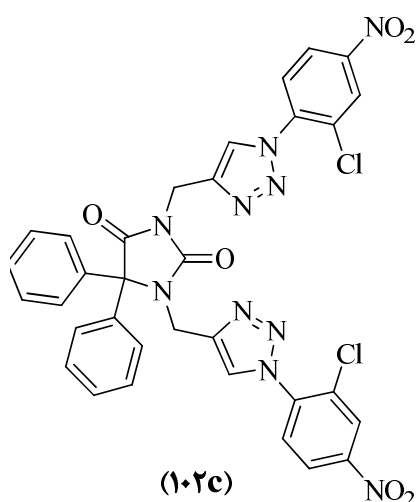
Orange solid; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 4.76 (s, 2H, CH₂), 4.99 (s, 2H, CH₂), 7.35-7.37 (m, 10H, ArH), 7.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 8.01 (s, 1H, CH triazole), 8.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 8.43-8.48 (m, 4H, ArH), 9.01 (s, 1H, CH triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 34.6, 36.8, 74.9, 120.8, 121.1, 122.0, 122.4, 126.0, 126.1, 129.0, 129.1, 129.3, 136.7, 140.9, 141.1, 144.0, 147.1, 147.2, 155.3, 173.0 ppm; IR (KBr): 1769, 1718, 1596, 1520, 1440, 1340, 1107, 1043, 985, 937, 851, 774, 745 cm⁻¹.

۱۰۲c: ۳،۱-بیس((۱)-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۵،۵-

دی فنیل ایمیدازولیدین-۴،۲-دی اون

بهره‌ی واکنش: ۸۳٪

نقطه‌ی ذوب: ۲۰۵-۲۰۲ °C



Dark orange solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.78 (s, 2H, CH_2), 4.98 (s, 2H, CH_2), 7.33-7.40 (m, 10H, ArH), 7.75 (d, $J = 9$ Hz, 1H, ArH), 7.80 (s, 1H, CH triazole), 8.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, ArH), 8.37-8.43 (m, 4H, ArH), 8.58 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 8.62 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 8.64 (s, 1H, CH triazole) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 34.6, 36.8, 75.0, 124.0, 124.1, 125.2, 125.6, 126.3, 126.4, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.6, 129.7, 136.7, 139.3, 139.5, 142.8, 143.9, 148.6, 148.7, 155.3, 173.1 ppm; IR (KBr): 1770, 1715, 1600, 1533, 1443, 1340, 1235, 1107, 1045, 980, 851, 770 cm^{-1} .

۳-۷-۲- سنتز سه جزئی

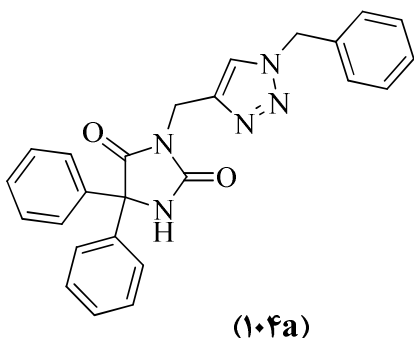
مخلوطی از سدیم آزید (۱/۲ mmol) و بنزیل کلرید (۱/۲ mmol) در آب (۵ mL) در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت هم‌زده شد. سپس ۵،۵-دی‌فنیل-۳-(پروپ-۲-ین-۱-یل)ایمیدازولیدین-۴،۲-دی‌اون (۱ mmol)، مس(II) سولفات (۲ mol%)، لیگاند سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالین-۲-سولفونات (۲ mol%)، سدیم آسکوربات (۴ mol%) به مخلوط واکنش اضافه گردید. پس از پایان واکنش (بررسی به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)) مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد و به آن مخلوط آب/آمونیاک (۱:۱) اضافه گردید و نیم ساعت هم‌زده شد. رسوب تشکیل شده صاف گردید و با آب به طور کامل شستشو داده شد. نقطه‌ی ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر است:

۱۰۴a: ۳-((۱-بنزیل-۲،۱- H)-تری‌آزول-۴-یل)متیل-۵،۵-دی‌فنیل‌ایمیدازولیدین-

۴،۲-دی‌اون

بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

نقطه‌ی ذوب: ۲۰۷ °C



(104a)

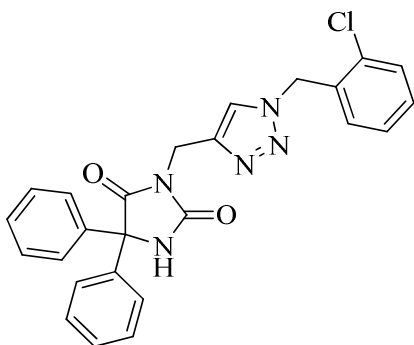
White solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.72 (s, 2H, CH_2), 5.59 (s, 2H, CH_2), 7.28-7.44 (m, 15H, ArH), 8.08 (s, 1H, CH triazole), 9.71 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 34.0, 53.2, 69.7, 123.8, 127.2, 128.4, 128.6, 128.7, 129.0, 129.2, 136.5, 140.0, 142.7, 155.3, 173.3 ppm; IR (KBr): 3310, 1771, 1712, 1596, 1490, 1445, 1330, 1252, 1209, 1120, 1046, 940, 707, 700 cm^{-1} .

104b: 3-((1-(4-chlorobenzyl)-1H-1,2,4-triazol-4-yl)methyl)-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-4,5-dihydro-1H-imidazolidin-2-one

دی فنیل ایمیدازولیدین-۲،۴-دی اون

بهره‌ی واکنش: ۸۷٪

نقطه‌ی ذوب: $160-163^\circ\text{C}$



(104b)

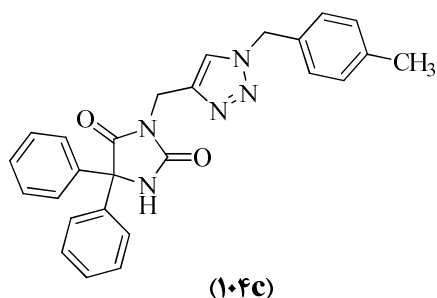
White solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.74 (s, 2H, CH_2), 5.71 (s, 2H, CH_2), 7.19 (dd, $J = 7.2, 1.6\text{ Hz}$, 1H, ArH), 7.34-7.44 (m, 12H, ArH), 7.53 (dd, $J = 7.8, 1.2\text{ Hz}$, 1H, ArH), 8.04 (s, 1H, CH triazole), 9.72 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 34.0, 51.1, 69.7, 124.2, 127.2, 128.2, 128.7, 129.0, 130.1, 130.7, 130.9, 133.1, 133.7, 140.0, 142.5, 155.3, 173.3 ppm; IR (KBr): 3312, 1766, 1702, 1600, 1446, 1411, 1337, 1216, 1110, 1052, 940, 915, 828, 758, 732, 694, 668 cm^{-1} .

104c: 3-((1-(4-methylbenzyl)-1H-1,2,4-triazol-4-yl)methyl)-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-4,5-dihydro-1H-imidazolidin-2-one

دی فنیل ایمیدازولیدین-۲،۴-دی اون

بهره‌ی واکنش: ۸۸٪

نقطه‌ی ذوب: $169-171^\circ\text{C}$



White solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 2.30 (s, 3H, CH_3), 4.70 (s, 2H, CH_2), 5.52 (s, 2H, CH_2), 7.16-7.22 (m, 4H, ArH), 7.33-7.43 (m, 10H, ArH), 8.02 (s, 1H, CH triazole), 9.70 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 21.2, 34.0, 53.0, 69.7, 123.6, 127.2, 128.4, 128.7, 129.0, 129.7, 133.5, 137.9, 140.0, 142.6, 155.3, 173.3 ppm; IR (KBr): 3312, 1769, 1712, 1600, 1488, 1446, 1331, 1254, 1209, 1120, 1046, 940 cm^{-1} .

۳-۸- تهیه مشتقات جدید پیرولو [a-۲,۱]کینوکسالین های ۱,۲,۴-سه

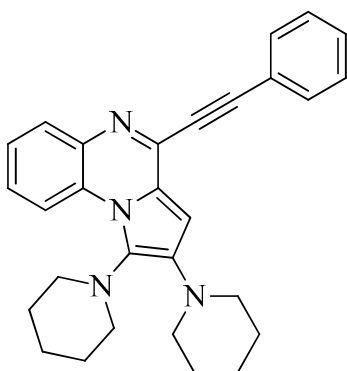
استخلاfi

مخلوطی از ۳,۲-دی کلروکینوکسالین (۱ mmol)، بیس تری فنیل فسفین پالادیم (II) کلرید (۰/۵ mmol)، مس (I) یدید (۰/۵ mmol)، باز تری اتیل آمین (۵ mL) و آلکین انتهایی (۱/۴ mmol) در حلال دی متیل فرماید در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد زیر جو آرگون به مدت ۶ ساعت هم زده شد. سپس به آن پروپارژیل الکل (۲ mmol) افزوده شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت هم زدن ادامه یافت. در ادامه به مخلوط واکنش آمین نوع دوم (۴ mmol) افزوده شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت هم زدن انجام شد. بعد از اتمام واکنش (TLC) و حذف حلال، فرآورده ی واکنش به وسیله ی کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل) با استفاده از حلال شوینده n -هگزان/اتیل استات (۹۶:۴) به دست آمد. نقطه ی ذوب، بهره ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر است:

۱۱۳a: ۴-(فنیل اتینیل)-۲,۱-دی (پای پیریدین-۱-ایل) پیرولو [a-۲,۱]کینوکسالین

بهره ی واکنش: ۷۰٪

نقطه ی ذوب: $194-195^\circ\text{C}$



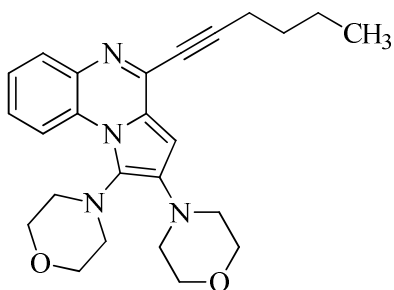
(113a)

Yellow solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.60-1.99 (m, 12H, 6 CH_2), 2.95-3.51 (m, 8H, 4 CH_2), 7.03 (s, 1H, CH of pyrrole), 7.42-7.51 (m, 5H, ArH), 7.73-7.77 (m, 2H, ArH), 7.95 (dd, J = 7.5, 2.1 Hz, 1H, ArH), 9.45 (dd, J = 7.5, 2.1 Hz, 1H, ArH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 24.3, 24.5, 25.6, 25.8, 47.1, 48.2, 87.2, 87.5, 92.4, 122.2, 127.1, 128.1, 128.6, 128.9, 129.4, 129.9, 132.1, 132.2, 138.0, 139.0, 141.1, 151.4, 152.3, 166.3 ppm.

113b: 4'-4-(4-هگز-1-این-1-ایل)پیرولو[2,1- a]کینوکسالین-2,1-دی ایل)دی مورفولین

بهره‌ی واکنش: ۴۵٪

نقطه‌ی ذوب: ۲۱۵-۲۱۰ °C



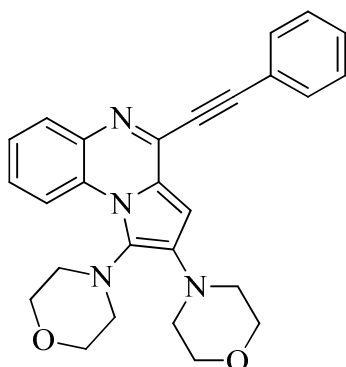
(113b)

Brown solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.01 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 1.54-1.77 (m, 4H, 2 CH_2), 2.62 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH_2), 3.32-3.87 (m, 16H, 8 CH_2), 6.24 (s, 1H, CH of pyrrole), 7.75-7.92 (m, 4H, ArH) ppm.

113c: 4'-4-(فنیل اتینیل)پیرولو[2,1- a]کینوکسالین-2,1-دی ایل)دی مورفولین

بهره‌ی واکنش: ۵۰٪

نقطه‌ی ذوب: ۲۰۰-۱۹۵ °C



(۱۱۳c)

Brown solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.49-3.52 (m, 4H, 2CH₂), 3.81-3.85 (m, 4H, 2CH₂), 3.96-4.00 (m, 8H, 4CH₂), 6.39 (s, 1H, CH of pyrrole), 7.41-7.57 (m, 5H, ArH), 7.63-7.68 (m, 2H, ArH), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.99 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, ArH) ppm.

۹-۳- تهیه حدواسط ۴،۴'-(۴-هگز-۱-این-۱-ایل)پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین-

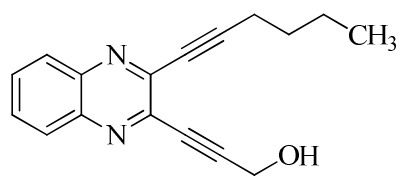
۲،۱-دی ایل)دی مورفولین

مخلوطی از ۳،۲-دی کلروکینوکسالین (۱ mmol)، بیس تری فنیل فسفین پالادیم (II) کلرید (۰/۵ mmol)، مس (I) یدید (۰/۵ mmol)، باز تری اتیل آمین (۵ mL) و آلکین انتهایی (۱/۴ mmol) در حلال دی متیل فرمامید در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد زیر جو آرگون به مدت ۶ ساعت هم زده شد. سپس به آن پروپارژیل الکل (۲ mmol) افزوده شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت هم زدن ادامه یافت. بعد از اتمام واکنش (TLC) و حذف حلال، محصول خالص به وسیله کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل) با استفاده از حلال شوینده *n*-هگزان/اتیل استات (۹۸:۲) با بهره ی بالا به دست آمد.

۱۱۴: ۴،۴'-(۴-هگز-۱-این-۱-ایل)پیرولو[۲،۱-*a*]کینوکسالین-۲،۱-دی ایل)دی مورفولین

بهره ی واکنش: ۸۰٪

نقطه ی ذوب: ۱۷۲-۱۷۵°C



(114)

Brown solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.97 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.49-1.61 (m, 2H, CH_2), 1.64-1.74 (m, 2H, CH_2), 2.58 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 2.92 (br, 1H, OH), 4.67 (s, 2H, CH_2), 7.72-8.03 (m, 4H, ArH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 13.6, 19.4, 22.0, 30.1, 51.4, 78.2, 82.7, 93.8, 98.9, 128.6, 128.7, 130.7, 131.0, 140.0, 140.1, 140.5, 140.9 ppm.

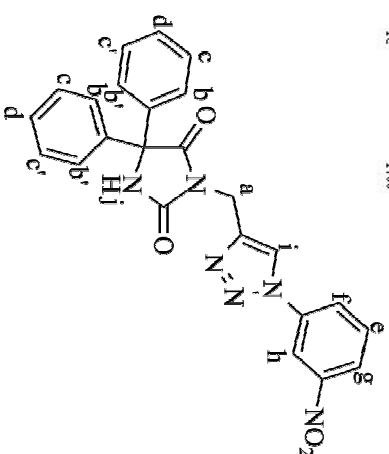
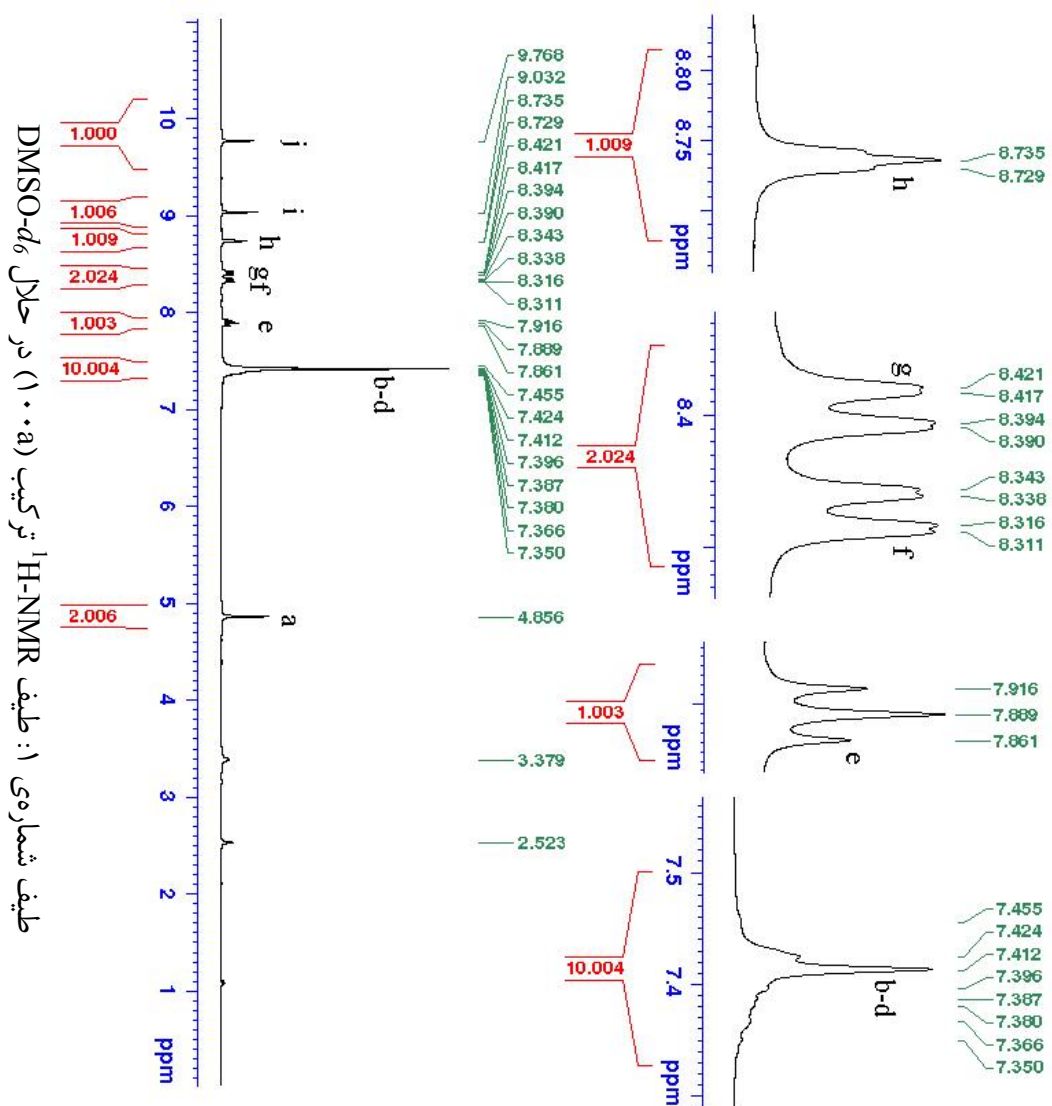
مراجع

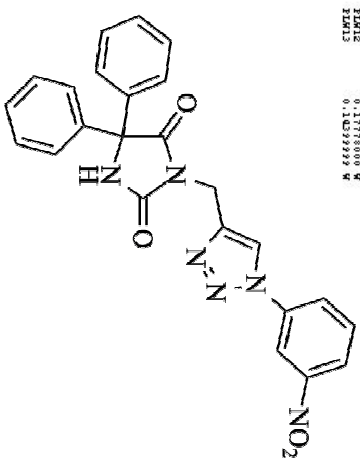
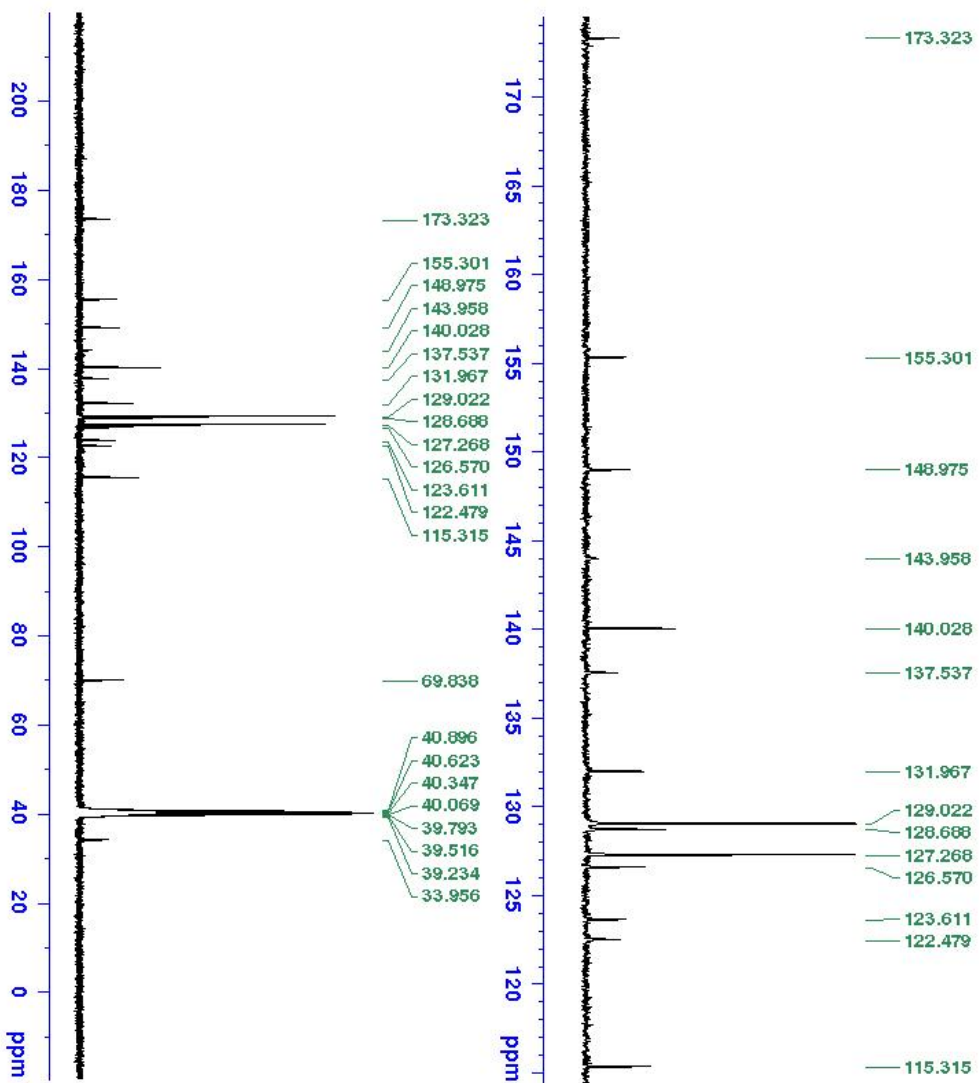
1. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie*. **2002**, *114*, 2708-2711.
2. Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *The Journal of Organic Chemistry*. **2002**, *67*, 3057-3064.
3. Dunkle, M.; West, C.; Pereira, A.; der Plas, S.; Maddar, A.; Farrell, W. *Chromatogr*. **2014**, *6*, 85-103.
4. Agalave, S. G.; Maujan, S. R.; Pore, V. S. *Chemistry—An Asian Journal*. **2011**, *6*, 2696-2718.
5. Schramm, H.; Saak, W.; Hoenke, C.; Christoffers, J. *European Journal of Organic Chemistry*. **2010**, *2010*, 1745-1753.
6. Wang, Q.; Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Finn, M. *Journal of the American Chemical Society*. **2003**, *125*, 3192-3193.
7. Hong, V.; Presolski, S. I.; Ma, C.; Finn, M. *Angewandte Chemie*. **2009**, *121*, 10063-10067.
8. Kolb, H. C.; Finn, M.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition*. **2001**, *40*, 2004-2021.
9. Liang, L.; Astruc, D. *Coordination Chemistry Reviews*. **2011**, *255*, 2933-2945.
10. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford university press Oxford, **2000**; Vol. 30.
11. Huisgen, R.; Szeimies, G.; Möbius, L. *Chemische Berichte*. **1967**, *100*, 2494-2507.
12. Cai, Z.; Li, B. T.; Wong, E. H.; Weisman, G. R.; Anderson, C. *Dalton Transactions*. **2015**, *44*, 3945-3948.
13. Wu, Y.-M.; Deng, J.; Fang, X.; Chen, Q.-Y. *Journal of Fluorine Chemistry*. **2004**, *125*, 1415-1423.
14. Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chemical Reviews*. **2008**, *108*, 2952-3015.
15. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Van Maarseveen, J. H. *European Journal of Organic Chemistry*. **2006**, *2006*, 51-68.
16. Díez-González, S. *Catalysis Science Technology*. **2011**, *1*, 166-178.
17. Houk, K. N. *Helvetica Chimica Acta*. **2010**, *93*, 1241-1260.
18. Jacob, K.; Stolle, A.; Ondruschka, B.; Jandt, K. D.; Keller, T. F. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, *451*, 94-100.
19. Ahlquist, M.; Fokin, V. V. *Organometallics*. **2007**, *26*, 4389-4391.
20. Spiteri, C.; Moses, J. E. *Angewandte Chemie International Edition*. **2010**, *49*, 31-33.
21. Potts, K. *Chemical Reviews*. **1961**, *61*, 87-127.
22. Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, *127*, 210-216.
23. Wu, Y.-M.; Deng, J.; Fang, X.; Chen, Q.-Y. *Journal of Fluorine Chemistry*. **2004**, *125*, 1415-1423.
24. Leaver, D. J.; Dawson, R. M.; White, J. M.; Polyzos, A.; Hughes, A. B. *Organic Biomolecular Chemistry*. **2011**, *9*, 8465-8474.
25. Pålhagen, S.; Canger, R.; Henriksen, O.; van Parys, J. A.; Rivière, M.-E.; Karolchyk, M. A. *Epilepsy Research*. **2001**, *43*, 115-124.
26. Jordão, A. K.; Ferreira, V. F.; Lima, E. S.; de Souza, M. C.; Carlos, E. C.; Castro, H. C.; Geraldo, R. B.; Rodrigues, C. R.; Almeida, M. C.; Cunha, A. C. *Bioorganic Medicinal Chemistry*. **2009**, *17*, 3713-3719.
27. Buckle, D. R.; Outred, D. J.; Rockell, C. J.; Smith, H.; Spicer, B. A. *Journal of Medicinal Chemistry*. **1983**, *26*, 251-254.
28. De Simone, R.; Chini, M. G.; Bruno, I.; Riccio, R.; Mueller, D.; Werz, O.; Bifulco, G. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2011**, *54*, 1565-1575.
29. Abbaspour, S.; Keivanloo, A.; Bakherad, M.; Sepehri, S. *Chemistry Biodiversity*. **2018**.

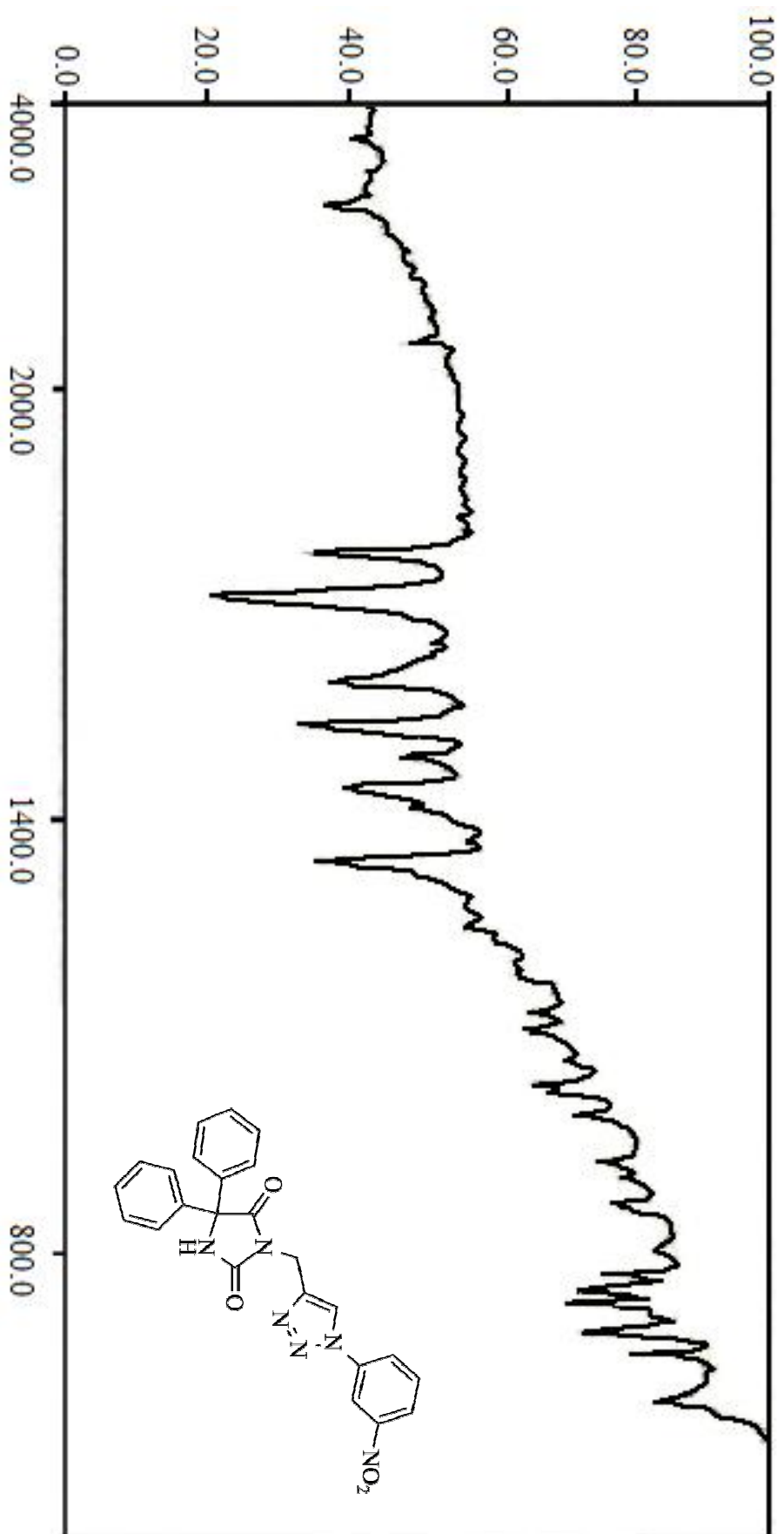
30. Kazemi, S. S.; Keivanloo, A.; Nasr-Isfahani, H.; Amin, A. H. *Journal of Heterocyclic Chemistry*.**2018**,*55*, 1651-1657.
31. Bakherad, M.; Rezaeimanesh, F.; Nasr-Isfahani, H. *ChemistrySelect*.**2018**,*3*, 2594-2598.
32. Shaikh, M. H.; Subhedar, D. D.; Arkile, M.; Khedkar, V. M.; Jadhav, N.; Sarkar, D.; Shingate, B. B. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*.**2016**,*26*, 561-569.
33. Heravi, M. M.; Mahdizade, S. J.; Esfandiari, M.; Hashemi, E. *Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials*.**2018**,*28*, 767-776
34. Kant, R.; Singh, V.; Nath, G.; Awasthi, S. K.; Agarwal, A. *European Journal of Medicinal Chemistry*.**2016**,*124*, 218-228.
35. Tao, C.-Z.; Cui, X.; Li, J.; Liu, A.-X.; Liu, L.; Guo, Q.-X. *Tetrahedron Letters*.**2007**,*48*, 3525-3529.
36. Yoo, E. J.; Ahlquist, M.; Kim, S. H.; Bae, I.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Chang, S. *Angewandte Chemie*.**2007**,*119*, 1760-1763.
37. Orgueira, H. A.; Fokas, D.; Isome, Y.; Chan, P. C.-M.; Baldino, C. M. *Tetrahedron Letters*.**2005**,*46*, 2911-2914.
38. Allam, M.; Bhavani, A.; Mudiraj, A.; Ranjan, N.; Thippa, M.; Babu, P. P. *European Journal of Medicinal Chemistry*.**2018**,*156*, 43-52.
39. Khazdooza, L.; Zareib, A. *Iranian Journal of Catalysis*.**2016**,*6*, 69-74.
40. Qian, W.; Winternheimer, D.; Amegadzie, A.; Allen, J. *Tetrahedron Letters*.**2012**,*53*, 271-274.
41. Koohshari, M.; Dabiri, M.; Salehi, P.; Bahramnejad, M. *Synthetic Communications*.**2012**,*42*, 2415-2422.
42. Dabiri, M.; Salehi, P.; Fakharian, M.; Kazemi Movahed, S.; MaGee, D. I. *Helvetica Chimica Acta*.**2015**,*98*, 633-641.
43. Zolfigol, M. A.; Khazaei, A.; Faal-Rastegar, T.; Mallakpour, S.; Khavasi, H. R.; Salehi, P.; Fakharian, M. *Synthesis*.**2016**,*48*, 1518-1524.
44. Keivanloo, A.; Soozani, A.; Bakherad, M.; Mirzaee, M.; Rudbari, H. A.; Bruno, G. *Tetrahedron*.**2017**,*73*, 1633-1639.
45. Keivanloo, A.; Kazemi, S. S.; Nasr-Isfahani, H.; Bamoniri, A. *Tetrahedron*.**2016**,*72*, 6536-6542.
46. Li, Z.; Yan, N.; Xie, J.; Liu, P.; Zhang, J.; Dai, B. *Chinese Journal of Chemistry*.**2015**,*33*, 589-593.
47. Wang, C.; Li, Y.; Zhao, J.; Cheng, B.; Wang, H.; Zhai, H. *Tetrahedron Letters*.**2016**,*57*, 3908-3911.
48. Guillon, J.; Dallemagne, P.; Pfeiffer, B.; Renard, P.; Manechez, D.; Kervran, A.; Rault, S. *European Journal of Medicinal Chemistry*.**1998**,*33*, 293-308.
49. Guillon, J.; Reynolds, R. C.; Leger, J.-M.; Guie, M.-A.; Massip, S.; Dallemagne, P.; Jarry, C. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*. **2004**,*19*, 489-495.
50. Alleca, S.; Corona, P.; Loriga, M.; Paglietti, G.; Loddo, R.; Mascia, V.; Busonera, B.; La Colla, P. *Il Farmaco*.**2003**,*58*, 639-650.
51. Campiani, G.; Morelli, E.; Gemma, S.; Nacci, V.; Butini, S.; Hamon, M.; Novellino, E.; Greco, G.; Cagnotto, A.; Goegan, M. *Journal of Medicinal Chemistry*.**1999**,*42*, 4362-4379.
52. Maga, G.; Gemma, S.; Fattorusso, C.; Locatelli, G. A.; Butini, S.; Persico, M.; Kukreja, G.; Romano, M. P.; Chiasserini, L.; Savini, L. *Biochemistry*.**2005**,*44*, 9637-9644.
53. Khier, S.; Deleuze-Masquéfa, C.; Moarbess, G.; Gattacceca, F.; Margout, D.; Solassol, I.; Cooper, J.-F.; Pinguet, F.; Bonnet, P.-A.; Bressolle, F. M. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*.**2010**,*39*, 23-29.

54. Desplat, V.; Moreau, S.; Gay, A.; Fabre, S. B.; Thiolat, D.; Massip, S.; Macky, G.; Godde, F.; Mossalayi, D.; Jarry, C. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*.**2010**,*25*, 204-215.
55. Desplat, V.; Geneste, A.; Begorre, M.-A.; Fabre, S. B.; Brajot, S.; Massip, S.; Thiolat, D.; Mossalayi, D.; Jarry, C.; Guillon, J. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*.**2008**,*23*, 648-658.
56. Page, P. C. B.; Graham, A. E.; Park, B. K. *Tetrahedron*.**1992**,*48*, 7265-7274.
57. Usifoh, C. O. *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical Medicinal Chemistry*. **2001**,*334*, 366-368.
58. Danielsson, B.; Johansson, S. *Acta Pharmaceutica Suecica*.**1965**,*2*, 155.
59. Boyer, J.; Canter, F. *Chemical Reviews*.**1954**,*54*, 1-57.
60. Kloss, F.; Köhn, U.; Jahn, B. O.; Hager, M. D.; Görls, H.; Schubert, U. S. *Chemistry—An Asian Journal*.**2011**,*6*, 2816-2824.
61. Wang, H.; Wen, K.; Wang, L.; Xiang, Y.; Xu, X.; Shen, Y.; Sun, Z. *Molecules*.**2012**,*17*, 4533-4544.

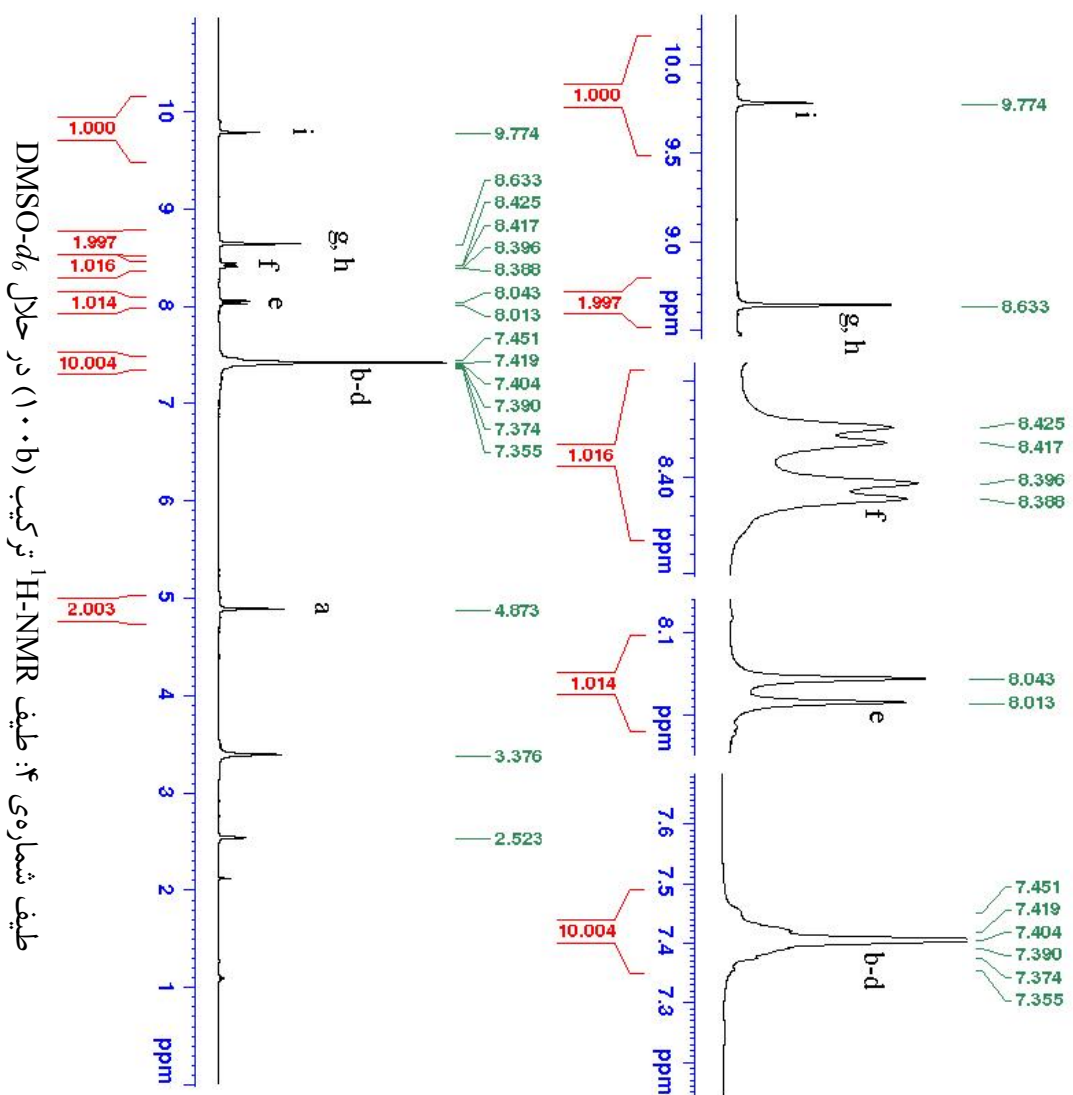
پیوست‌ها

[illegible]

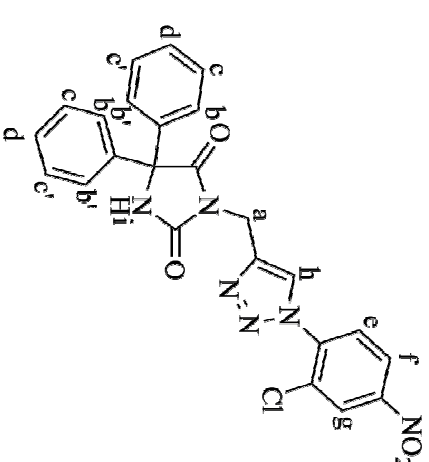




طیف شماری ۳: طیف IR ترکیب (۱۰۰a)



طیف شماره‌ی ۴: طیف ^1H -NMR ترکیب (۱۰۰b) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME Aug13-2018-nmr
EXPNO 23
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180813
Time 14.44
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm F4BBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.031699 Hz
AQ 5.455952 sec
RG 127.27
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLM1 6.40000010 W

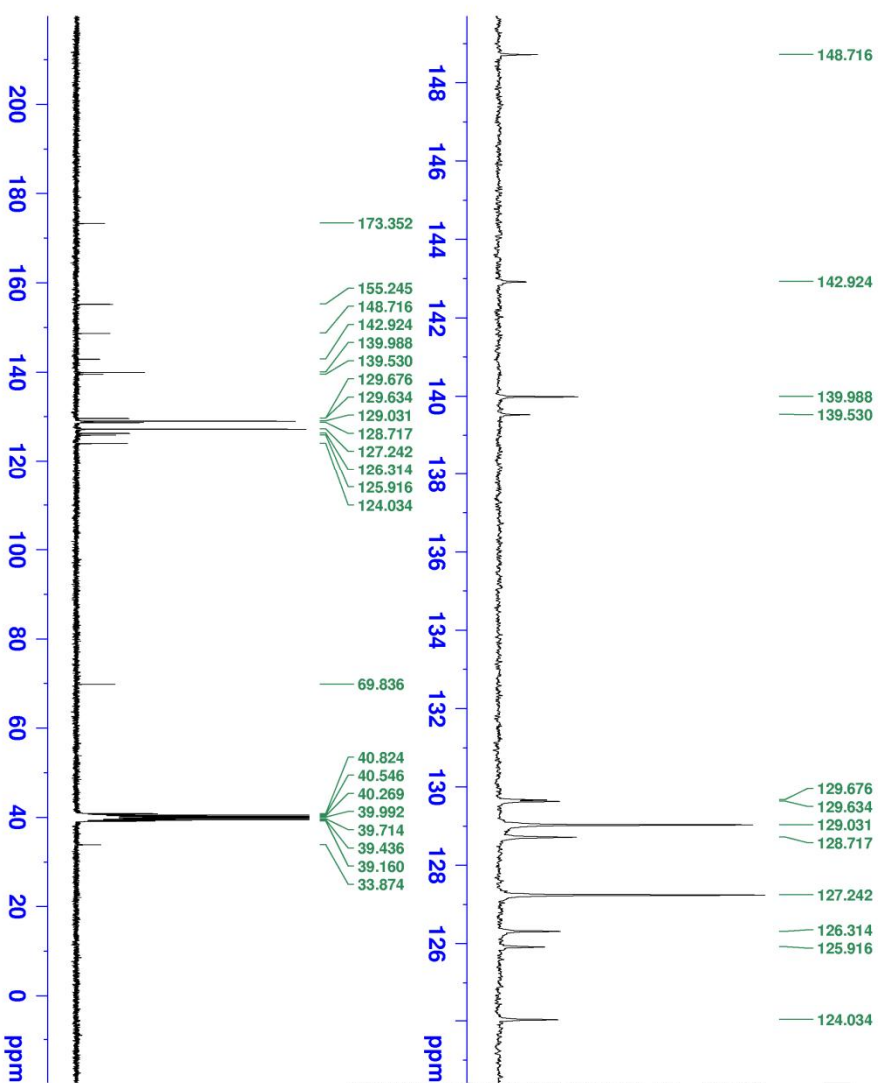




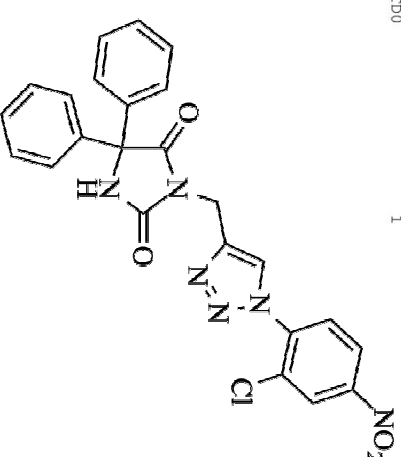
Current Data Parameters
NAME Aug23-2018-nmr
EXPNO 62
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180825
Time 12.14
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO B8-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 256
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.4 K
D1 2.00000000 sec
TD0 0.03000000 sec
1



طیف شماری ۵: طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۰۰b) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



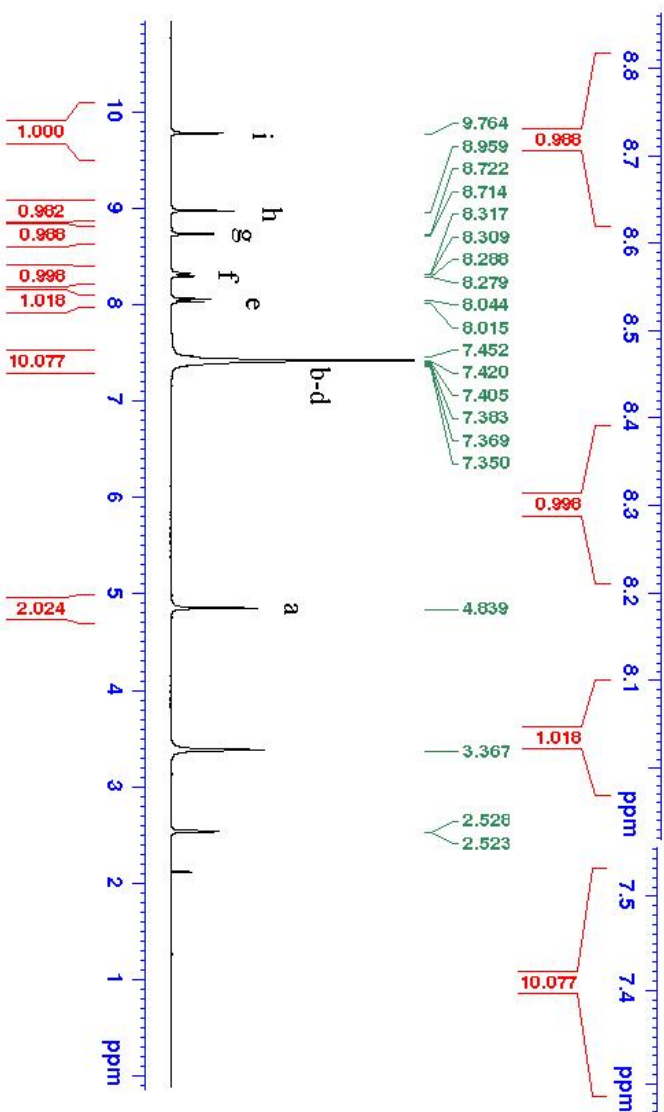
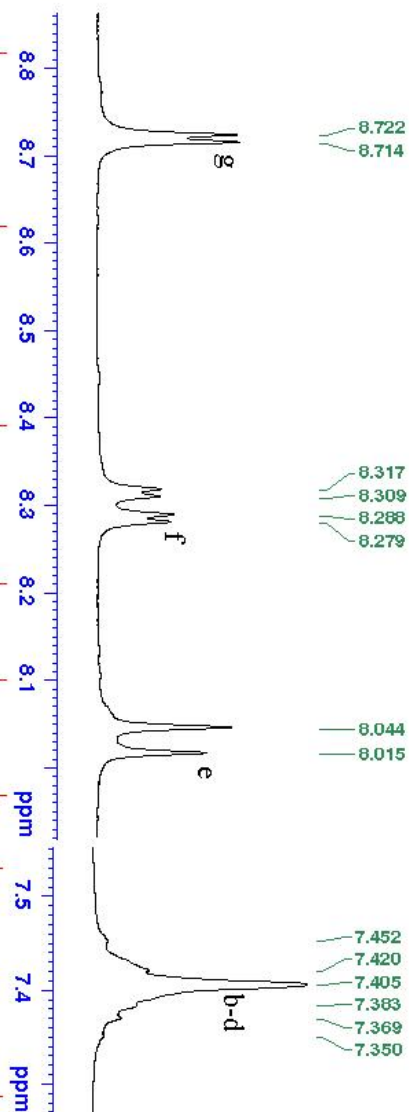
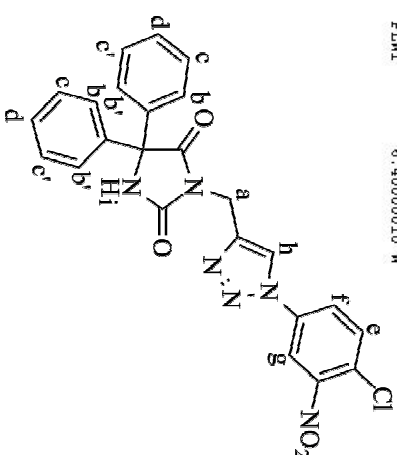


Current Data Parameters
NAME Ang13-2018-nmr
EXPNO 26
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180813
Time 14.51
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 158.22
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.7 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLM1 6.40000010 W



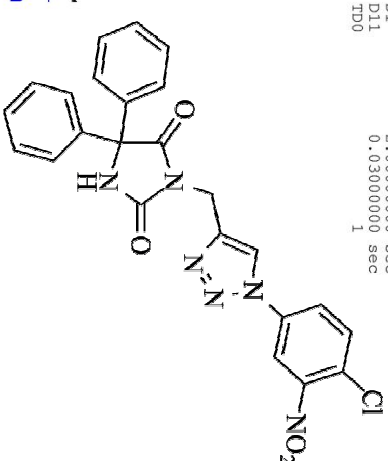
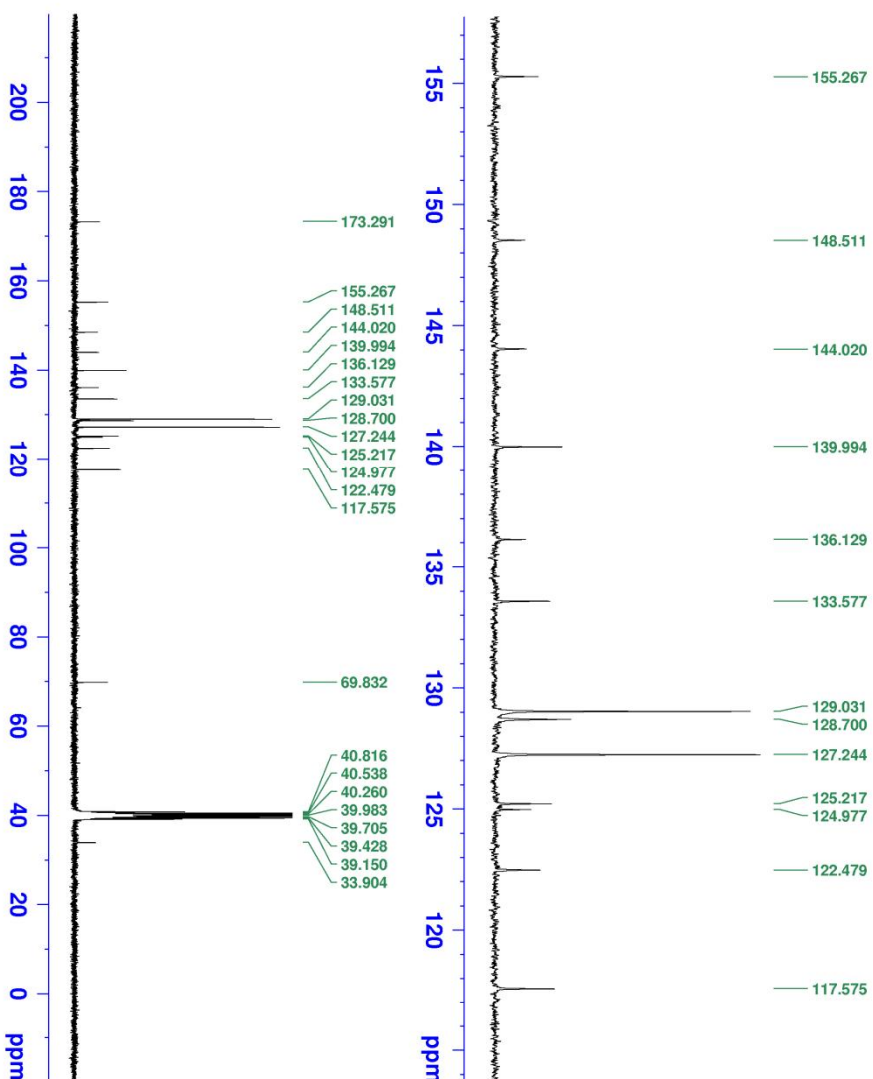
طیف شماری ۶: طیف ^1H -NMR ترکیب (۱۰۰) در حلال $\text{DMSO}-d_6$



Current Data Parameters
NAME Aug23-2018-nmr
EXPNO 63
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180825
Time 12.47
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 416
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
RG 202
PC 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.7 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1





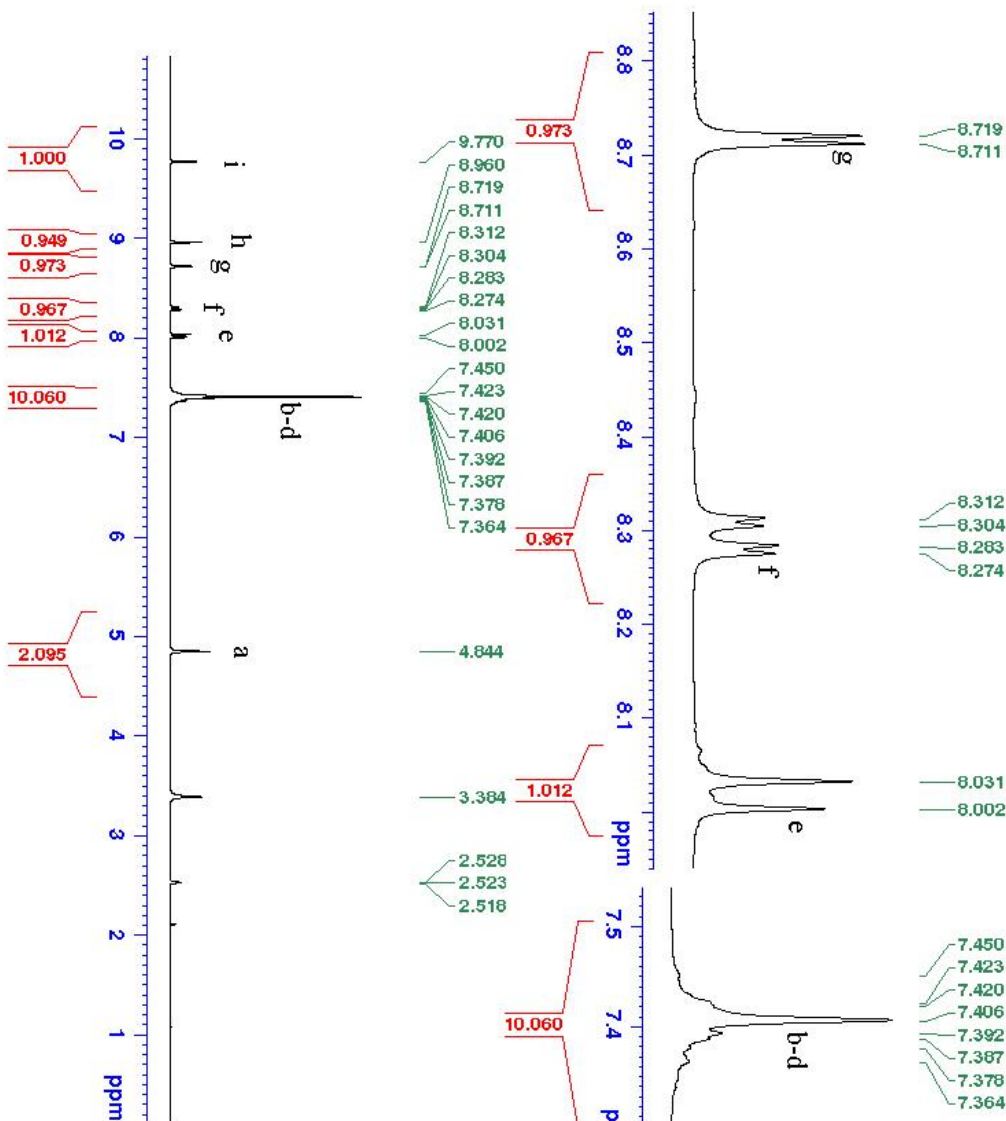
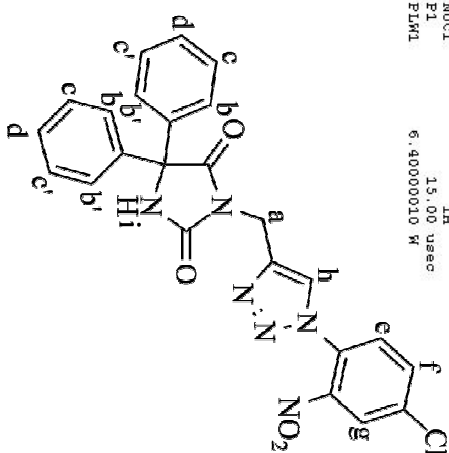
Current Data Parameters
NAME Aug13-2018-nmr
EXPNO 27
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180813
Time 14.58
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2

===== CHANNEL f1 =====
SF01 300.8118976 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W
PMT1

===== CHANNEL f2 =====
SF02 400.6182532 MHz
NUC2 13C
P2 12.00 usec
PL2 0.00000000 W
PMT2



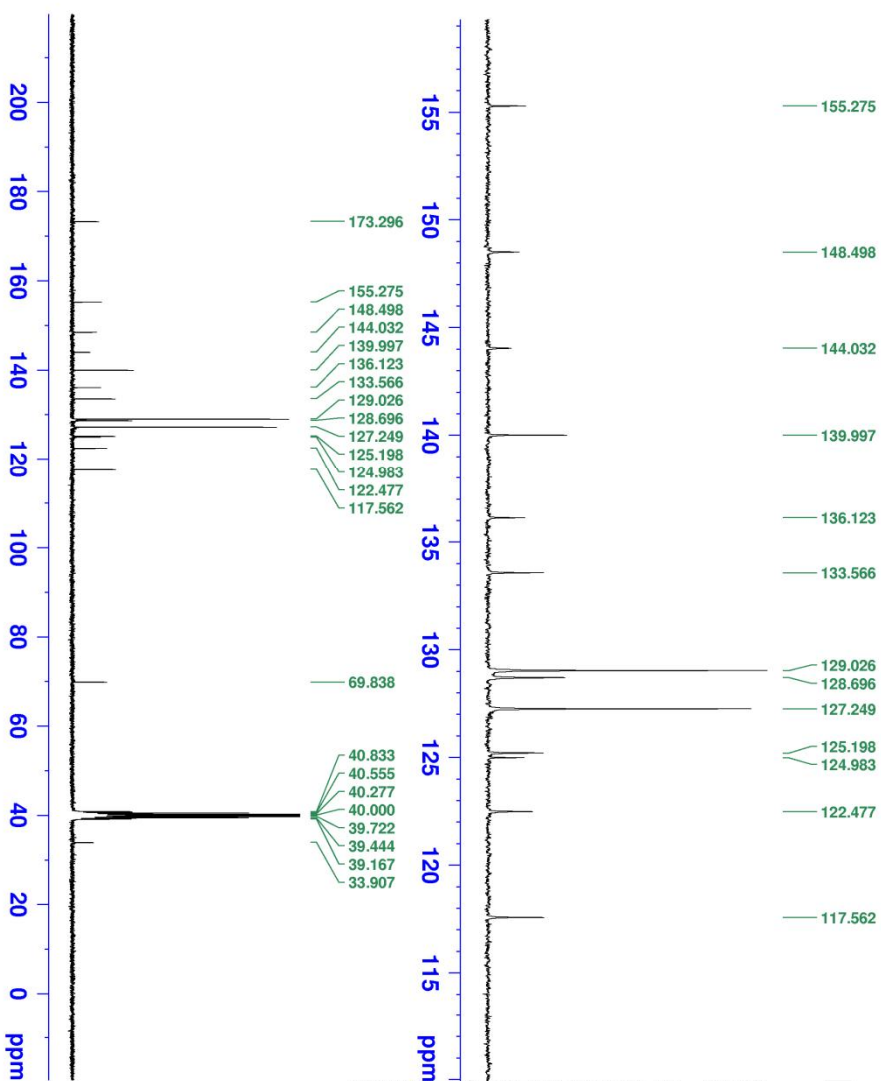
طیف شماری ۸: طیف ^1H -NMR ترکیب (۱۰۰d) در حلال $\text{DMSO}-d_6$



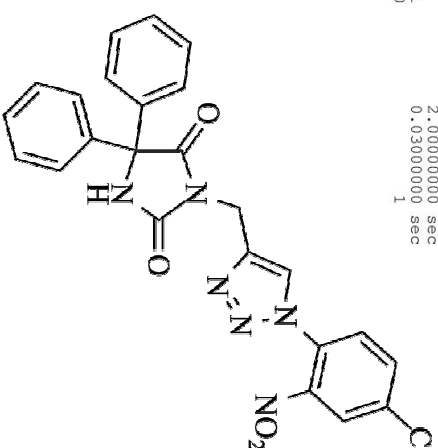
Current Data Parameters
NAME Aug23-2018-nmr
EXPNO 64
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180825
Time 13.08
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 256
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.227427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 27.202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.6 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1



طیف شماره‌ی ۹: طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۰۰d) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



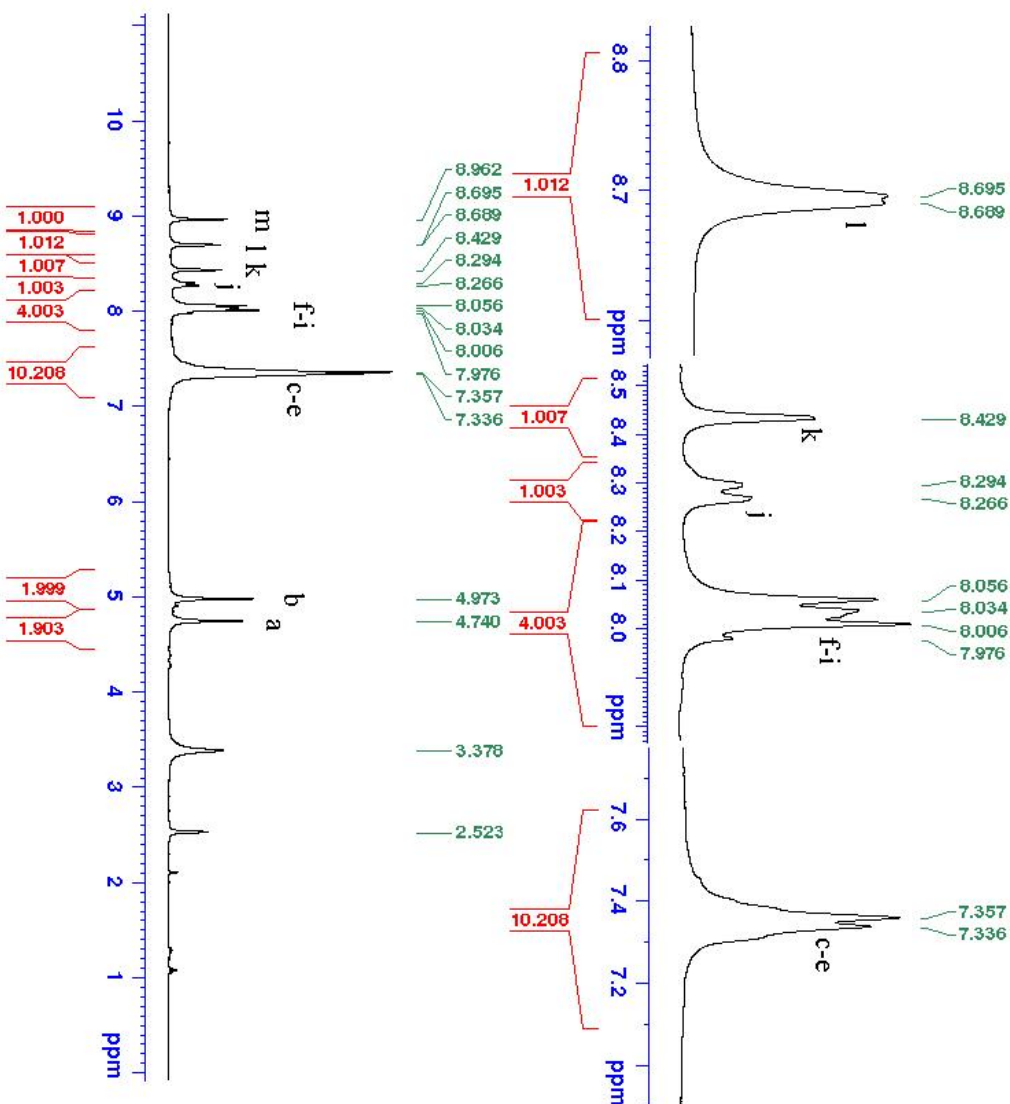
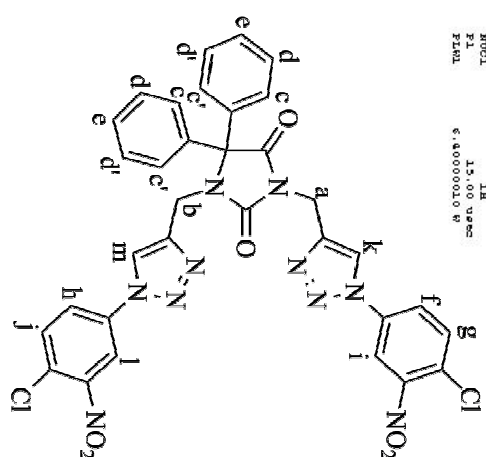


Current Data Parameters
NAME Oct18-2018-nmr3_1_topop1a
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20181018
Time 10.47
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 600.613 MHz
FIDRES 0.091439 Hz
AQ 5.432392 sec
RG 118.92
IN 83.200 usec
DE 2261.00 K
TE 300.2 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
PULPROG zgpg30
PC 12.00 usec
PL1 0.00000000 W



طیف شماری ۱۰: طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۰۲a) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME Oct21-2018-nmr
EXPNO 32
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181021
Time_ 16.04

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-

PULPROG zgpg30
TD 65536

SOLVENT DMSO
NS 1024

DS 4
SWH 18115.941 Hz

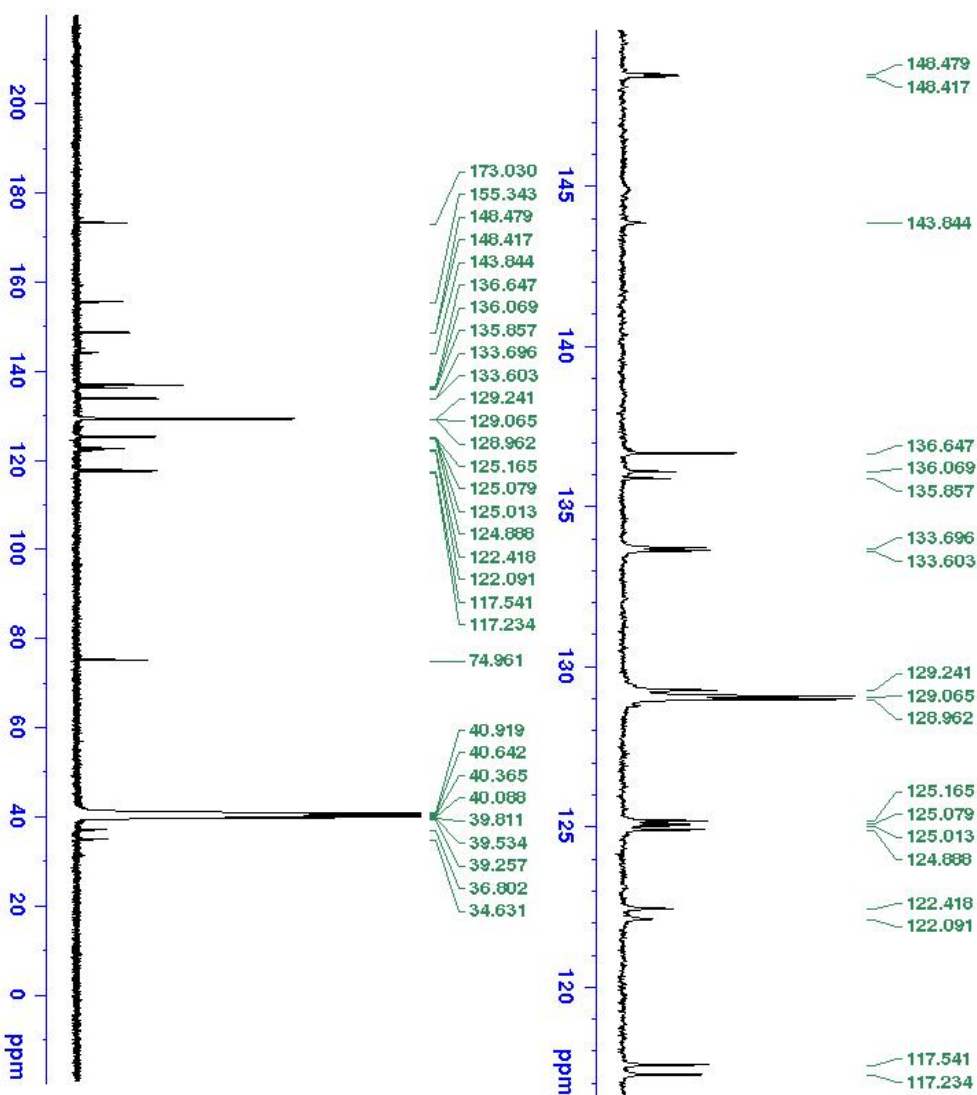
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec

RG 202
RG 27.600 usec

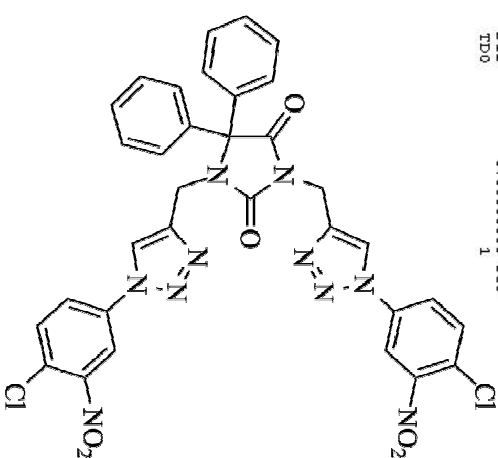
DW 6.50 usec
DE 297.2 K

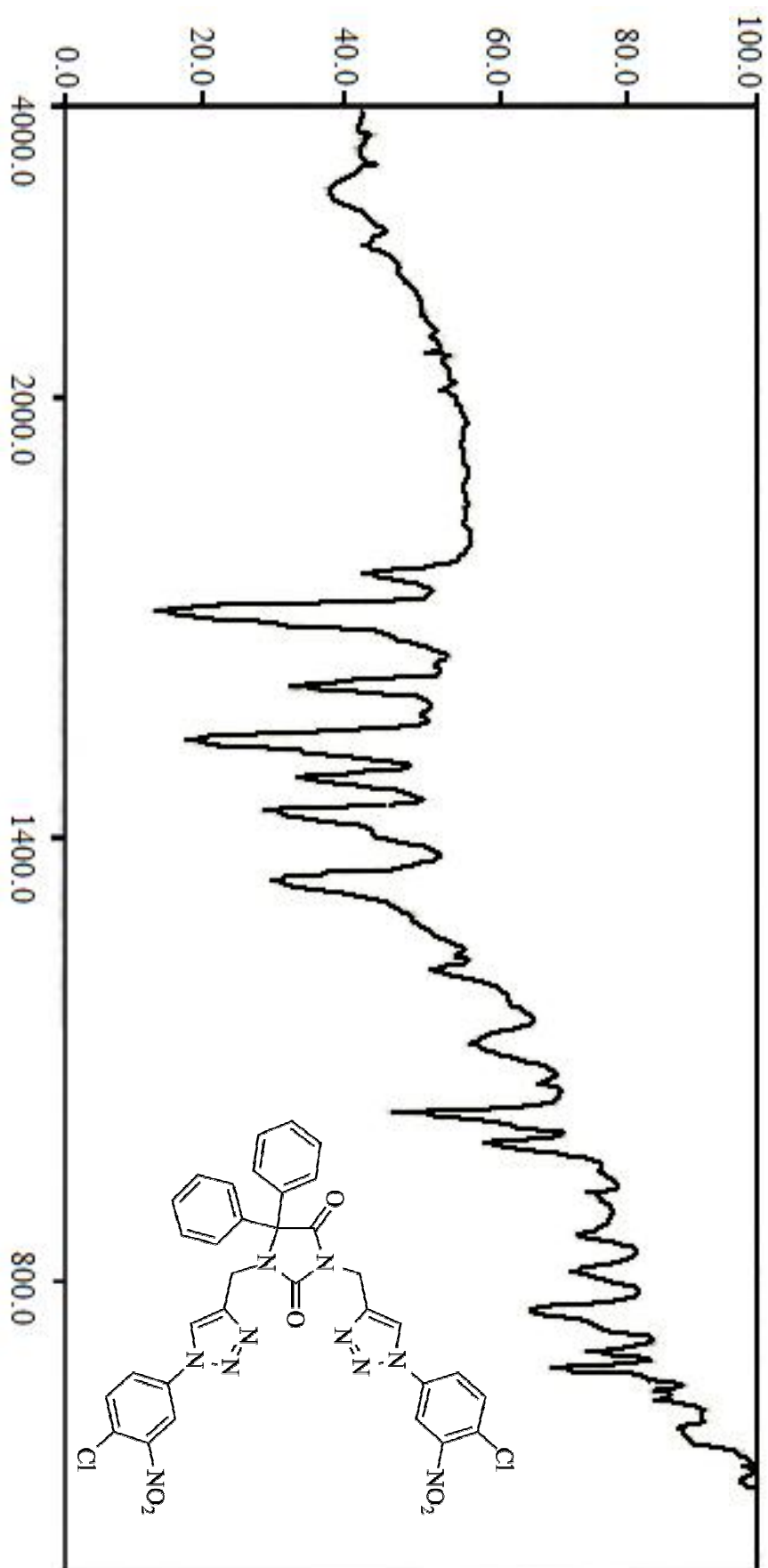
TE 2.00000000 sec
D1 0.03000000 sec

D11 1
TD0

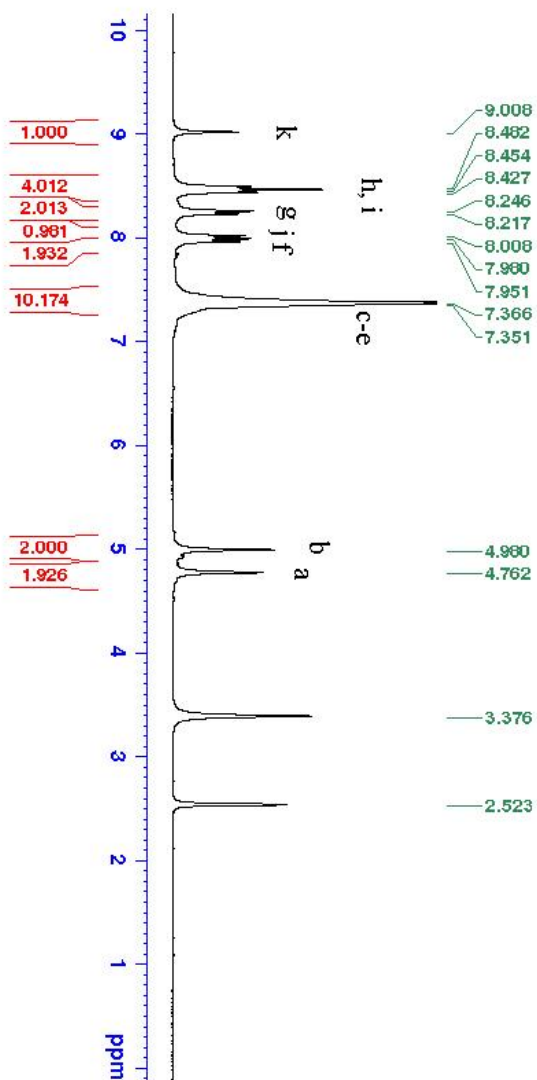
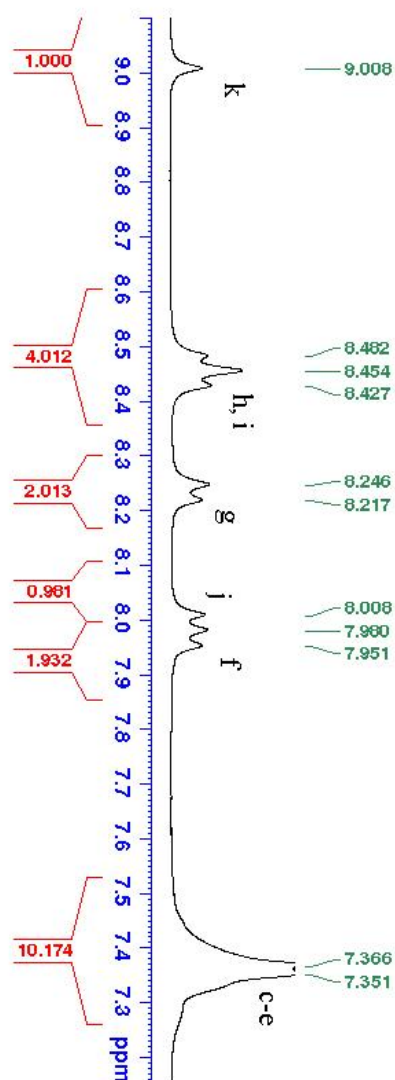


طیف شماری ۱: طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۰۲a) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

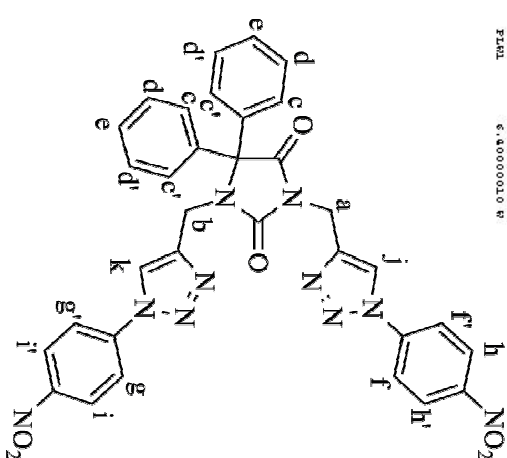




طیف شماری ۱۲: طیف IR ترکیب (۱۰۲a)



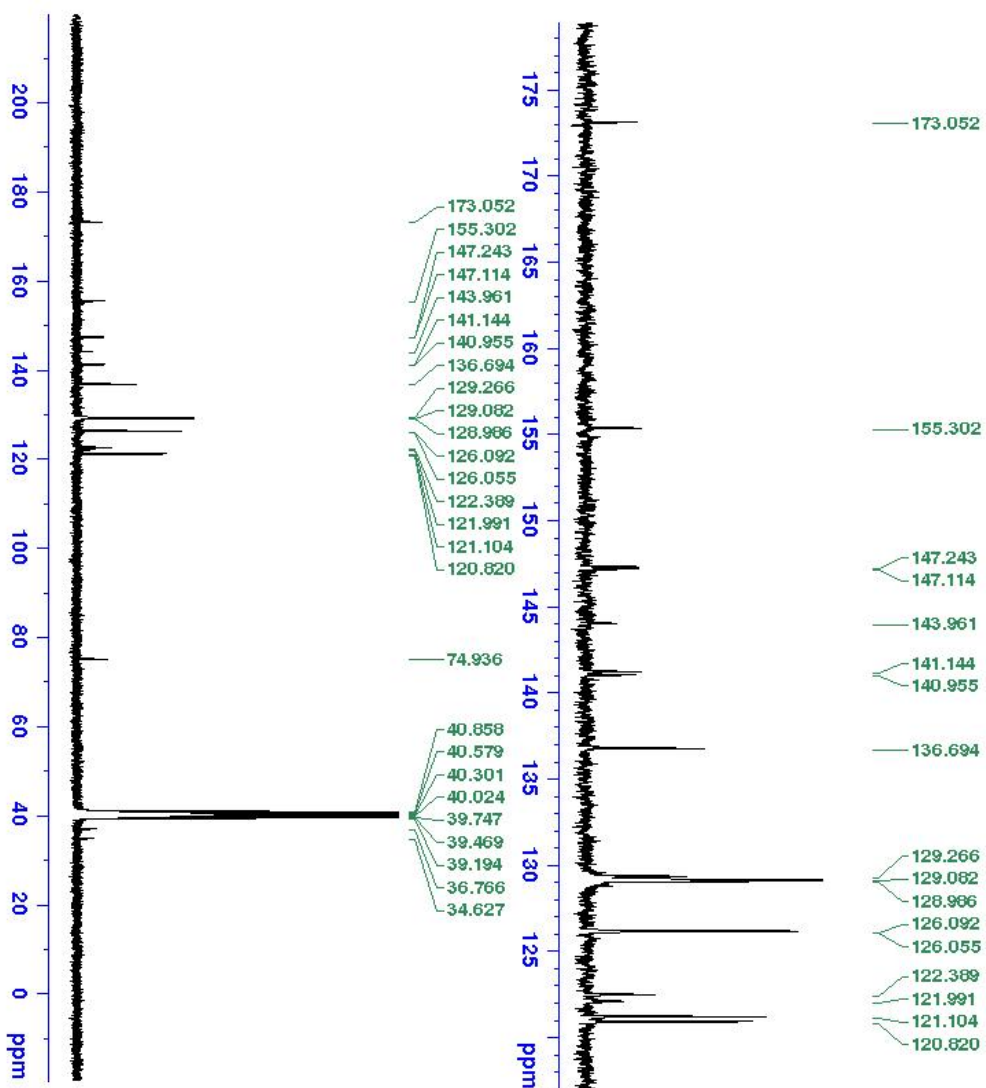
طیف شماره‌ی ۱۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۰۳b) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



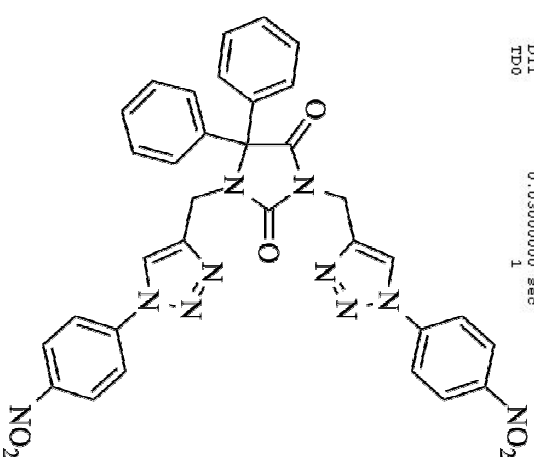


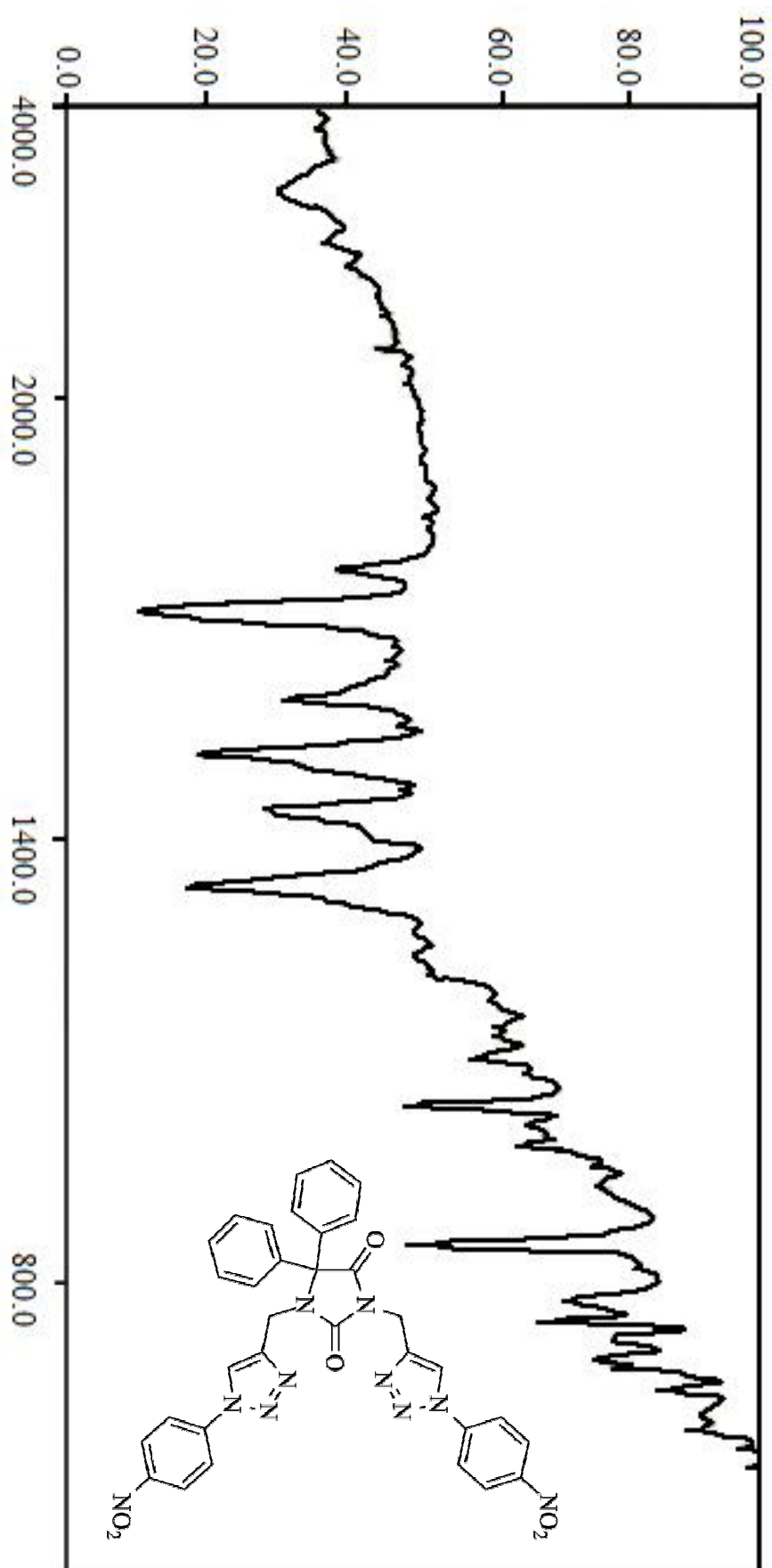
Current Data Parameters
NAME Nov06-2018-nmr
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181106
Time_ 10.13
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 4
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 296.2 K
D1 2.000000000 sec
D11 0.030000000 sec
TD0 1

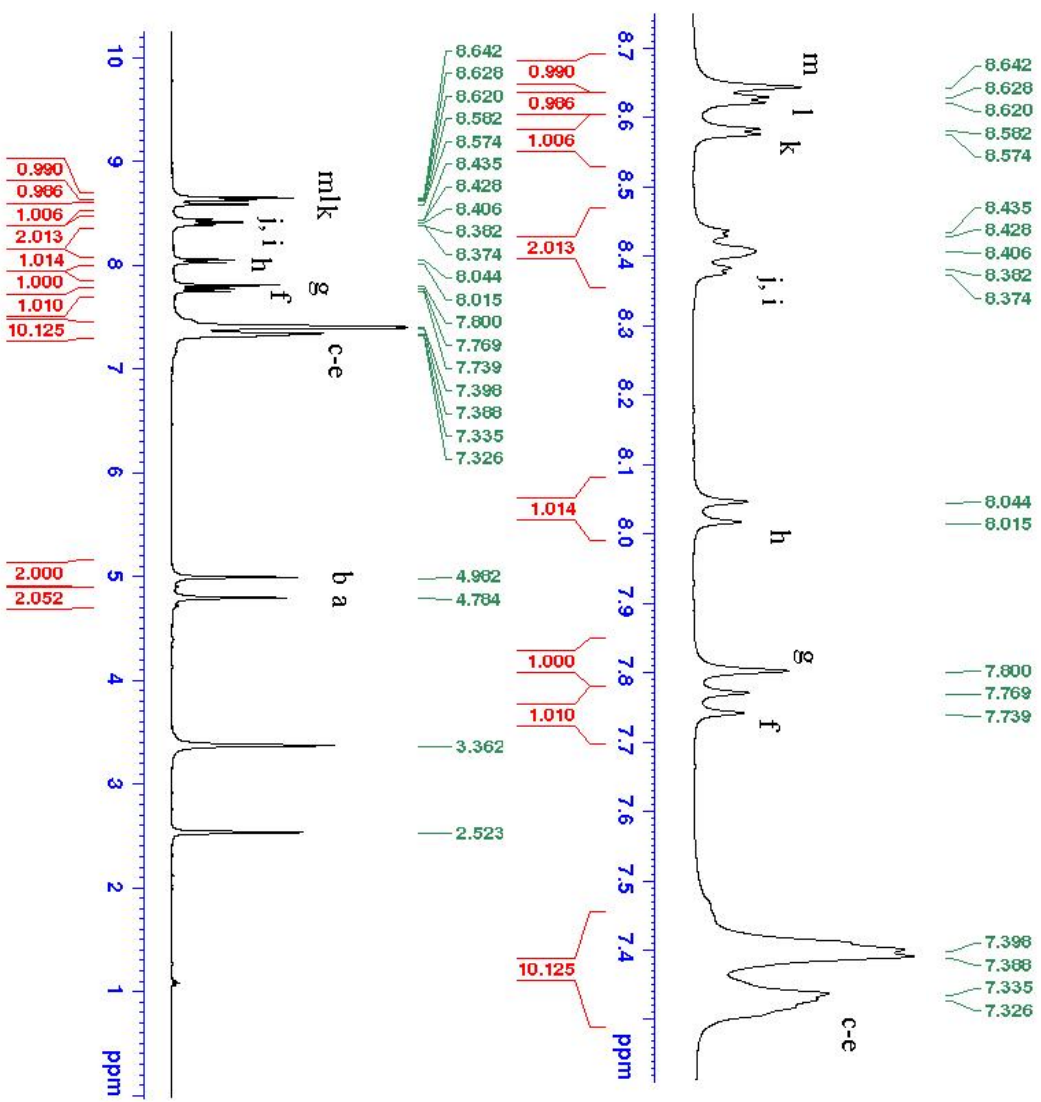


طیف شماری ۱۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۰۲b) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

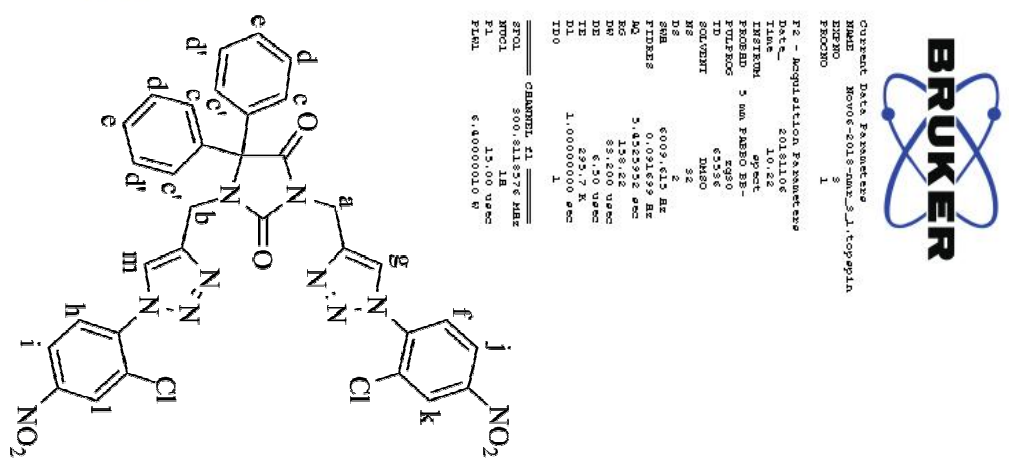




طیف شماری ۱۵: طیف IR ترکیب (۱۰۲b)

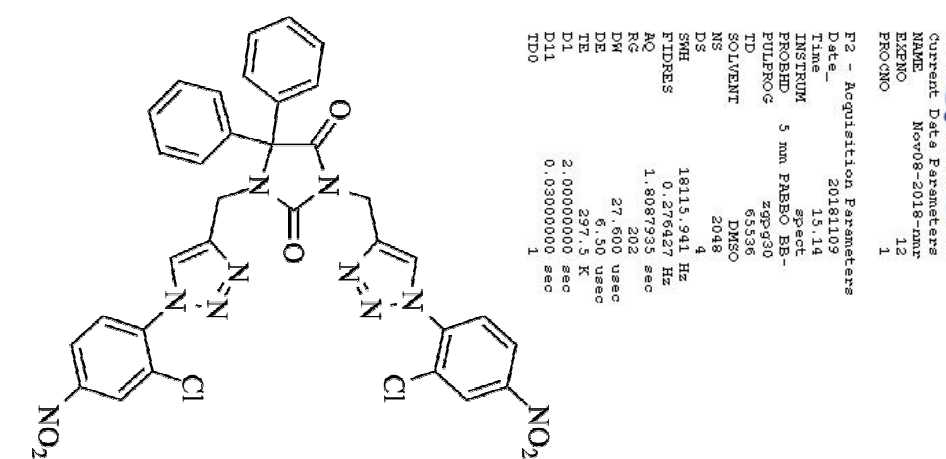
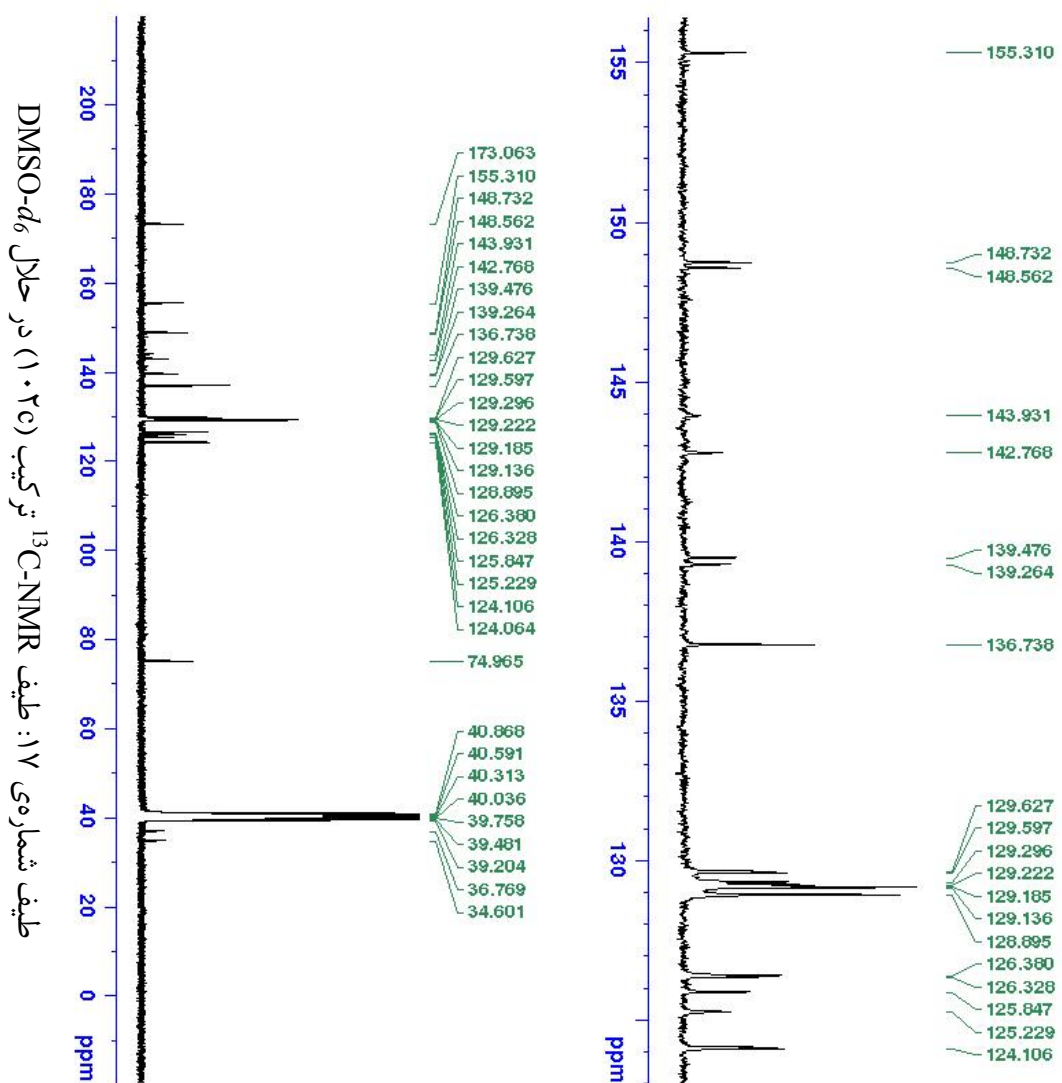


طیف شماره‌ی ۱c: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۰۲c) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters

NAME	MOV06-2018-may-3_1_top spin
EXPNO	3
PROCNO	1
F2 - Acquisition Parameters	
Date_	20180503
Time	10.22
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm PABBO BB-
PULPROG	zgpg30
TD	65536
SOLVENT	DMSO
NS	32
DS	2
SWH	6007.613 Hz
FIDRES	0.001639 Hz
AQ	3.485352 sec
RG	327.32
DW	88.400 nsec
DE	6.50 nsec
TE	293.7 K
DE	1.00000000 sec
TD0	1
===== CHANNEL f1 =====	
NUC1	^1H
NUC2	^1H
FL	13.00 nsec
PL	0.00000010 V

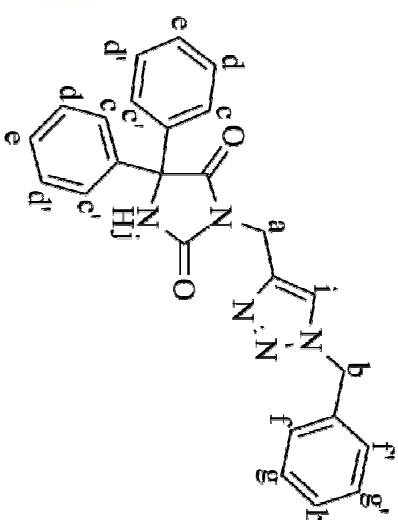
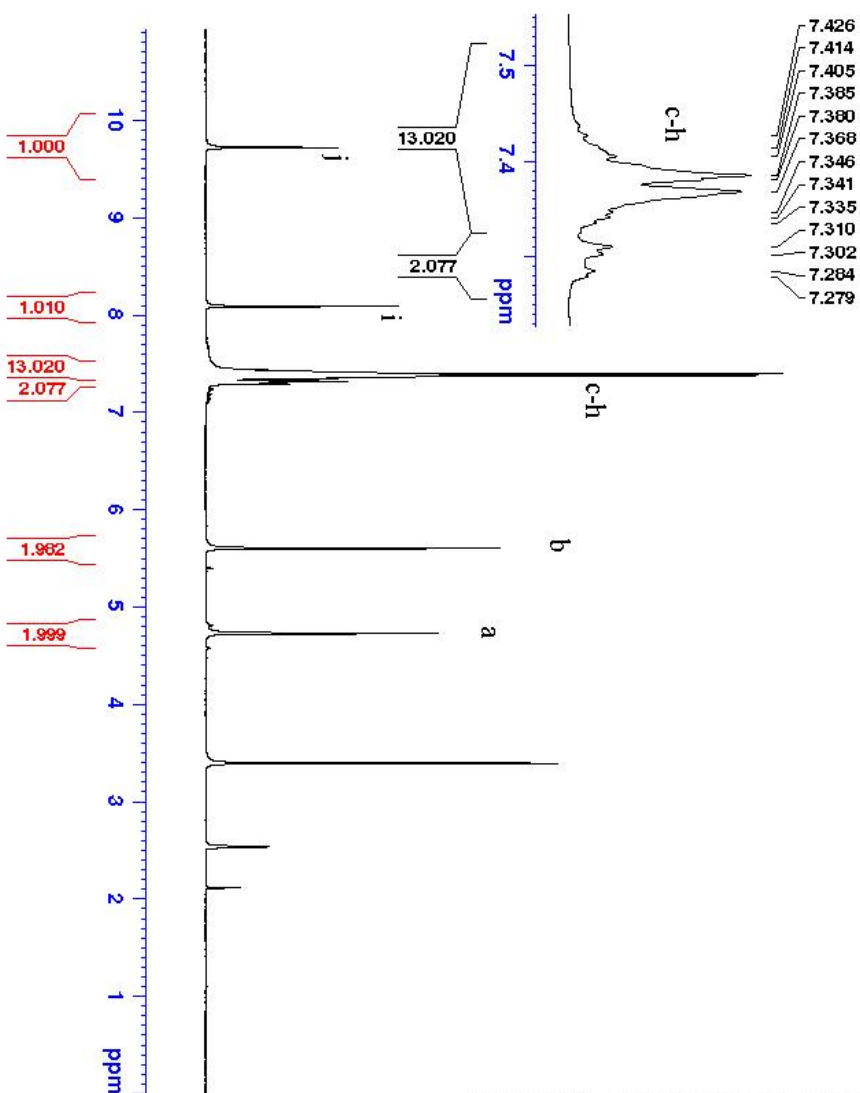




Current Data Parameters
NAME Aug13-2018-nmr
EXPNO 28
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180813
Time 15.06
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091639 Hz
AQ 5.4525932 sec
RG 113.32
DW 83.200 usec
DE 6.30 usec
TE 296.7 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

9.712
8.082
7.437
7.426
7.414
7.405
7.385
7.380
7.368
7.346
7.341
7.335
7.310
7.302
7.284
7.279
5.592
4.719
3.382
2.528
2.522
2.517



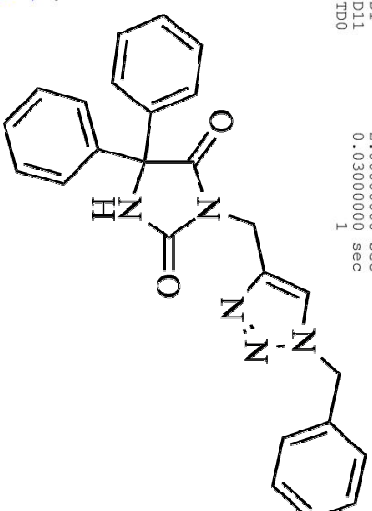
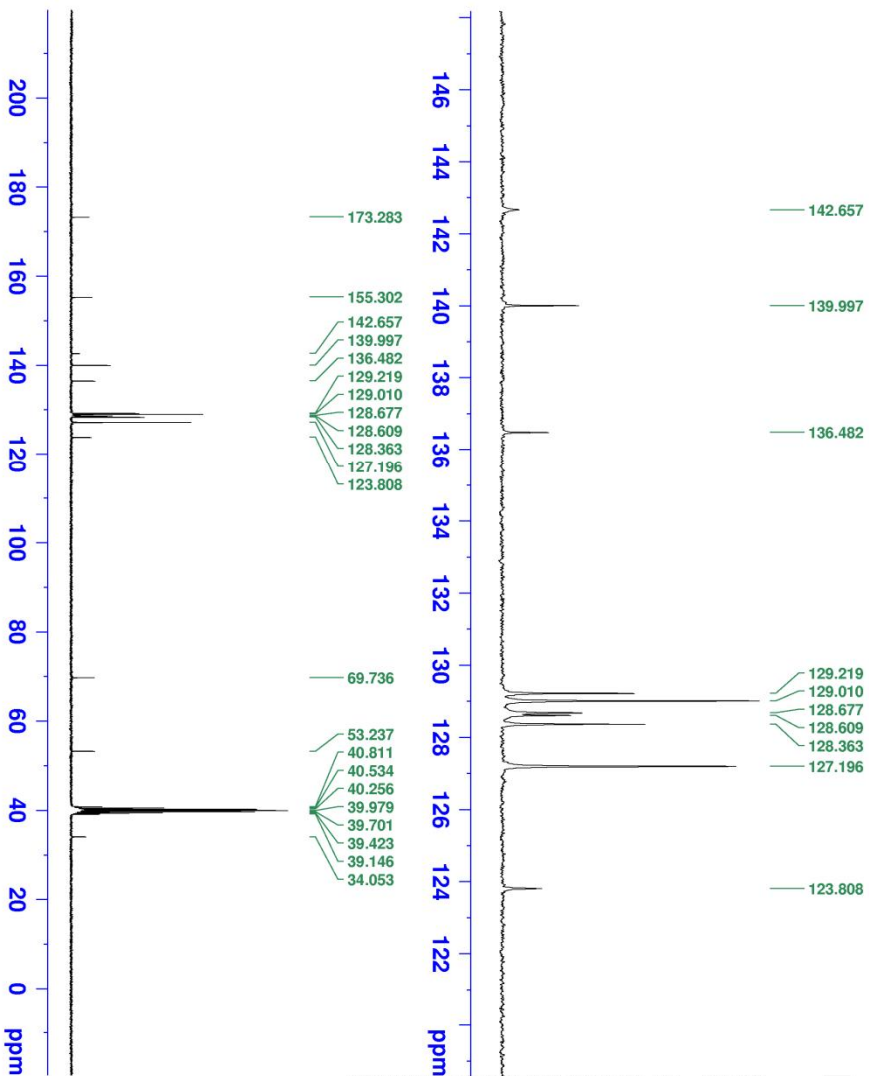
طیف شماری ۱۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۰۴a) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME Aug23-2018-nmr
EXPNO 65
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

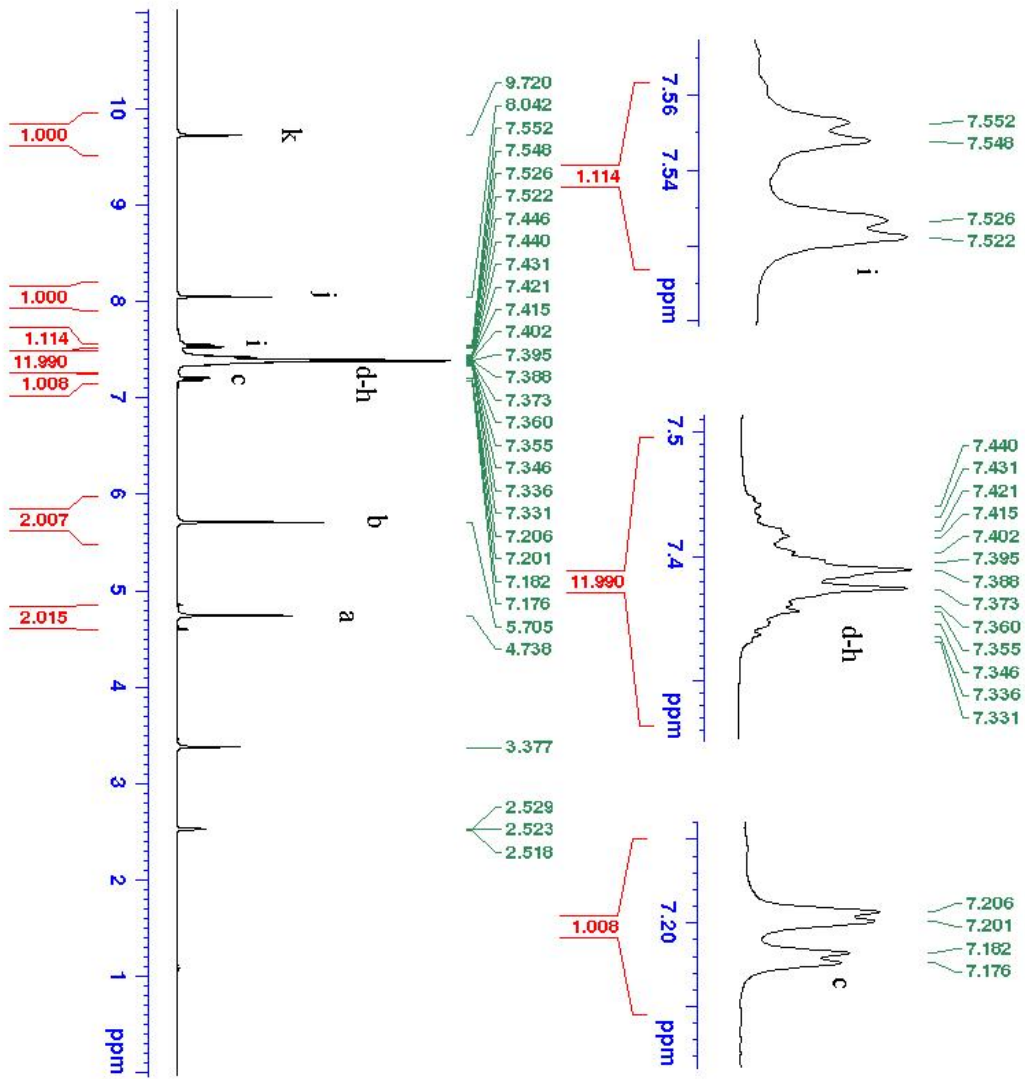
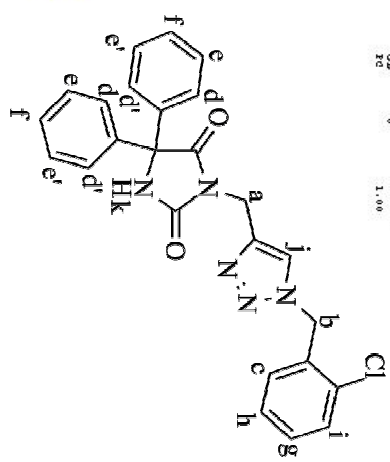
Date_ 20180825
Time 13.39
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 400
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
RG 1.8087935 sec
RG 202
DE 27.600 usec
TE 297.6 K
D1 2.00000000 sec
D11 6.50 usec
TD0 0.030000000 sec
1



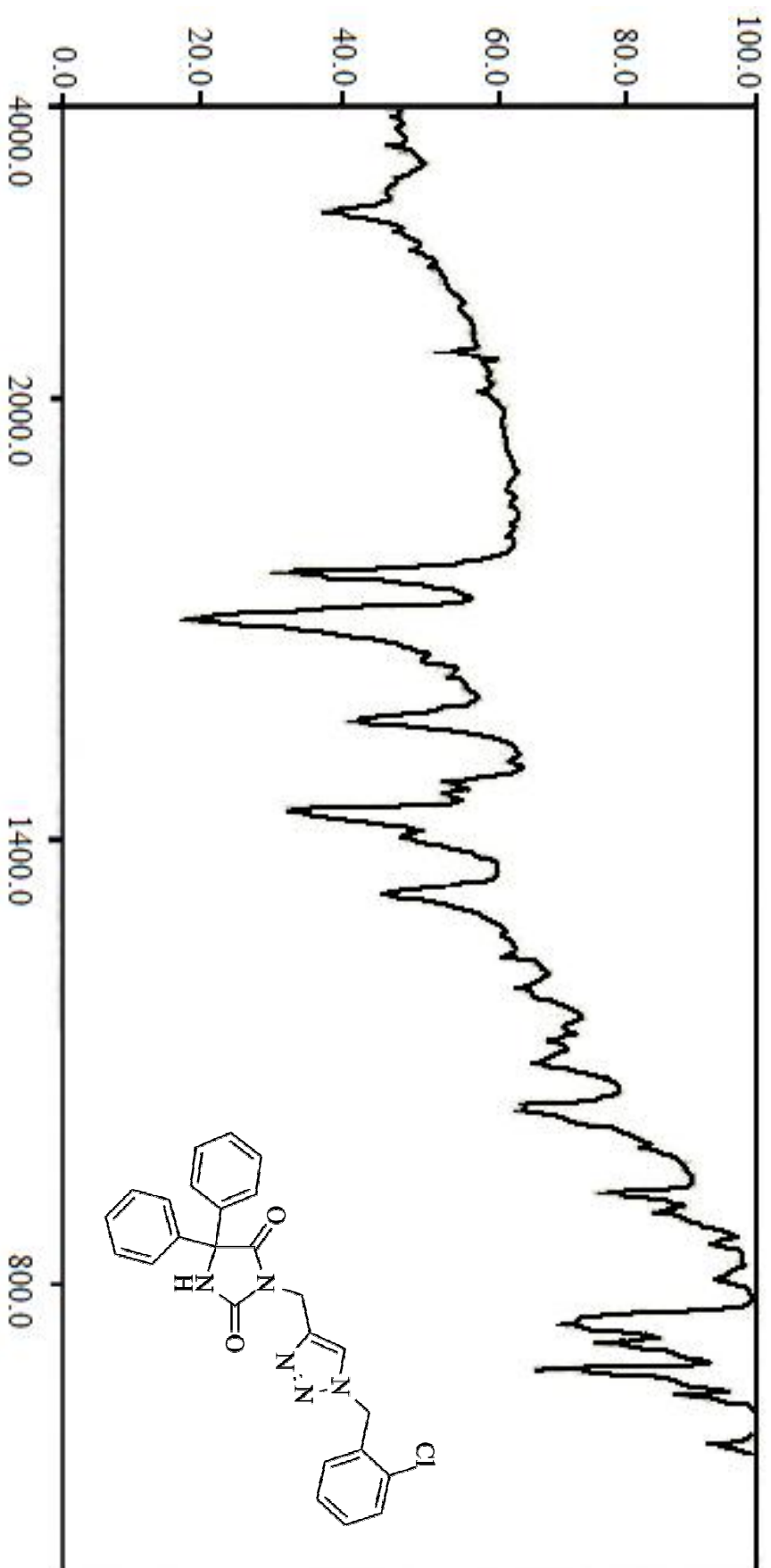
طیف شماری ۱۹: طیف ^{13}C -NMR در حلال $\text{DMSO}-d_6$



Sample: Data Processing
 NAME: M 11-Oct-01-2015-run_16_1-16.gp
 EXPTNO: 12
 PROCNO: 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 2011091
 Time 09:41
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO 5B-
 PULPROG zgpg30
 TO 6326
 SOLVENT DMSO
 NS 16
 DS 4
 SWH 6007.615 Hz
 FIDRES 0.091697 Hz
 AQ 0.021376 Hz
 RG 327.5
 DQ 112.26 Hz
 DE 83.600 uV
 TE 300.3 K
 TR 1.00000000 sec
 T0 1
 ===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.613576 MHz
 P1 12.00 uV
 PL1 0 dB
 RF 15.00 uV
 Z1 5.00000010 W
 FIDEL 6.00000010 W
 F2 - Processing parameters
 SI 65535
 SF 300.6100000 MHz
 DSF 0 MHz
 ASB 0
 LB 0.20 Hz
 GB 0
 PC 1.00



طیف شماری ۲۰: طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۰۴b) در حلال DMSO-d₆

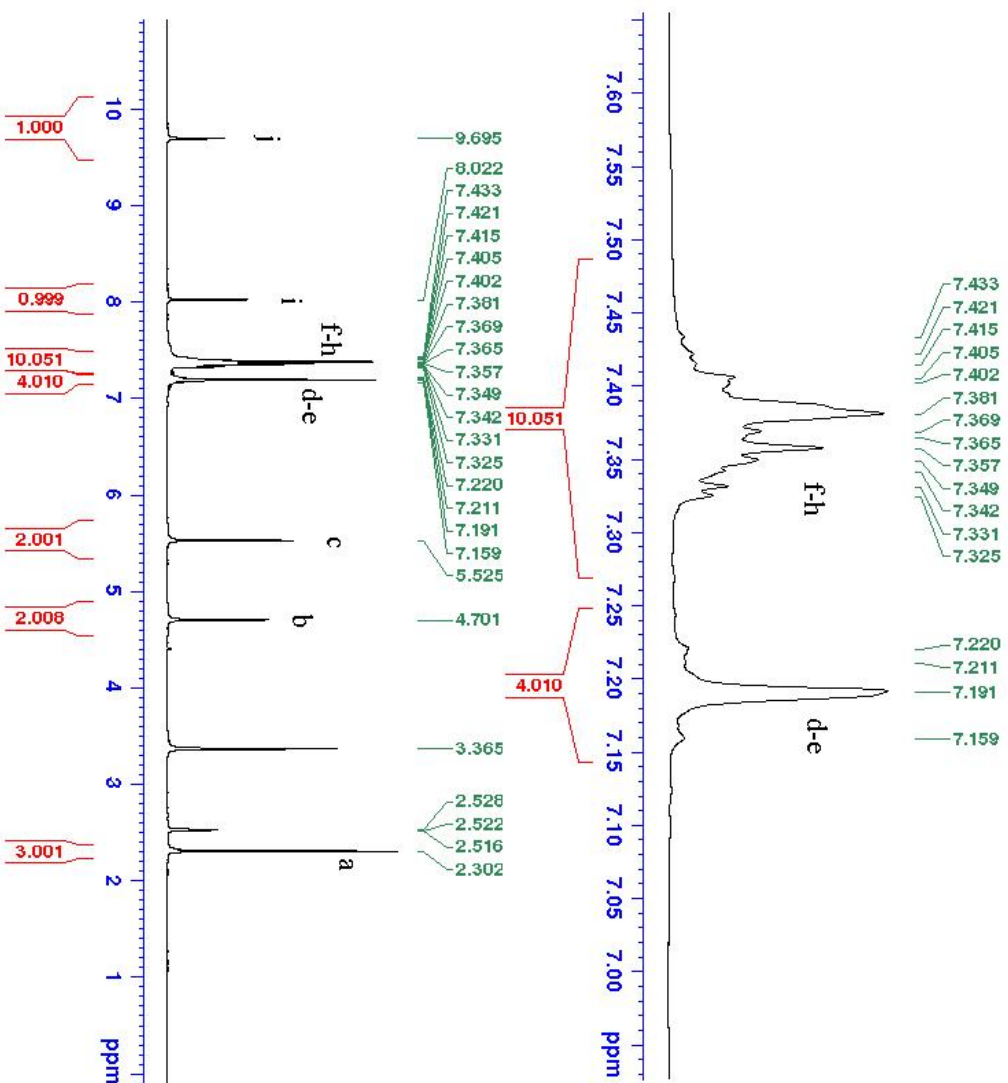
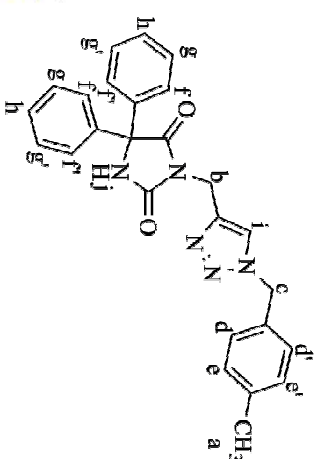


طیف شماری ۲۲: طیف IR ترکیب (۱۰۴b)

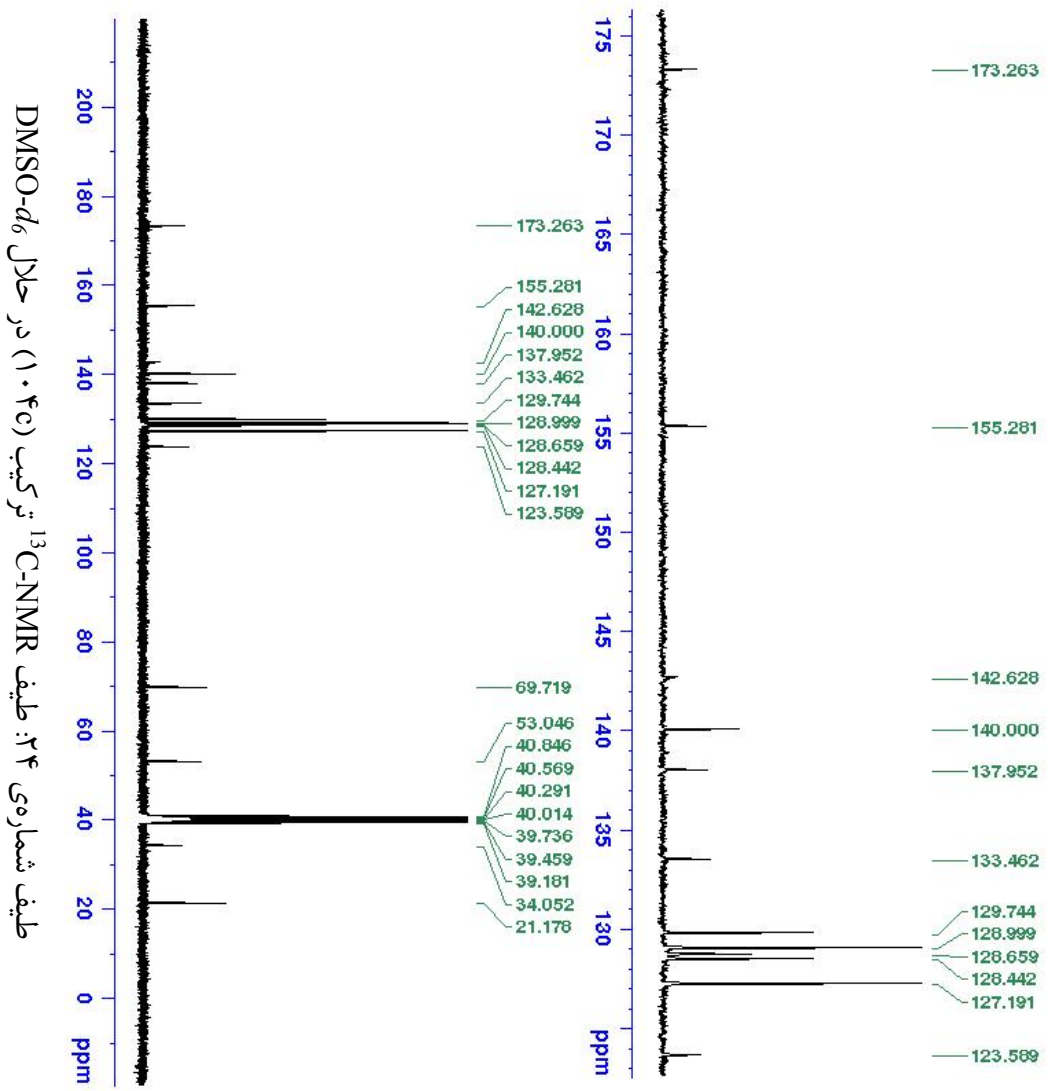


Current Data Parameters
NAME Oct06-2018-nmr
EXPNO 123
PROCNO 1

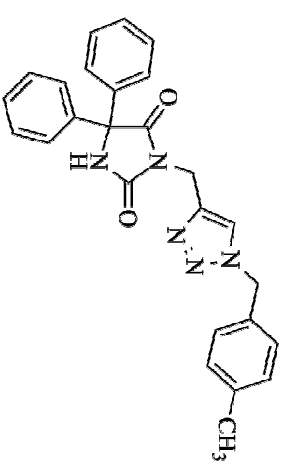
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181008
Time 19.10
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 40
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4925932 sec
RG 143.92
DW 83.200 usec
DE 6.30 usec
TE 300.3 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1



طیف شماری ۲۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۰۴) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

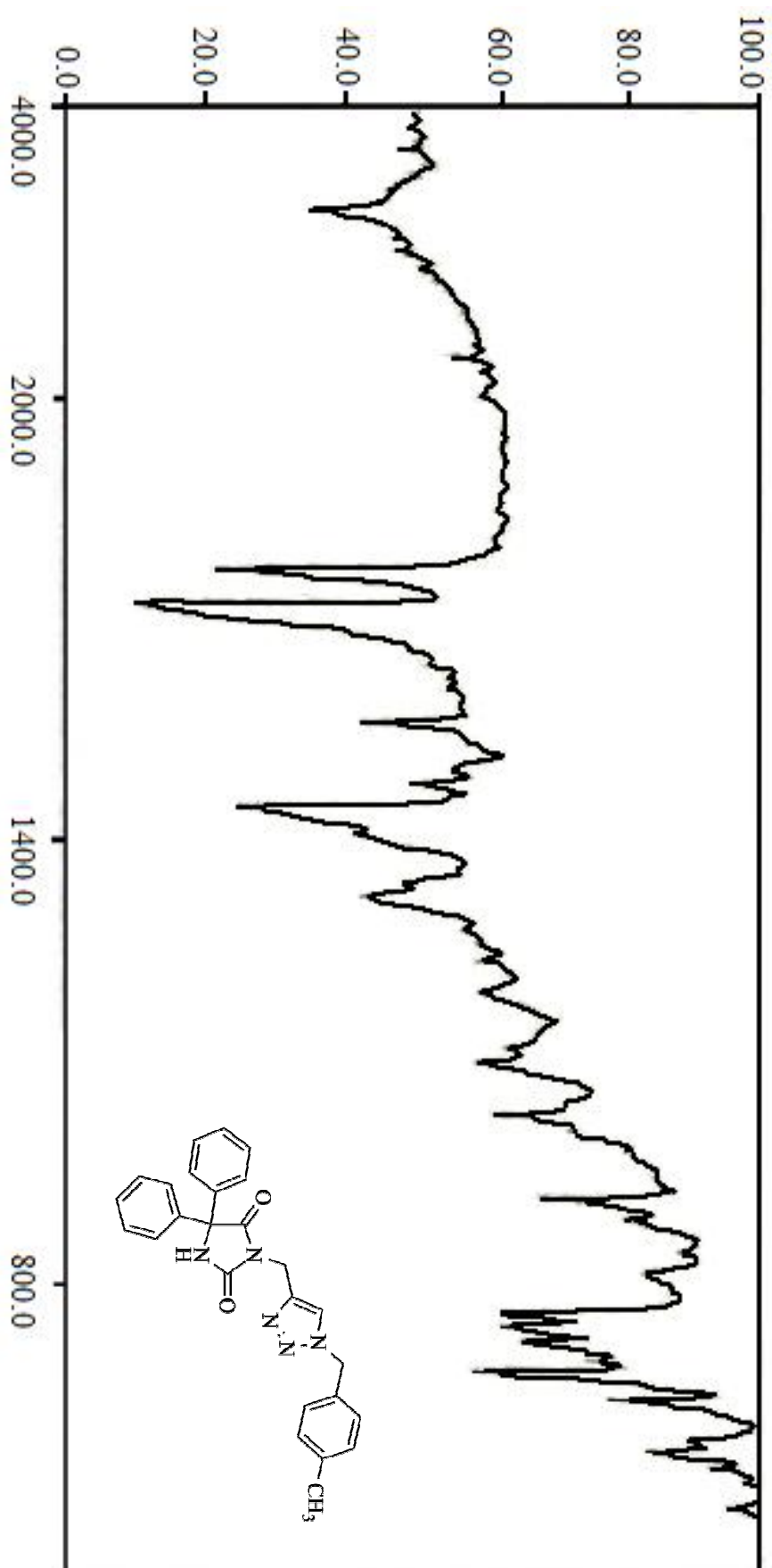


طیف شماری ۲۴: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱۰۴c) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

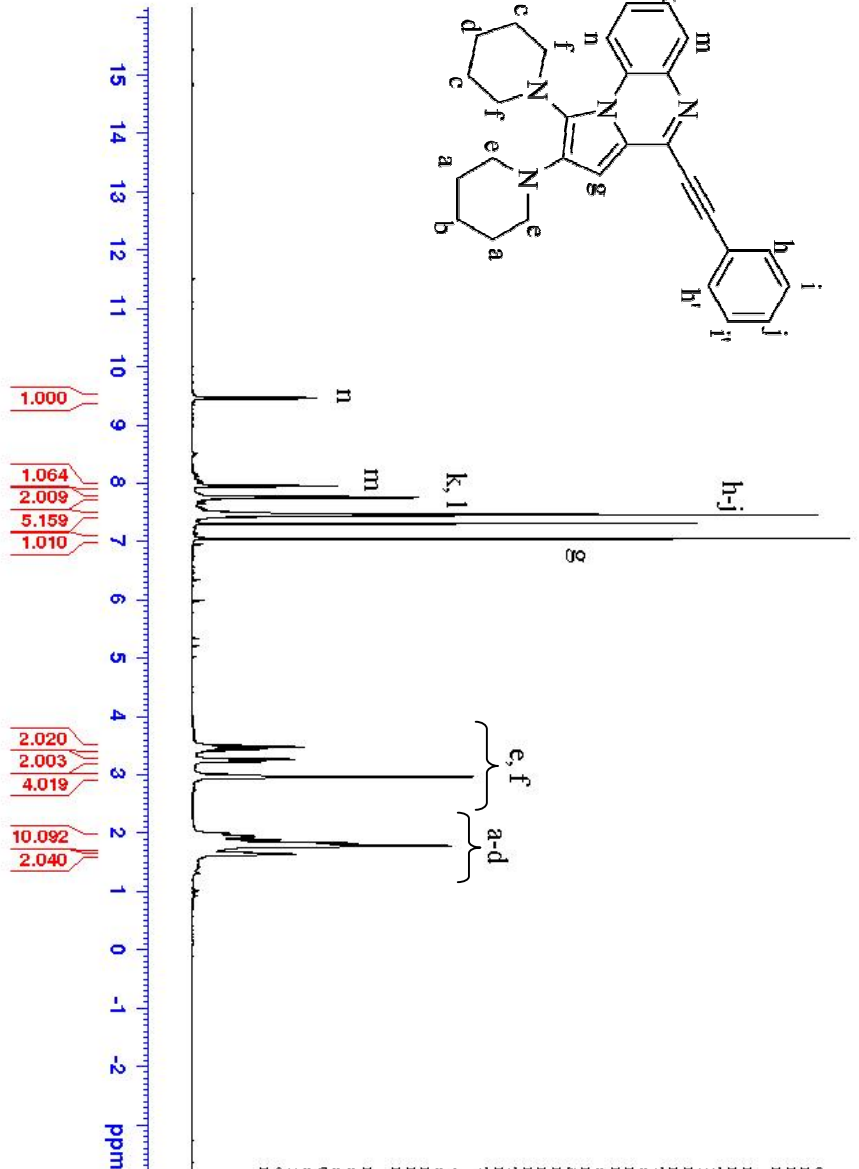
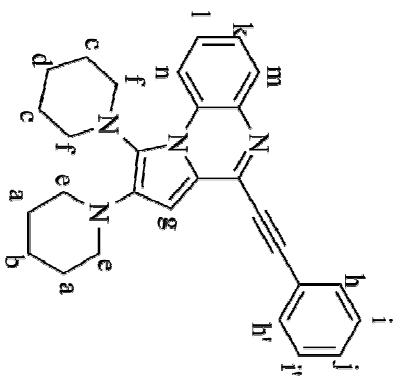


BRUKER

QNP-1H 125 MHz, 5 mm BBO, 1H, 13C, 15N, 19F, 31P, 77Se, 129Xe, 151Eu, 163La, 171Yb, 173Yb, 199Au, 209Bi, 207Pb, 205Tl, 223Rn, 225Ac, 227Ac, 229Th, 231Pa, 233U, 235U, 238U, 244Pu, 247Pu, 252Cf, 254Cf, 258Cf, 261Cf, 265Cf, 267Cf, 271Cf, 273Cf, 281Cf, 285Cf, 287Cf, 294Cf, 298Cf, 300Cf, 304Cf, 306Cf, 308Cf, 310Cf, 312Cf, 314Cf, 316Cf, 318Cf, 320Cf, 322Cf, 324Cf, 326Cf, 328Cf, 330Cf, 332Cf, 334Cf, 336Cf, 338Cf, 340Cf, 342Cf, 344Cf, 346Cf, 348Cf, 350Cf, 352Cf, 354Cf, 356Cf, 358Cf, 360Cf, 362Cf, 364Cf, 366Cf, 368Cf, 370Cf, 372Cf, 374Cf, 376Cf, 378Cf, 380Cf, 382Cf, 384Cf, 386Cf, 388Cf, 390Cf, 392Cf, 394Cf, 396Cf, 398Cf, 400Cf, 402Cf, 404Cf, 406Cf, 408Cf, 410Cf, 412Cf, 414Cf, 416Cf, 418Cf, 420Cf, 422Cf, 424Cf, 426Cf, 428Cf, 430Cf, 432Cf, 434Cf, 436Cf, 438Cf, 440Cf, 442Cf, 444Cf, 446Cf, 448Cf, 450Cf, 452Cf, 454Cf, 456Cf, 458Cf, 460Cf, 462Cf, 464Cf, 466Cf, 468Cf, 470Cf, 472Cf, 474Cf, 476Cf, 478Cf, 480Cf, 482Cf, 484Cf, 486Cf, 488Cf, 490Cf, 492Cf, 494Cf, 496Cf, 498Cf, 500Cf, 502Cf, 504Cf, 506Cf, 508Cf, 510Cf, 512Cf, 514Cf, 516Cf, 518Cf, 520Cf, 522Cf, 524Cf, 526Cf, 528Cf, 530Cf, 532Cf, 534Cf, 536Cf, 538Cf, 540Cf, 542Cf, 544Cf, 546Cf, 548Cf, 550Cf, 552Cf, 554Cf, 556Cf, 558Cf, 560Cf, 562Cf, 564Cf, 566Cf, 568Cf, 570Cf, 572Cf, 574Cf, 576Cf, 578Cf, 580Cf, 582Cf, 584Cf, 586Cf, 588Cf, 590Cf, 592Cf, 594Cf, 596Cf, 598Cf, 600Cf, 602Cf, 604Cf, 606Cf, 608Cf, 610Cf, 612Cf, 614Cf, 616Cf, 618Cf, 620Cf, 622Cf, 624Cf, 626Cf, 628Cf, 630Cf, 632Cf, 634Cf, 636Cf, 638Cf, 640Cf, 642Cf, 644Cf, 646Cf, 648Cf, 650Cf, 652Cf, 654Cf, 656Cf, 658Cf, 660Cf, 662Cf, 664Cf, 666Cf, 668Cf, 670Cf, 672Cf, 674Cf, 676Cf, 678Cf, 680Cf, 682Cf, 684Cf, 686Cf, 688Cf, 690Cf, 692Cf, 694Cf, 696Cf, 698Cf, 700Cf, 702Cf, 704Cf, 706Cf, 708Cf, 710Cf, 712Cf, 714Cf, 716Cf, 718Cf, 720Cf, 722Cf, 724Cf, 726Cf, 728Cf, 730Cf, 732Cf, 734Cf, 736Cf, 738Cf, 740Cf, 742Cf, 744Cf, 746Cf, 748Cf, 750Cf, 752Cf, 754Cf, 756Cf, 758Cf, 760Cf, 762Cf, 764Cf, 766Cf, 768Cf, 770Cf, 772Cf, 774Cf, 776Cf, 778Cf, 780Cf, 782Cf, 784Cf, 786Cf, 788Cf, 790Cf, 792Cf, 794Cf, 796Cf, 798Cf, 800Cf, 802Cf, 804Cf, 806Cf, 808Cf, 810Cf, 812Cf, 814Cf, 816Cf, 818Cf, 820Cf, 822Cf, 824Cf, 826Cf, 828Cf, 830Cf, 832Cf, 834Cf, 836Cf, 838Cf, 840Cf, 842Cf, 844Cf, 846Cf, 848Cf, 850Cf, 852Cf, 854Cf, 856Cf, 858Cf, 860Cf, 862Cf, 864Cf, 866Cf, 868Cf, 870Cf, 872Cf, 874Cf, 876Cf, 878Cf, 880Cf, 882Cf, 884Cf, 886Cf, 888Cf, 890Cf, 892Cf, 894Cf, 896Cf, 898Cf, 900Cf, 902Cf, 904Cf, 906Cf, 908Cf, 910Cf, 912Cf, 914Cf, 916Cf, 918Cf, 920Cf, 922Cf, 924Cf, 926Cf, 928Cf, 930Cf, 932Cf, 934Cf, 936Cf, 938Cf, 940Cf, 942Cf, 944Cf, 946Cf, 948Cf, 950Cf, 952Cf, 954Cf, 956Cf, 958Cf, 960Cf, 962Cf, 964Cf, 966Cf, 968Cf, 970Cf, 972Cf, 974Cf, 976Cf, 978Cf, 980Cf, 982Cf, 984Cf, 986Cf, 988Cf, 990Cf, 992Cf, 994Cf, 996Cf, 998Cf, 1000Cf



طیف شماری ۲۵: طیف IR ترکیب (۱۰۴c)

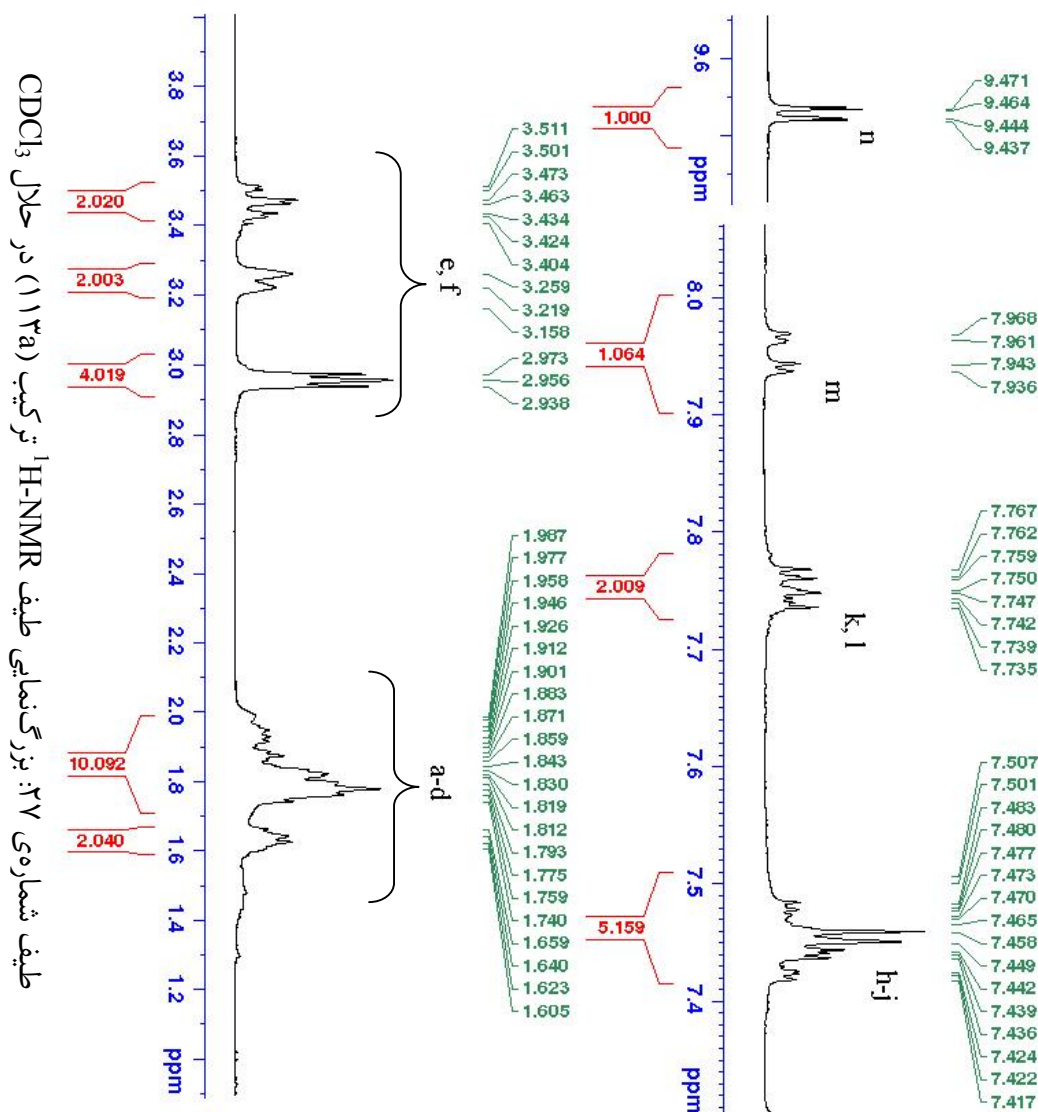
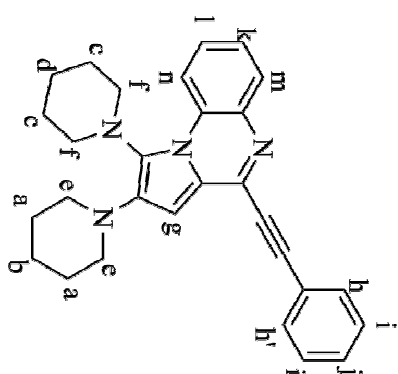


Current Data Parameters
 Name: 20171126_1_1-topppm
 ExpNO: 1
 PROCNO: 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20171126
 Time: 15.37
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm PABBO BB-
 PULPROG: zg30
 TD: 65536
 SFO: 300.13
 SOLVENT: CDCl3
 NS: 128
 DS: 4
 SCANS: 1
 FIDRES: 6009.615 Hz
 SFO1: 300.1316376 MHz
 AQ: 5.455958 sec
 RG: 181.36
 DW: 83.200 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 295.3 K
 D1: 1.00000000 sec
 TPO: 1
 ----- CHANNEL f1 -----
 SFO1: 300.1316376 MHz
 NUCL1: 13C
 P1: 15.00 usec
 PL1: 0.00 dB
 PL12: 6.40000010 W
 F2 - Processing parameters
 SI: 65536
 SF: 300.1310000 MHz
 KDW: ac
 SSB: 0
 LB: 0 Hz
 GB: 0
 PC: 1.00

طیف شماری ۲۶: طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۱۳a) در حلال CDCl₃



Current Data Parameters
NAME Shahrzad_2914_1.tocpepin
EXPER 2914
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 2017/11/16
Time 15:27
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BBO-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 128
DS 2
SHE 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 181.36
DM 83.200 usec
DE 3945.30 usec
TE 300.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1



طیف شماری ۲۷: بزرگنمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۱۳a) در حلال CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Shahrzad
EXPNO 431
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171205
Time 16.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2048
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.30 usec
TE 297.5 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLM1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
P2PRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLM2 6.40000010 W
PLM2 0.1778000 W
PLM3 0.14393999 W

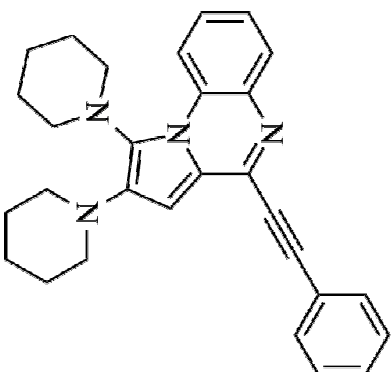
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

166.337
152.325
151.426
141.142
138.982
137.987
132.253
132.123
129.922
129.396
128.899
128.573
128.134
127.125
122.162

92.386
87.466
77.492
77.069
76.647

48.251
47.134

25.834
25.650
24.554
24.256

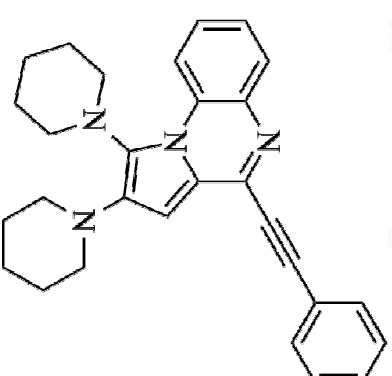


طیف شماری ۲۸: طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۱۳a) در حلال CDCl_3

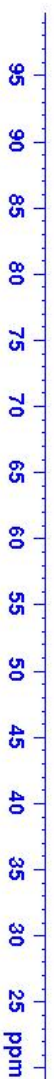
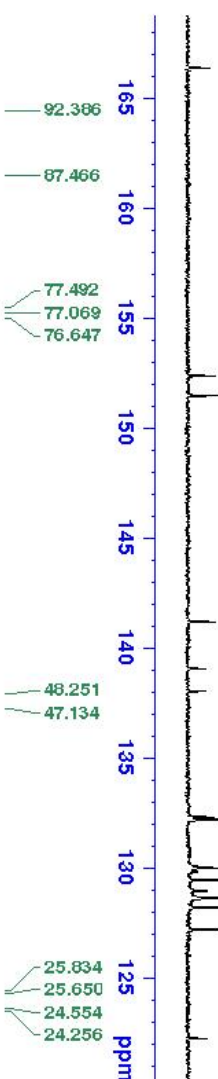


Current Data Parameters
NAME Shahrzad
EXPNO 431
PROCNO 1

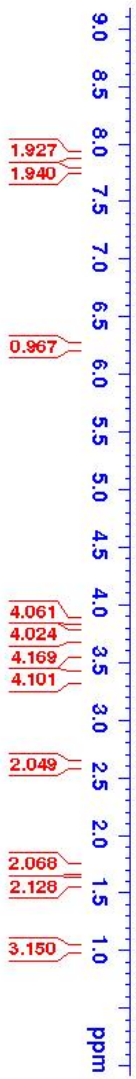
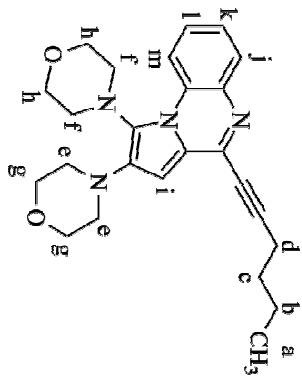
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171205
Time 16.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2048
DS 4
SWH 18113.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.3 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1



166.337
152.325
151.426
141.142
138.962
137.987
132.253
132.123
129.922
129.396
128.699
128.573
128.134
127.125
122.162



طیف شماری ۲۹: بزرگنمایی طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۱۳a) در حلال CDCl_3



طیف شماری ۳۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۳b) در حلال CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Shahrood
EXPNO 2913
PROCNO 1

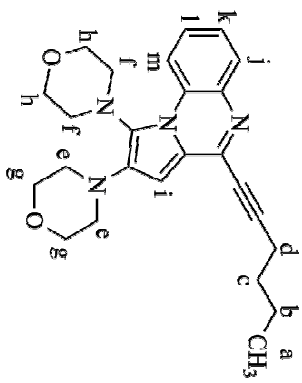
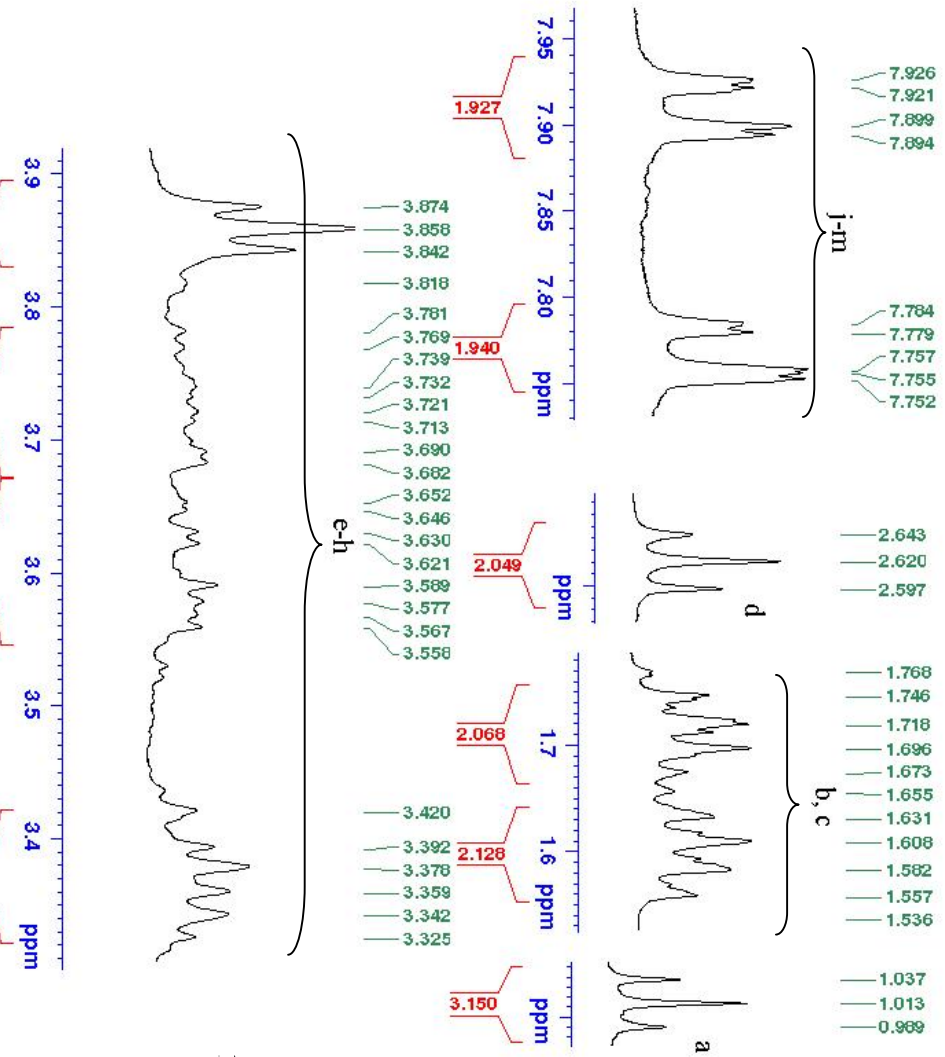
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171126
Time 16.12
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl_3
NS 236
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.9 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W

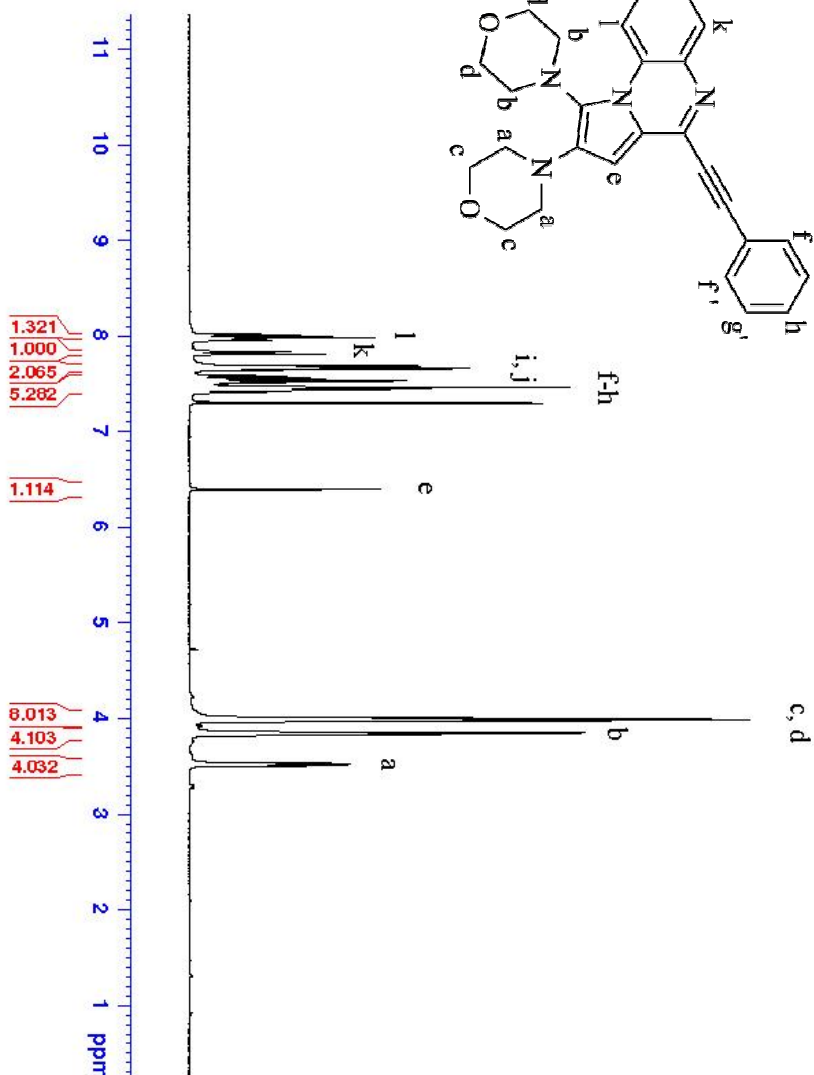
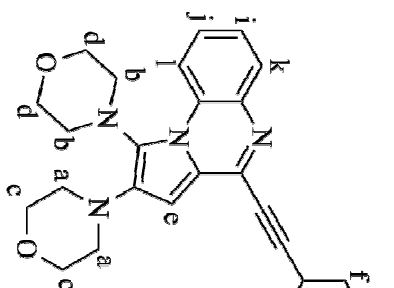
F2 - Processing Parameters
SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW no
SSB 0 Hz
LB 0 Hz
GB 0
PC 1.00



Current Data Parameters
NAME Shahrzad
EXPNO 2915
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171126
Time 16.12
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 256
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.452592 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 6.30 usec
TE 293.9 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1



طیف شماری ۳۱: بزرگنمایی طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۳b) در حلال CDCl₃



طیف شماری ۳۲: طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۱۳۰) در حلال CDCl₃

Current Data Parameters
NAME Mar11-2018-nmr
EXPNO 25
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180311
Time 20.54
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 56
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4325952 sec
RG 158.22
DQ 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 298.3 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

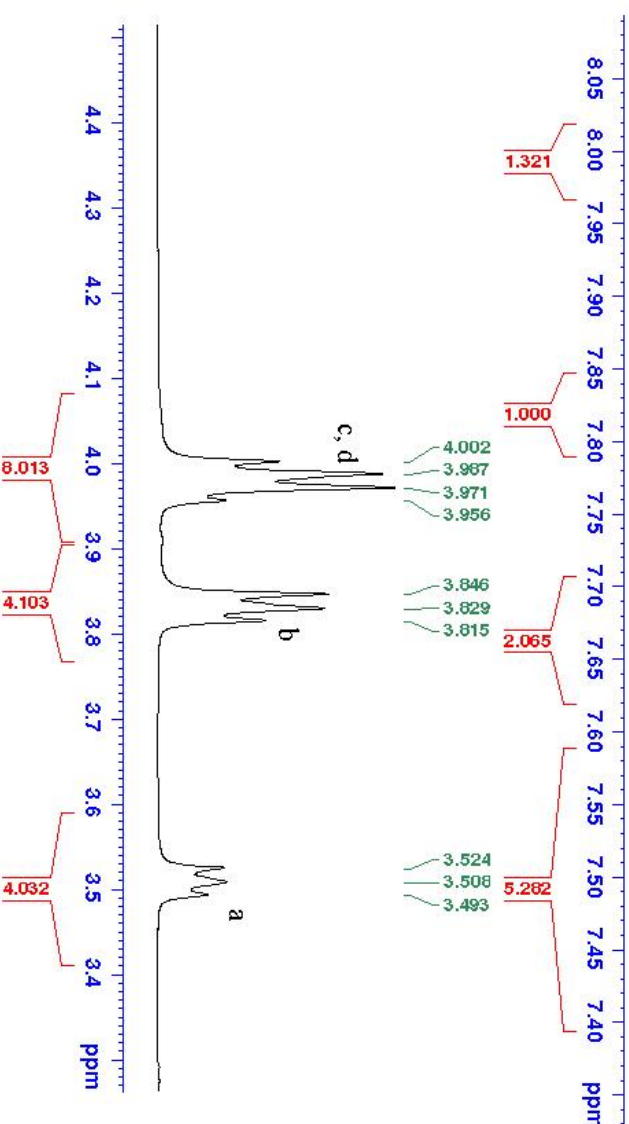
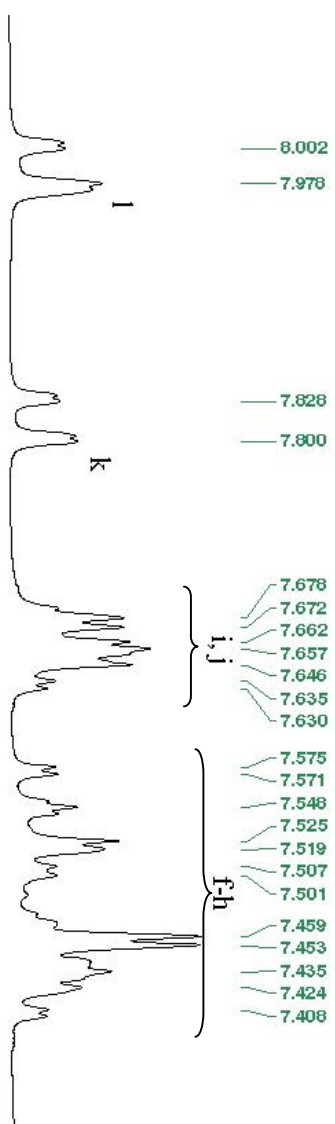
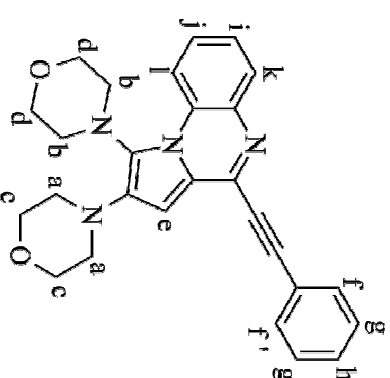
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100027 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



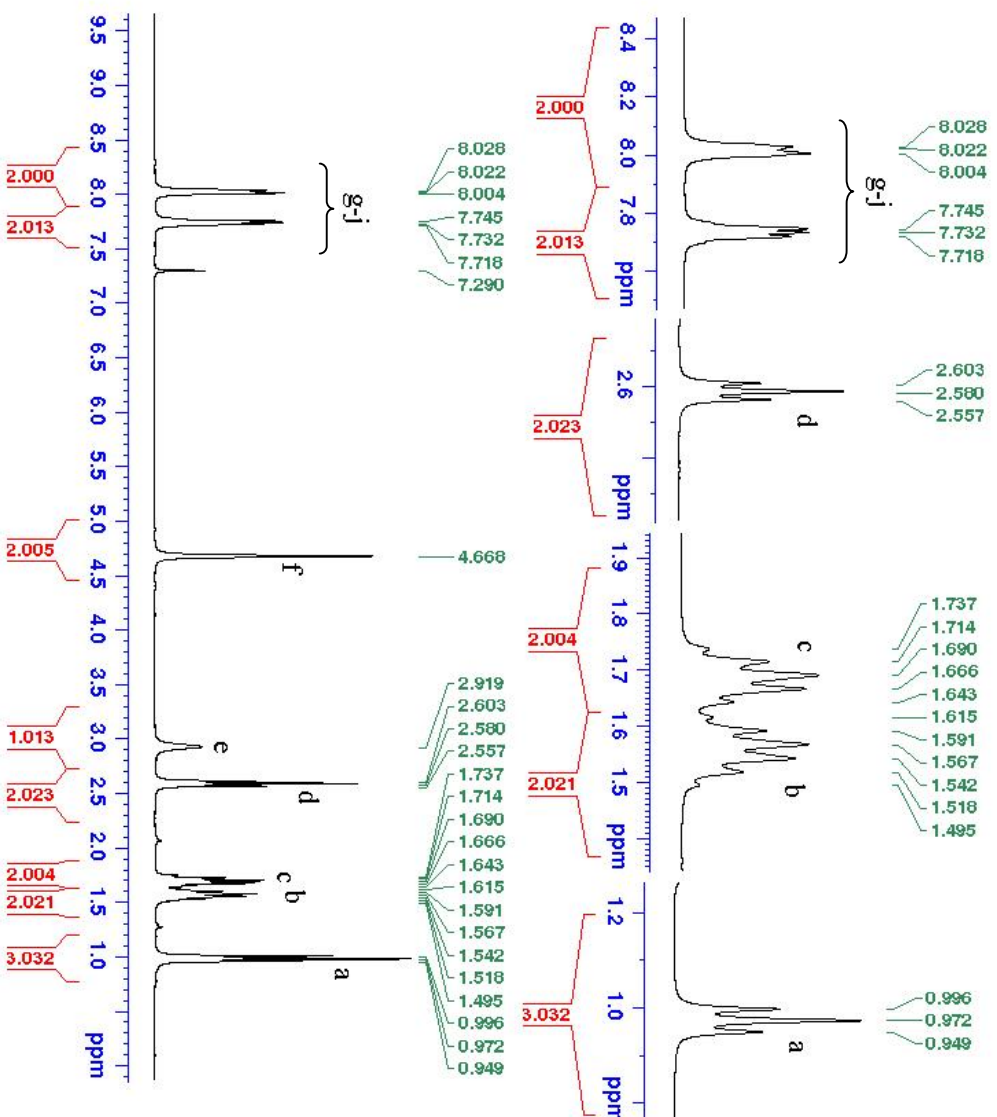
Current Data Parameters
NAME Mar11-2018-nmr
EXPNO 25
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180311
Time 20.54
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 56
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525932 sec
RG 158.22
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 298.3 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1



طیف شماری ^{13}C : بزرگ نمایی طیف ^1H -NMR ترکیب (۱۱۳c) در حلال CDCl_3



طیف شماری ۳۴: طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۱۴) در حلال CDCl₃





Current Data Parameters
NAME Shareout
EXPTNO 2242
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171101
Time 19.31
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087925 sec
RG 27.600 usec
DE 6.30 usec
TE 296.4 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CDEPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLK2 5.40000010 W
PLK12 0.17778000 W
PLW13 0.14939393 W

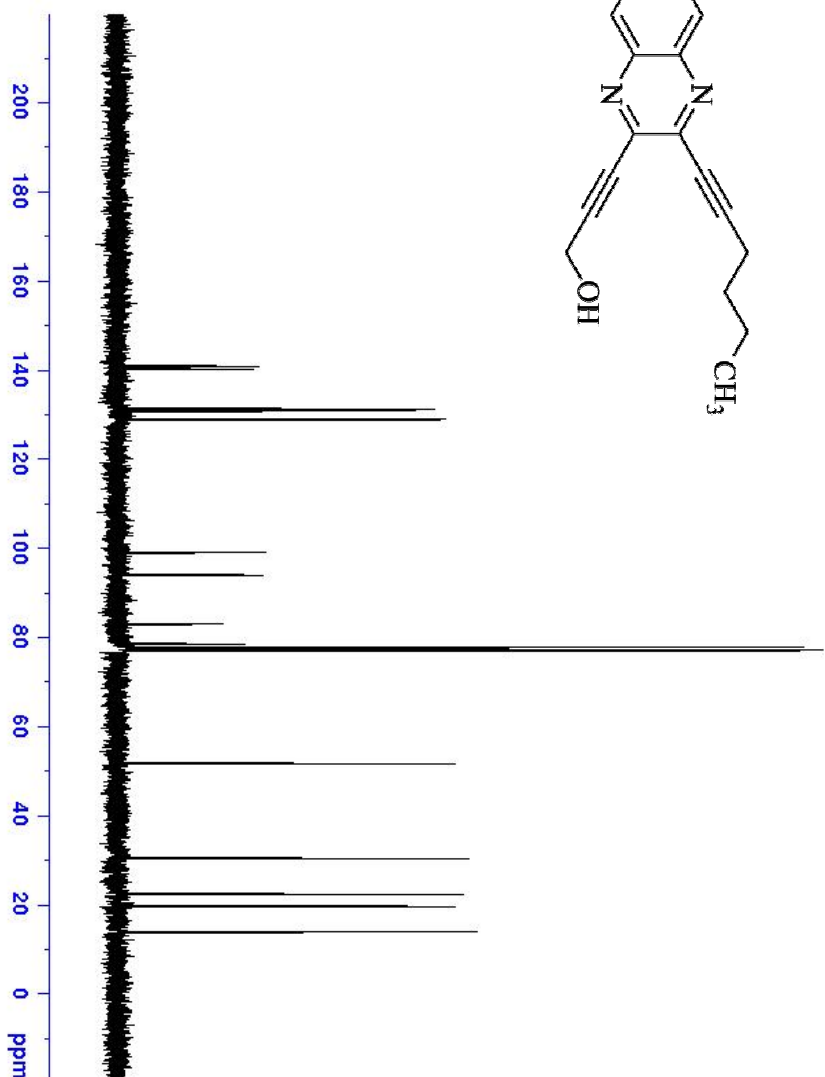
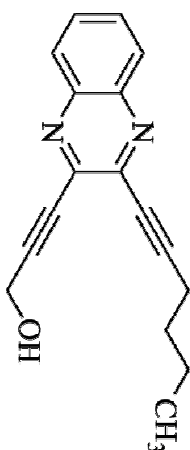
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387330 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

140.940
140.556
140.057
140.009
131.036
130.690
128.745
128.694

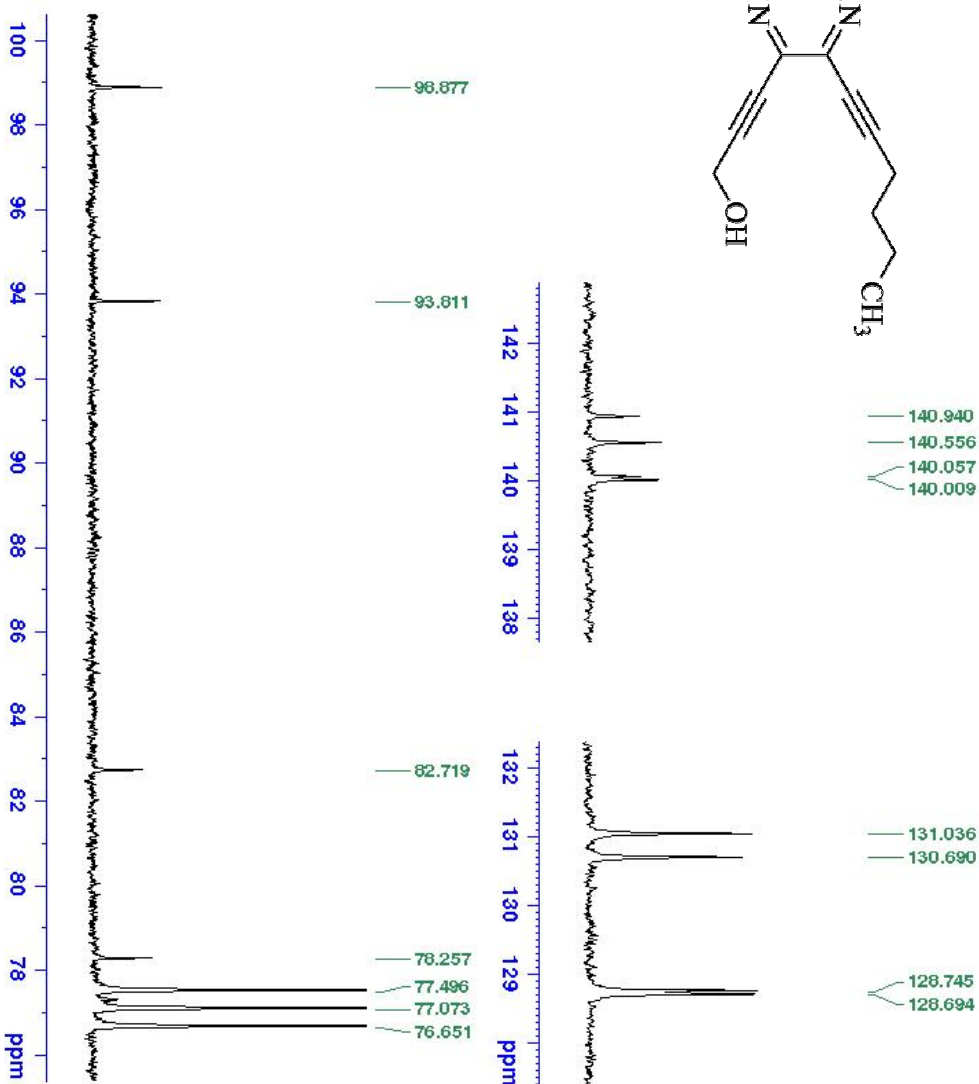
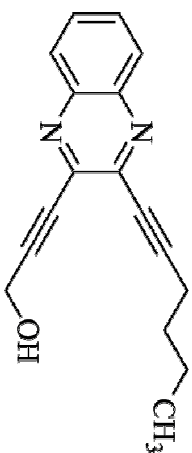
98.877
93.811
82.719
78.257
77.496
77.073
76.651

51.391

30.129
22.038
19.433
13.617



طیف شماری ^{13}C -NMR طیف ترکیب (۱۱۴) در حلال CDCl_3



طیف شماری ^{۱۳}C: بزرگنمایی طیف ¹³C-NMR ترکیب (۱۱۴) در حلال CDCl₃



```

Current Data Parameters
NAME      Shahrzad
EXPNO     2242
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20171101
Time      19.31
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgpg30
TD         65386
SOLVENT   CDCl3
NS         256
DS         4
SWH        18115.941 Hz
FIDRES     0.276427 Hz
AQ         1.808735 sec
RG         202
DM         27.600 usec
DE         6.50 usec
TE         296.4 K
D1         2.00000000 sec
D11        0.03000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      75.6462982 MHz
NUC1       13C
P1         10.00 usec
PLM1       30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2      300.8112032 MHz
NUC2       1H
CPDPRG2   waltz16
PCPD2     90.00 usec
PLM2      6.40000010 W
PLM12     0.17778000 W
PLM13     0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         75.6387350 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
  
```


Abstract

1,2,3-triazoles have many biological properties and industrial applications; therefore, providing new methods for the synthesis of these compounds is very important. In this study, new derivatives of 1,2,3-triazoles linked-hydantoin system were prepared through the two and three-component reaction of hydantoin, propargyl bromide and aromatic azides in the presence of copper(II) sulfate, sodium ascorbate and sodium 4-amino-5-hydroxy-7-sulfonaphthalene-2-sulfonate as the ligand in water. In the second part of this research work, we synthesized new All of the synthesized derivatives of 1,2,4-trisubstituted pyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline in one-pot procedure. compounds were characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and FT-IR analysis.

Keywords: 1,2,3-Triazole, Click reaction, Copper(II) sulfate, Sodium ascorbate, Three-component reaction, Propargyl bromide, Sodium azide, Aromatic azide.



Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Synthesis of 1,2,3-Triazoles Linked-Hydantoin System via
Copper Catalyzed Click Reaction**

By: Saeed Lashkari

Supervisor:

Dr. Ali Keivanloo

Advisor:

Dr. Mohammad Bakherad

January 2019