





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

سنتز مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری آزولها با استفاده از واکنش کلیک و جفت شدن

نگارنده: پوریا نقیبی

استاد راهنما

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور

دکتر محمد باخرد

مهر ۱۴۰۰

ب

شماره: ۱۸/۹۹
تاریخ: ۲۳/۸/۹۹
ویرایش:

باسمه تعالی

فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد



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 خانم / آقای... پوریا نقیبی... با شماره دانشجویی ۹۷۱۶۶۸۴... رشته... شیمی... گرایش... آلی... تحت عنوان .. سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از واکنش کلنیک و جفت شدن... که در تاریخ ۱۴۰۰/۰۷/۲۵... با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ <input type="checkbox"/> (ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۸/۹۹ <input checked="" type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ <input type="checkbox"/> (د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹ <input type="checkbox"/> ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد <input type="checkbox"/> نوع تحقیق: نظری <input type="checkbox"/> عملی <input checked="" type="checkbox"/>			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر علی کیوانلو	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	دکتر محمد یاحرد	استاد	
۴- استاد داور اول	دکتر حسین نصرآصفهانی	استاد	
۵- استاد داور دوم	دکتر بهرام بهرامیان	استاد	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی میرزایی	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:



تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقدیم

سپاس بیکران پروردگار یکتا را که، هستی مان بتجدید و به طریق علم و دانش را، نمونه‌مان شد و به، همشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. ستایش می‌کنم او را که درهای علم بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

از پدر و مادر عزیز و مهربانم به خاطر زحماتی که در طول زندگی، همواره برای موفقیت من به جان خریدند تشکر می‌کنم. از، همسر عزیزم به خاطر همراهی، با محاری، با و دلگرمی، با ایشان سپاسگزارم

ممنکر

اکنون که به یاری پروردگار و یاری و راهبانی اساتید بزرگ موفق به پایان این رساله شده‌ام وظیفه خود دانستم که نهایت سپاسگزاری را از تمامی عزیزانی که در این راه به من کمک کرده‌اند را به عل آورند و آغاز از استاد عزیزم جناب آقای دکتر محمدباخرد که راهبانی این پایان نامه را به عهده داشته‌اند کمال ممنکر را دارم از جناب آقای دکتر علی کیوانلو که مشاوره اینجانب را در این پروژه داشتند ممنکر میکنم.

تعمدنامه

اینجانب پوریا نقیبی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه سنتز مشتقات جدید ۱، ۲، ۳-تری‌آزول‌ها با استفاده از واکنش کلیک و جفت شدن تحت راهنمایی دکتر علی کیوانلو متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه 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 می‌باشد و مقالات مستخرج بانام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

• استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش ابتدا ۳،۲،۱-تری آزول‌های جدید دارای استخلاف ید با استفاده از ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن و آلکین‌های انتهایی به وسیله‌ی واکنش کلیک تهیه گردید. در ادامه از واکنش ۳،۲،۱-تری آزول‌های یددار با آلکین‌های انتهایی مختلف، در حضور کاتالیزگر پالادیم/مس، ترکیبات جدید ۳،۲،۱-تری آزول‌های دارای عامل آلکینی به دست آمدند. برای بررسی بیشتر، واکنش‌ها به صورت تک ظرفی نیز انجام شد. ساختار ترکیبات جدید سنتز شده به وسیله‌ی آنالیزهای $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و FT-IR تایید گردید.

کلمات کلیدی: کاتالیزگر پالادیم، آلکین انتهایی، ۳،۲،۱-تری آزول، واکنش کلیک.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول مقدمه	۱
۱- مقدمه	۲
۱-۱- شیمی کلیک	۲
۱-۱-۱- حلقه‌افزایی ۱،۳-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	۴
۲-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۶
۳-۱- ویژگی‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۶
۴-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۶
۵-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۷
۶-۱- واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن با کاتالیزگر پالادیم	۱۱
۱-۶-۱- شیمی پالادیم	۱۱
۲-۶-۱- حالت اکسایشی +۲؛ Pd(II)	۱۲
۳-۶-۱- حالت اکسایشی صفر؛ Pd(0)	۱۳
۷-۱- واکنش جفت شدن سونوگاشیرا	۱۵
فصل دوم بحث و بررسی نتایج	۱۹
۲- بحث و بررسی نتایج	۲۰
۱-۲- سنتز مواد اولیه	۲۰
۲-۲- سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای مس(II) استات و سدیم آسکوربات	۲۲
۳-۲- شواهد طیفی مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای مس(II) استات و سدیم آسکوربات	۲۴
۱-۳-۲- ترکیب ۱-(۴-یدوفنیل)-۵-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول (۱۰۰a)	۲۴
۲-۳-۲- ترکیب ۴-(۱-یدوفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول (۵-ایل) متوکسی) بنزآلدهید (۱۰۰b)	۲۵

۲۶	۳-۳-۲ ترکیب ۴-((۱-۴)یدوفنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۵-ایل(متوکسی)۳-متوکسی بنزآلدهید (۱۰۰c).....
۲۷	۳-۳-۲ ترکیب ۴-((۱-۴)یدوفنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۵-ایل(متوکسی) بنزآلدهید (۱۰۰d).....
۲۸	۴-۲ واکنش جفت شدن ۳,۲,۱-تری آزول های یددار با آلکین های انتهایی
۲۹	۵-۲ بهینه سازی شرایط واکنش
۳۱	۶-۲ سنتز مشتقات جدیدی از ۳,۲,۱-تری آزول های دارای عامل آلکینی
۳۳	۷-۲ شواهد طیفی مشتقات جدید ۳,۲,۱-تری آزول های دارای عامل آلکینی
۳۳	۲-۷-۱ ترکیب ۵-فنیل-۱-۴-((۴-فنیل اتینیل)فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول (۱۱۵a).....
۳۴	۲-۷-۲ ترکیب ۳-۴-((۵-فنیل-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۱-ایل)فنیل) پروپ-۲-این-۱-ال (۱۱۵b).....
۳۵	۲-۷-۳ ترکیب ۲-متیل-۴-۴-((۵-فنیل-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۱-ایل)فنیل) بوت-۳-این-۲-ال (۱۱۵c).....
	۲-۷-۴ ترکیب ۴-((۳-۴-۵-۴-فرمیل فنوکسی)متیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۱-ایل(فنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل(اکسی) بنزآلدهید (۱۱۵d)
۳۷	۲-۷-۵ ترکیب ۴-((۱-۴-۳-هیدروکسی-۳-متیل بوت-۱-این-۱-ایل)فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۵-ایل(متوکسی) بنزآلدهید (۱۱۵e).....
۳۸	۲-۷-۶ ترکیب ۴-((۱-۴-۳-هیدروکسی پروپ-۱-این-۱-ایل)فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۵-ایل(متوکسی) بنزآلدهید (۱۱۵f).....
۳۹	۲-۷-۷ ترکیب ۴-((۱-۴-۳-هیدروکسی-۳-متیل بوت-۱-این-۱-ایل)فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۵-ایل(متوکسی) بنزآلدهید (۱۱۵g).....
۴۰	۲-۷-۸ ترکیب ۲-متیل-۴-۴-((۴-نیترو فنوکسی)متیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۱-ایل(فنیل) بوت-۳-این-۲-ال (۱۱۵h).....
۴۲	۲-۸ نتیجه گیری
۴۳	۲-۹ آینده نگری
۴۵	فصل سوم
۴۶	۳- بخش تجربی
۴۶	۳-۱- دستگاه ها
۴۶	۳-۲- مواد اولیه
۴۶	۳-۳- تهیه ی ۴-یدوآنیلین
۴۷	۳-۴- تهیه ی آزیدهای آروماتیک
۴۷	۳-۵- تهیه ی مشتقات پروپارژیلوکسی فنول

- ۳-۶- تهیه‌ی مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های یددار با استفاده از واکنش کلیک ۴۷
- ۳-۷- سنتز ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی از واکنش جفت شدن ۵۰
- ۳-۸- تهیه‌ی ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی با استفاده از واکنش کلیک و جفت شدن به صورت تک طرفی ۵۰
- مراجع ۹۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری آزولها با استفاده از کاتالیزگرهای مس استات و سدیم-آسکوربات در شرایط بهینه.....	۲۲
جدول ۲-۲: بهینه سازی شرایط واکنش در سنتز ۵-فنیل-۱-(۴-فنیل اتینیل) فنیل- H -۱-۳،۲،۱-تری-آزول.....	۲۹
جدول ۲-۲: سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری آزولهای دارای عامل آلکینی.....	۳۱

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: حلقه‌افزایی ۱،۳-دوقطبی هویزگن.....	۳
شکل ۲-۱: مقایسه واکنش CuAAC و حلقه‌افزایی هویزگن.....	۴
شکل ۳-۱: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس.....	۵
شکل ۴-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم نفتوکینون به وسیله‌ی واکنش دو جزئی.....	۸
شکل ۵-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم کینازولین به وسیله‌ی واکنش دو جزئی.....	۸
شکل ۶-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین.....	۹
شکل ۷-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر پلیمری مس(I).....	۹
شکل ۸-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر مس(II) استات.....	۱۰
شکل ۹-۱: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیرازولو[۳،۴-d]پیریمیدین-۴-ا-ون.....	۱۰
شکل ۱۰-۱.....	۱۰
شکل ۱۱-۱.....	۱۲
شکل ۱۲-۱.....	۱۲
شکل ۱۳-۱.....	۱۴
شکل ۱۴-۱.....	۱۵
شکل ۱۵-۱.....	۱۶
شکل ۱-۲: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از واکنش کلیک در حضور کاتالیزگر مس(II) استات و سدیم آسکوربات.....	۲۰
شکل ۲-۲: سنتز ۴-یدوآنیلین.....	۲۰
شکل ۳-۲: سنتز آزید آروماتیک.....	۲۱
شکل ۴-۲: سنتز ترکیبات ۴-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)بنزآلدهید، ۳-متوکسی-۴-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)بنزآلدهید، ۱-یلوکسی(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)بنزآلدهید.....	۲۱
شکل ۵-۲: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای استخلاف ید با استفاده از کاتالیزگرهای مس(II) استات و سدیم آسکوربات.....	۲۲
شکل ۶-۲: سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی.....	۲۸
شکل ۷-۲: واکنش مبنا در سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی.....	۲۹

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 گفته می‌شود [۱،۲]. در سال‌های اخیر، شیمی کلیک به دلیل متصل کردن واحد-های 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 تسریع در سنتز مولکول‌های شبه دارویی معرفی شدند [۸]. شرایط واکنش کلیک به صورت زیر است [۹]:

- ۱) واکنشی که هدفمند باشد و راندمان بالا داشته باشد.
 - ۲) واکنش در شرایط ملایم انجام شود و مراحل واکنش به اکسیژن و آب حساس نباشند.
 - ۳) واکنش فضاویژه و مکان‌گزين باشد.
 - ۴) مواد اولیه و معرف‌ها در دسترس باشند.
 - ۵) محصول جانبی نداشته باشد.
 - ۶) واکنش باید به صورت سریع انجام شود، به سوی کامل شدن پیش رود؛ به طوری که واکنش برای تولید یک محصول واحد، دارای گزینش‌پذیری^۴ باشد.
 - ۷) جداسازی محصول آسان باشد (نیاز به انجام روش‌های کروماتوگرافی نداشته باشد).
- واکنش کلیک نباید تحت تأثیر گروه‌هایی که متصل به واکنش‌دهنده‌ها هستند، قرار گیرد و معیارهایی نزدیک به اصول شیمی سبز را داشته باشد. [۱۰].

¹ - Click Chemistry

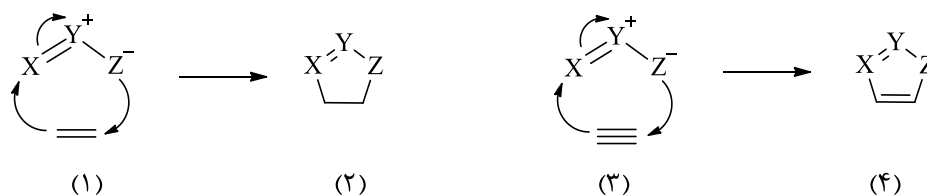
² - Combinatorial Chemistry

³ - Sharpless, K. B.

⁴ - Selectivity

۱-۱-۱ - حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی

واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی که به حلقه‌افزایی هویزگن^۱ نیز معروف است [۱۱]، از واکنش‌های مهم در شیمی آلی است. این واکنش شامل برهم‌کنش‌های یک دوقطبی‌دوست با یک ترکیب ۳،۱-دوقطبی است و منجر به تشکیل حلقه‌ی پنج‌عضوی می‌شود. از جمله دلایل اهمیت واکنش حلقه‌افزایی هویزگن می‌توان به گوناگونی دو قطبی دوست‌ها و سهولت در انجام واکنش‌های حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی‌ها اشاره کرد. هر ترکیب ۳،۱-دوقطبی دارای یک سیستم الکترونی با چهار الکترون π می‌باشد. که بر روی سه‌اتم به صورت غیر مستقر قرار گرفته است. طی واکنش حلقه‌افزایی، این سیستم به یک پیوند دوگانه یا سه‌گانه (دوقطبی-دوست) اضافه می‌گردد و یک حلقه پنج‌عضوی را به وجود می‌آورد (شکل ۱-۱).



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

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

واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (I) منجر به تشکیل ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها می‌شود [۱۲]. این واکنش به طور همزمان و مستقل توسط گروه‌های ملدال^۳ در دانمارک [۲]، و فوکین^۴ و شارپلس^۵ در ایالات متحده آمریکا گزارش شد [۱]. در این واکنش از طریق کاهش نمک مس (II)، اکسایش فلز مس (0) و یا تسهیم نامتناسب مس (0) و مس (II)، نمک‌های مس (I)، به صورت درجاً^۶ تولید می‌شود. نمک‌های مس (I) به دلیل تشکیل محصولات جانبی ناشی از جفت‌شدن آلکین-آلکین و ناپایداری ترمودینامیکی خود، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳]. واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (I) برای ساخت پلیمرهای زیست‌سازگار مورد استفاده قرار گرفت، اما به سرعت به ماکرومولکول‌های غیر زیستی گسترش

¹ - Huisgen Cycloaddition

² - Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition

³ - Meldal

⁴ - Fukin

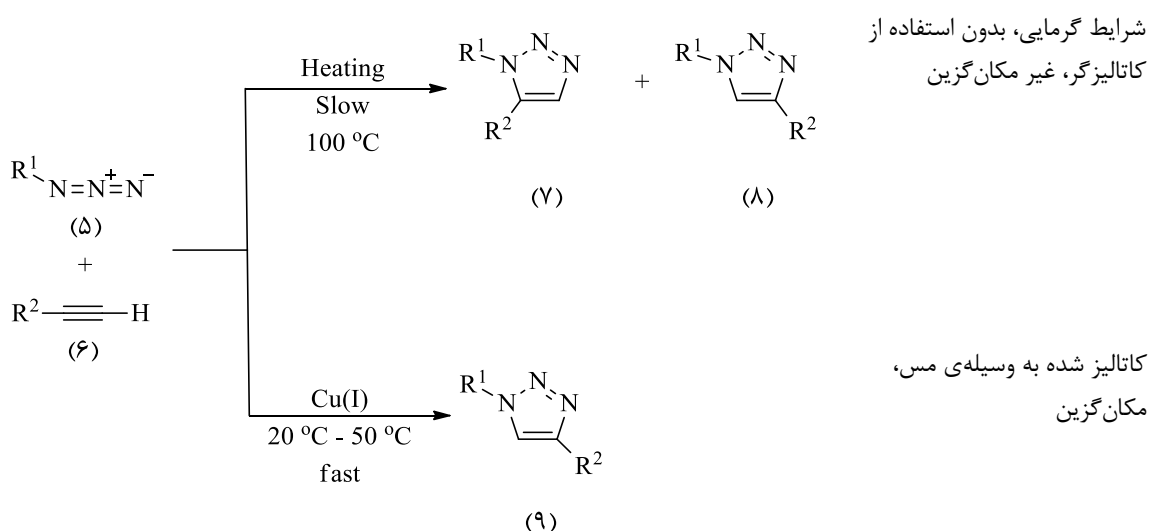
⁵ - Sharpless

⁶ - *In-situ*

پیدا کرده و باعث دگرگونی گسترده‌ای در شیمی پلیمر [۱۴] و 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)، در میان واکنش‌های کلیک به-عنوان واکنش برتر به حساب می‌آید. ۱، ۲، ۳-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ محصول نهایی واکنش حلقه‌افزایی کاتالیز شده با نمک مس(I) می‌باشد [۱۲]. واکنش کاتالیز نشده‌ی هویزگن در مقایسه با واکنش حلقه‌افزایی آزید آلکین به دلیل انرژی فعال‌سازی بالایی که دارند، در دماهای بالا، بسیار آهسته انجام می‌شوند و مخلوطی از ایزومرهای ۱، ۴-دواستخلافی و ۱، ۵-دواستخلافی را ایجاد می‌کنند. غیرگزینشی بودن، بهره‌ی پایین، دمای بالا، جداسازی سخت دو ایزومر به وسیله‌ی روش‌های کروماتوگرافی و زمان طولانی برای انجام واکنش از معایب این واکنش می‌باشد (شکل ۱-۲) [۹، ۱۶، ۱۷].

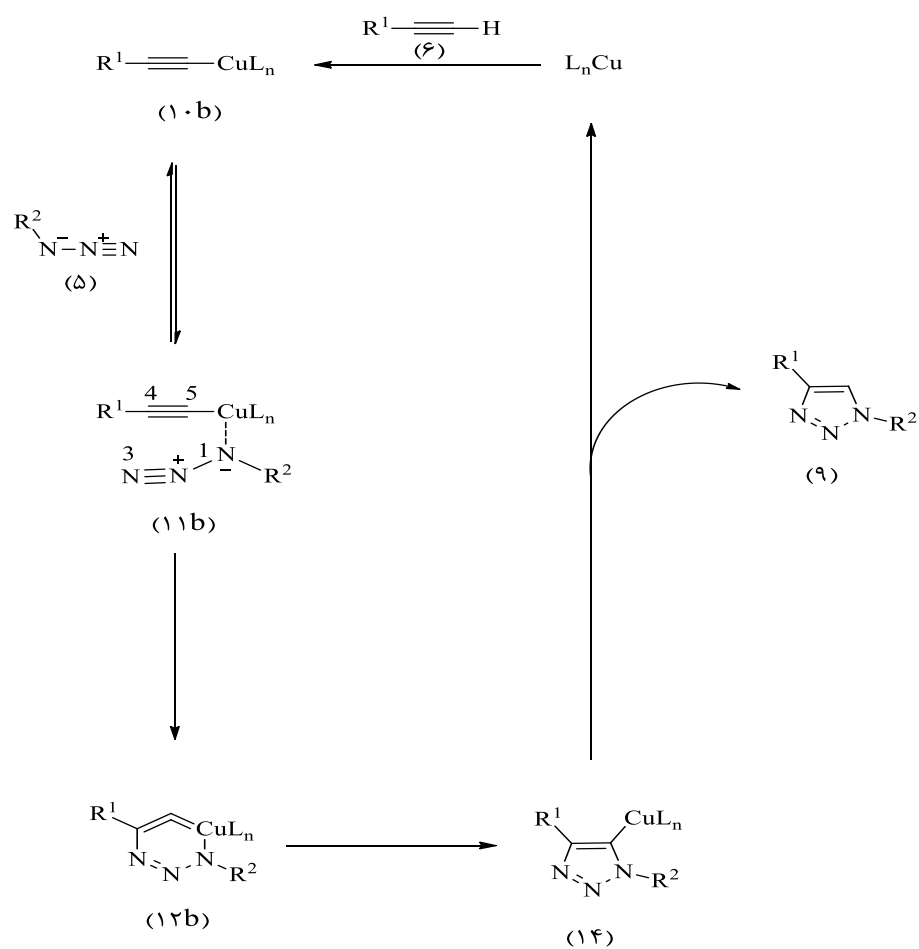


شکل ۱-۲: مقایسه واکنش CuAAC و حلقه‌افزایی هویزگن.

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

حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس واکنشی مکان‌گزین 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 ۳،۲،۱-تری‌آزول (۱۴) تشکیل می‌گردد. پروتون‌دار شدن نهایی منجر به رهاسازی کاتالیزگر مس(I) و ایجاد محصول ۳،۲،۱-تری‌آزول (۹) می‌شود (شکل ۱-۳) [۲۰].



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

¹ - Metallocycle

۲-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری آزولها

۳،۲،۱-تری آزولها ترکیبات هتروسیکلی پنج عضوی هستند که دارای سه اتم نیتروژن می باشند؛ اولین بار نام تری آزول توسط بلادین^۱ به کار گرفته شد [۲۱]. این ترکیبات به دو دسته $4H$ -۳،۲،۱-تری آزول (۱۵) و $2H$ -۳،۲،۱-تری آزول (۱۶) تقسیم می شوند.



(۱۵)



(۱۶)

مهم ترین و مفیدترین روش سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول، واکنش حلقه افزایی ۳،۱-دوقطبی آزید و آلکین انتهایی می باشد. در این روش برای تشکیل حلقه ۳،۲،۱-تری آزول از گستره بسیار وسیعی از استخلافها بر روی ترکیبات آزید و آلکین استفاده می شود [۲۲].

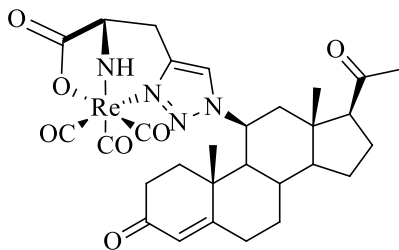
۳-۱- ویژگی های ۳،۲،۱-تری آزولها

پایدار و مقاوم بودن این حلقهها در برابر هیدرولیز اسیدی، بازی، مشارکت در تشکیل پیوند هیدروژنی، پایداری بالای آروماتیسسته، شرایط اکسایشی و کاهش، ممان دوقطبی بالا و در نهایت پایدار بودن در برابر تجزیه متابولیکی، از ویژگی های ۳،۲،۱-تری آزولها می باشد [۲۳].

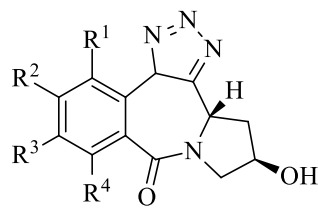
۴-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری آزولها

در بین ترکیبات مختلف هتروسیکلی نیتروژن دار، ۳،۲،۱-تری آزولها از اهمیت ویژه ای برخوردارند؛ این به دلیل کاربردهای متنوع و مهم تری آزولها در مهار خوردگی، پلاستیک، صنعت رنگ، تثبیت کننده عکس و مواد عکاسی و همچنین کاربرد در صنایع کشاورزی مانند علف کشها و قارچ کشها است. همچنین ۳،۲،۱-تری آزولها دارای فعالیت های زیست شناختی 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.

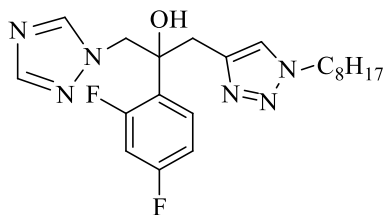
^۱ - Bladin



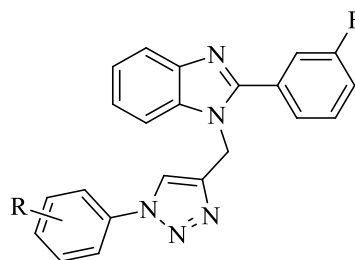
(۱۷)



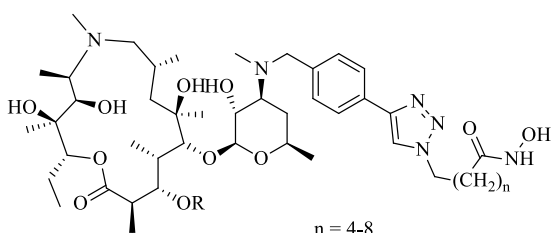
(۱۸)



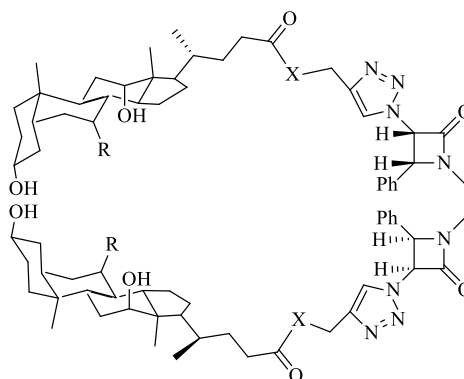
(۱۹)



(۲۰)



n = 4-8
R = Cladinose, H
(۲۱)

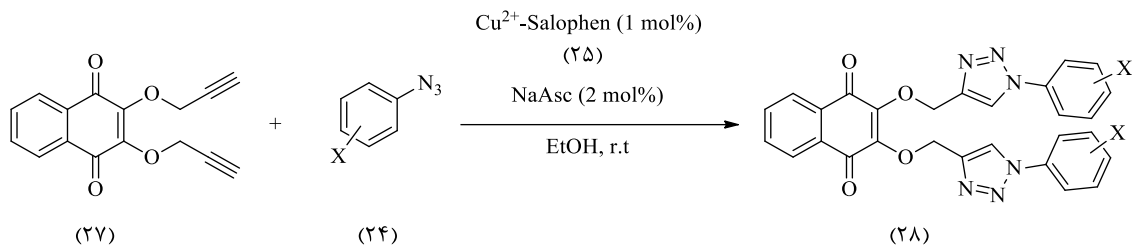
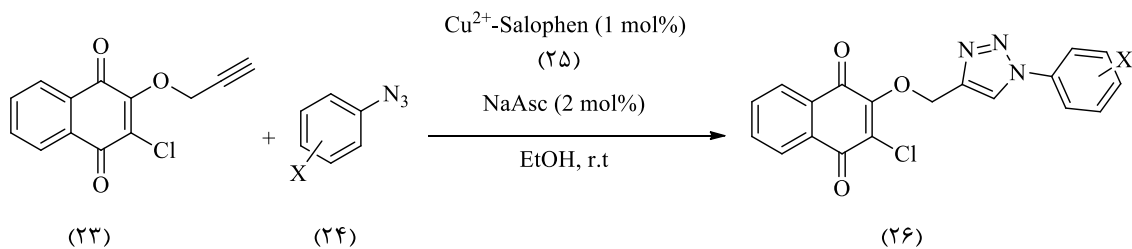


X = O, NH R = H, OH

(۲۲)

۵-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری آزولها

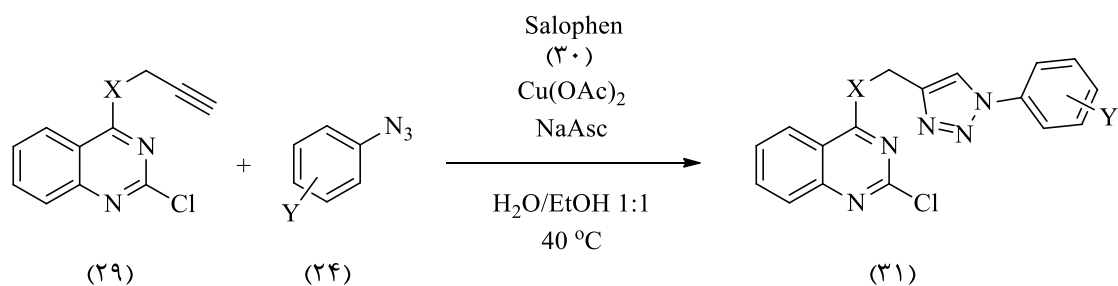
در سال ۲۰۱۸ مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری آزولهای ۴،۱-دواستخلافی متصل شده به سیستم نفتوکینون (۲۶) و (۲۸) از واکنش آزیدهای آروماتیک (۲۴) با ترکیبات استیلنی (۲۳) در حضور کاتالیزگر مس(II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن (۲۵) و سدیم آسکوربات در حلال اتانول و دمای محیط توسط کیوانلو و تیم تحقیقاتی وی سنتز گردید. (شکل ۱-۴)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



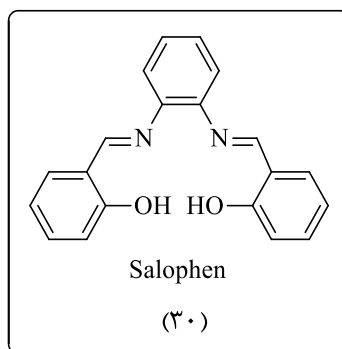
X = 4-NO₂, 2-Cl-4-NO₂, 3-NO₂, 3-NO₂-4-Cl

شکل ۴-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم نفتوکینون به وسیله ی واکنش دو جزئی.

همچنین این گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۱۸ سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری آزول های 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/اتانول و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد گزارش کردند (شکل ۵-۱) [۳۰].

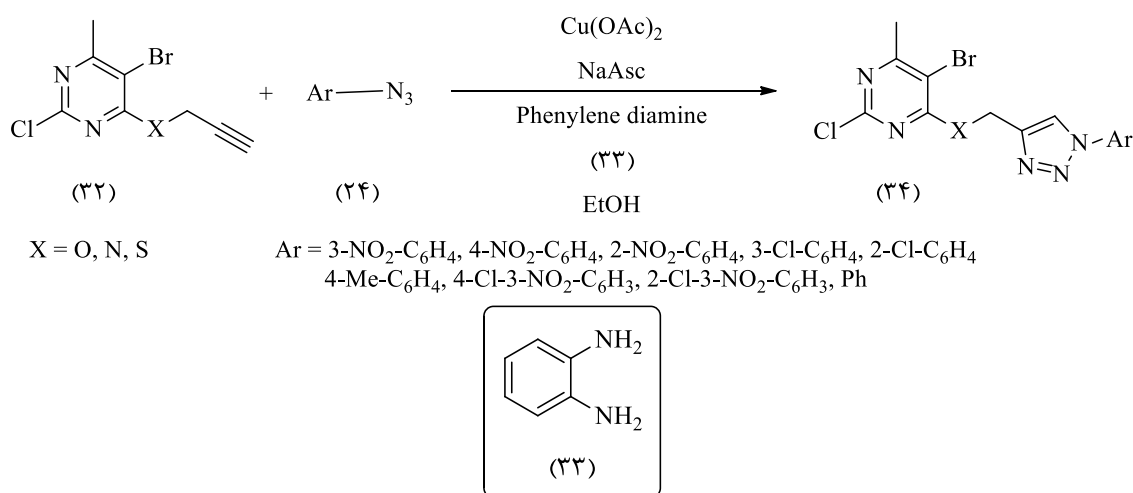


X = O and NH



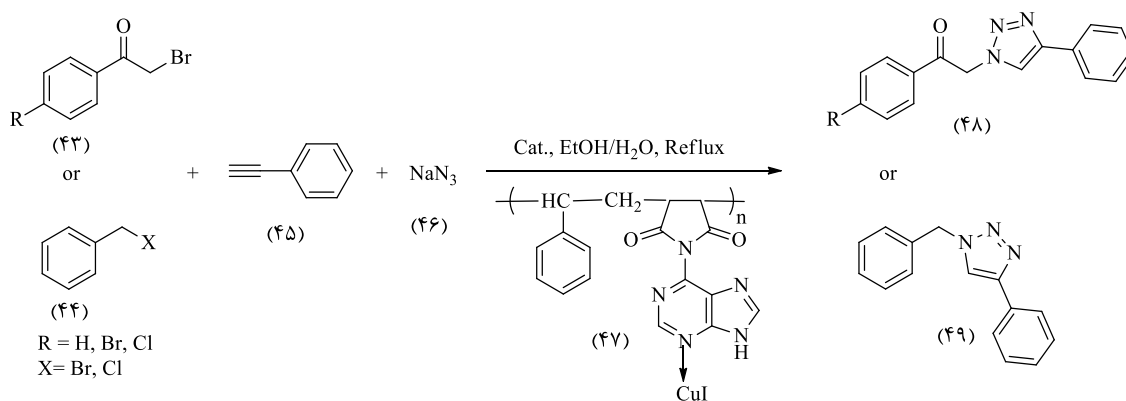
شکل ۵-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم کینازولین به وسیله ی واکنش دو جزئی.

در سال ۲۰۱۸ مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های ۴،۱-دواستخلافی متصل شده به پیریمیدین (۳۴) از واکنش ترکیبات استیلنی (۳۲) با آزیدهای آروماتیک (۲۴) در حضور کاتالیزگر مس(II) استات، ارتوفنیلن-دی‌آمین به عنوان لیگاند و سدیم‌آسکوربات در حلال اتانول توسط باخرد و تیم تحقیقاتی وی سنتز گردیده است (شکل ۶-۱) [۳۱].



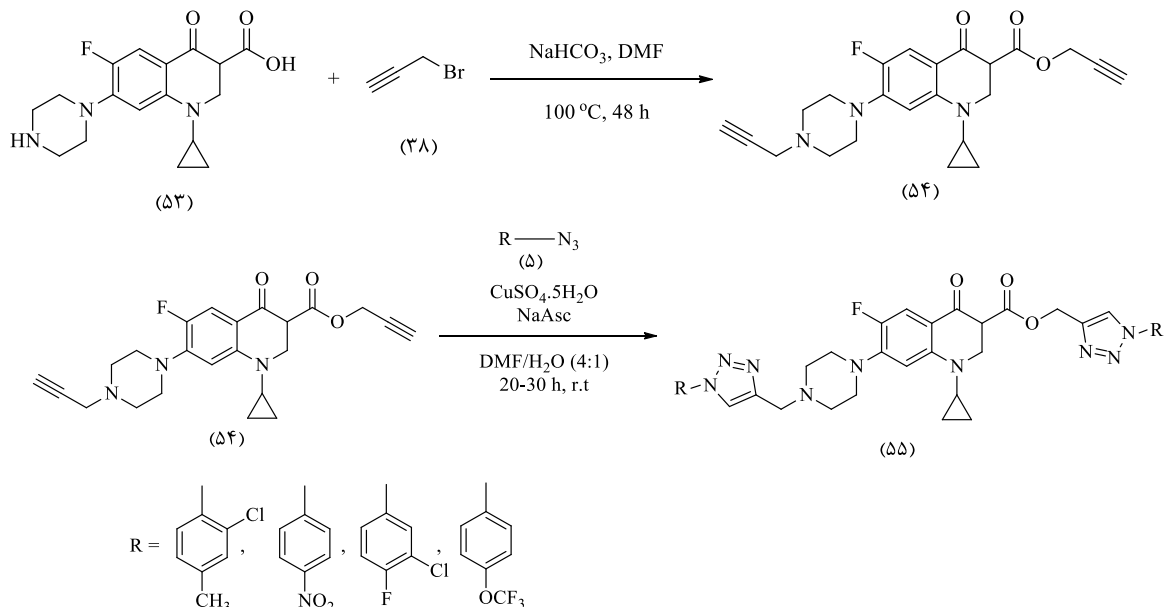
شکل ۶-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین.

در سال ۲۰۱۸ هروی و همکارانش، مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های 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 ۷-۱) [۳۲].



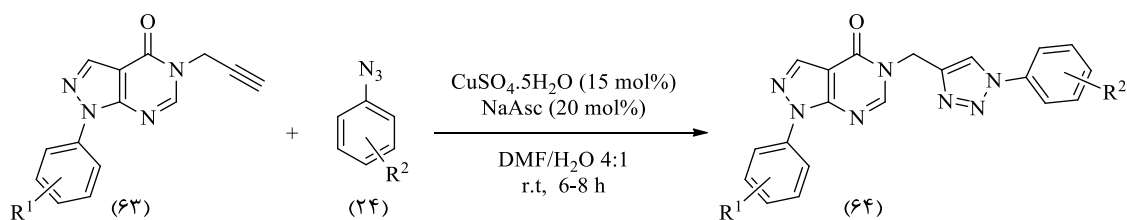
شکل ۷-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر پلیمری مس(I).

در سال ۲۰۱۶ کانت^۱ و همکارانش سنتز مشتقات جدیدی از تری‌آزول‌ها را با استفاده از واکنش ترکیب (۵۳) با پروپارژیل برمید (۳۸) و به دنبال آن واکنش با آزیدهای مختلف (۵) در حضور مس(II) استات به عنوان کاتالیزگر و سدیم آسکوربات به عنوان کاهنده، گزارش کردند (شکل ۸-۱) [۳۳].



شکل ۸-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر مس(II) استات.

در سال ۲۰۱۸، مشتقات ۴،۱-دواستخلافی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به پیرازولو[۳،۴-*d*]پیریمیدین-۴-اون (۶۴) در حضور مس(II) سولفات و سدیم آسکوربات در حلال دی‌متیل‌فرمامید/آب ۱:۴ و دمای محیط آلام و همکارانش تهیه کردند (شکل ۹-۱) [۳۴].



شکل ۹-۱: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیرازولو[۳،۴-*d*]پیریمیدین-۴-اون.

^۱ - Kant

۱-۶- واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن با کاتالیزگر پالادیم

واکنش جفت شدن^۱ در شاخه‌ای از شیمی آلی به نام شیمی آلی فلزی مورد بحث قرار می‌گیرد که به وسیله‌ی لیگاندهای مناسب و یک کاتالیزگر فلزی، دو ترکیب به هم متصل می‌شوند [۳۵]. بهترین کاتالیزگر فلز پالادیم می‌باشد. اما در صنعت، کاتالیزگرهای فلزی ارزان‌تری مانند نیکل و مس نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از روش‌های جفت شدن، جفت شدن متقاطع^۲ نام دارد [۳۶].

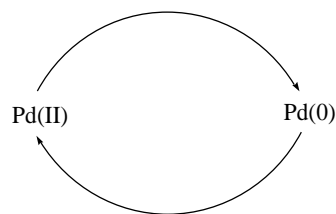
واکنش‌های جفت شدن متقاطع در سنتز مواد شیمیایی کاربرد فراوانی دارند و پیشرفت چشمگیری در این واکنش‌ها صورت گرفته است. این واکنش‌ها در زمینه‌های متنوع سنتزی به کار می‌روند و ارزش تحقیقاتی بالایی دارند. اولین واکنش جفت شدن متقاطع در سال ۱۹۰۱ توسط فریتز^۳ و المن^۴ انجام شد.

واکنش‌های جفت شدن متقاطع باعث تشکیل پیوندهای کربن-کربن، کربن-نیترژن، کربن-اکسیژن می‌شوند. این واکنش‌ها شامل واکنش هک^۵، واکنش سوزوکی^۶، واکنش نگیشی^۷، واکنش سونوگاشیرا^۸، واکنش استایل^۹، واکنش کومادا^{۱۰} و واکنش هیاما^{۱۱} می‌باشند. یکی از دلایل سهولت در پیشرفت این واکنش‌ها، انجام واکنش‌های وابسته به آن‌ها و افزایش سطح اطلاعات در زمینه‌ی چگونگی روند مکانیسم آن‌ها بوده است. علاوه بر این، استفاده از لیگاندهای جدید، باعث پیشرفت در این واکنش‌ها شده است.

۱-۶-۱- شیمی پالادیم

پالادیم دارای دو حالت اکسایشی پایدار و متداول است: حالت اکسایشی +۲ و حالت اکسایش صفر. تبدیل این دو حالت اکسایشی به یکدیگر، مسئول واکنش‌های شیمیایی جالب پالادیم است.

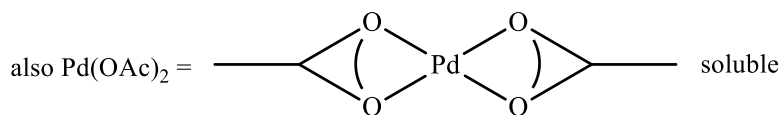
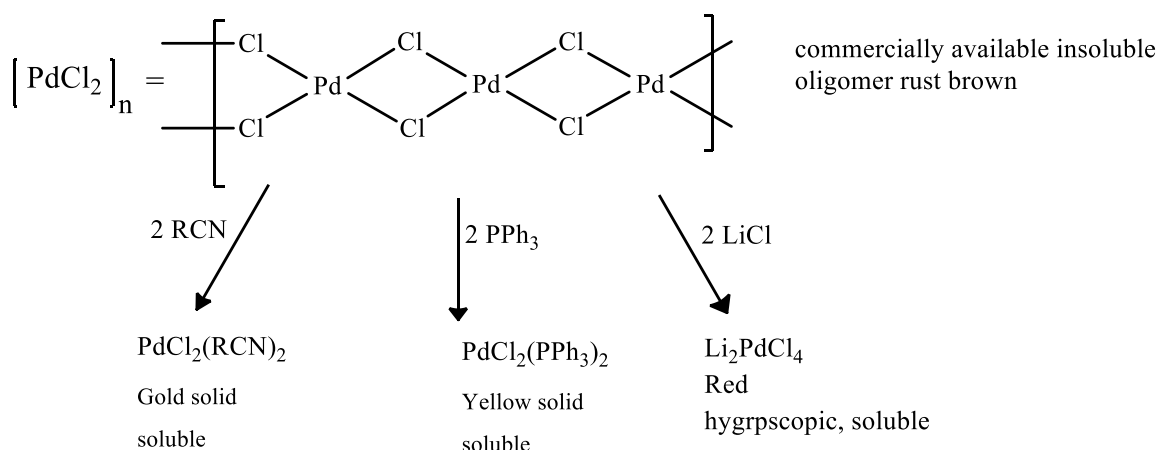
1- Coupling
2- Cross-Coupling
3- Ullman
4- Fritz
5- Heck reaction
6- Suzuki reaction
7- Negishi reaction
8- Stille reaction
9- Sonogashira reaction
10- Kumada reaction
11- Hiyama reaction



شکل ۱۰-۱

۱-۶-۲- حالت اکسایشی +۲؛ Pd(II)

کمپلکس‌های پالادیم (II) الکتروفیل هستند و تمایل به واکنش با ترکیبات آلی غنی از الکترون به ویژه اولفین‌ها و آلکین‌ها را دارند. ماده‌ی اولیه‌ی تهیه‌ی کمپلکس‌های پالادیم، پالادیم کلرید، $[PdCl_2]_n$ می‌باشد که به طور تجاری در دسترس است و دارای ساختار اولیگومری با پل‌های کلر است. پالادیم کلرید در بیشتر حلال‌های آلی نامحلول است. این ساختار اولیگومری به وسیله‌ی لیگاندهای دهنده‌ی الکترون^۱ به راحتی شکسته شده و کمپلکس‌های مونومری $PdCl_2L_2$ پایدار و محلول در بیشتر حلال‌های آلی را ایجاد می‌کند (شکل ۱۱-۱) [۳۷].



شکل ۱۱-۱

^۱ - Electron donor

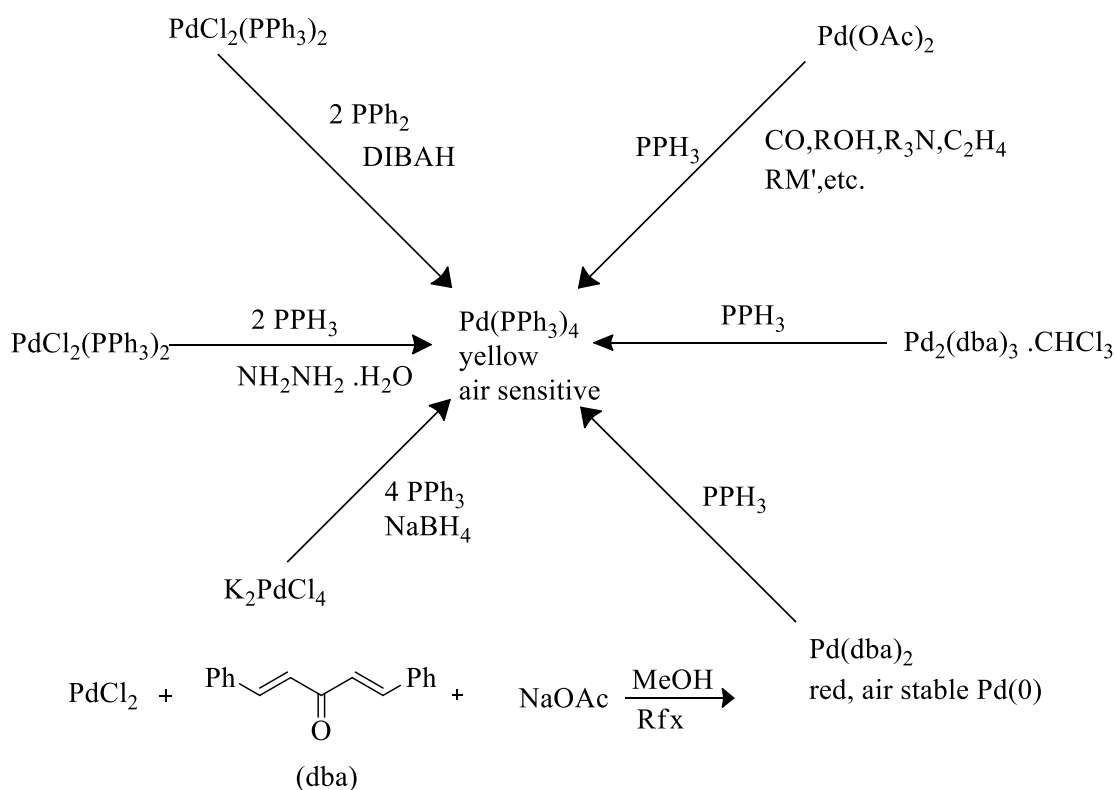
کمپلکس‌های نیتریلی، کاتالیزگرهای مناسبی برای واکنش‌هایی هستند که با Pd(II) کاتالیز می‌شوند، چون لیگاندهای نیتریل به اندازه‌ی کافی فعال^۱ هستند و نسبت به ایجاد محل‌های خالی برای کثوردیناسیون در طول واکنش فعال می‌باشند. بیس(بنزونیتریل)پالادیم(II) کلرید، $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ به دلیل حلالیت بهتر در حلال‌های آلی، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. کمپلکس‌های بیس(تری فنیل فسفین)پالادیم(II) کلرید نسبت به کمپلکس بیس(بنزونیتریل)پالادیم(II) کلرید از پایداری بالاتری برخوردارند. بنابراین در واکنش‌هایی که کمپلکس‌های پالادیم به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند، مناسب نمی‌باشند. این کمپلکس پیش ماده‌ی انتخابی برای فرایندهایی است که با پالادیم صفر، Pd(0)، کاتالیز می‌شوند. یون کلرید نیز قادر به شکستن اولیگومر $[\text{PdCl}_2]_n$ می‌باشد. واکنش $[\text{PdCl}_2]_n$ با دو اکی‌ان LiCl در متانول، کمپلکس‌های Li_2PdCl_4 را تولید می‌کند که در حلال‌های آلی نسبتاً محلول است.

۱-۶-۳ - حالت اکسایشی صفر؛ Pd(0)

معمول‌ترین و مرسوم‌ترین کمپلکس پالادیم صفر، تتراکیس(تری فنیل فسفین)پالادیم، $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ می‌باشد. این ماده‌ی زرد رنگ، نسبت به هوا حساس است و با گذشت زمان فعالیت خود را از دست می‌دهد. این کمپلکس به طور تجاری قابل دسترس است. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ به آسانی از کاهش کمپلکس‌های پالادیم(II) در حضور مقدار زیاد تری فنیل فسفین تهیه می‌شود؛ در بیشتر موارد این ترکیب به صورت درجا^۲ تولید می‌شود و بدون جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱۲) [۳۷].

^۱ - labile

^۲ - In situ



شکل ۱-۱۲

یکی دیگر از کمپلکس‌های Pd(0) که در هوا پایدار است، بیس‌دی‌بنزیلیدین‌استون‌پالادیم یعنی کمپلکس Pd(dba)₂ می‌باشد. این کمپلکس با جوشاندن پالادیم(II) کلرید و دی‌بنزیلیدین‌استون (dba) در حضور متانول به دست می‌آید. این کمپلکس برای فرایندهایی که با Pd(0) کاتالیز می‌شوند بسیار مفید است، زیرا به سادگی حمل و نگهداری می‌شود و برای سال‌ها بدون مراقبت خاص می‌تواند ذخیره شود. شاید گسترده‌ترین پیش‌ماده‌ی کاتالیزوری در واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله‌ی Pd(0)، پالادیم‌استات، Pd(OAc)₂ باشد. این کمپلکس Pd(II) به سادگی تقریباً با هر ترکیبی شامل کربونیل، الکل‌ها، آمین‌های نوع سوم، اولفین‌ها، ترکیبات آلی فلزی گروه‌های اصلی و حتی فسفین‌ها به صورت درجا به Pd(0) کاهش می‌یابد [۳۷].

Pd(0) واکنش‌های جفت شدن آریل‌هالیدها، وینیل‌هالیدها و تریفلات‌ها را با ترکیبات آلی فلزی از طریق مراحل افزایش اکسایشی^۱، تعویض فلز^۲ و حذف کاهشی^۳ کاتالیز می‌کند. تنها و مهمترین واکنش کمپلکس‌های پالادیم(0) در واکنش با آریل‌هالیدها، وینیل‌هالیدها و تریفلات‌ها می‌باشد که منجر به

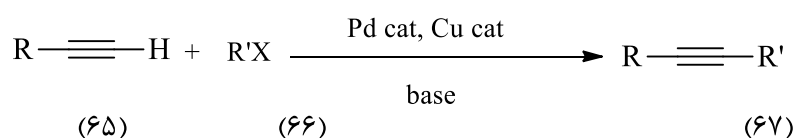
¹- Oxidative addition
²- Trans metallation
³- Reductive elimination

تشکیل کمپلکس‌های δ -آلکیل پالادیم (II) می‌گردد. این فرایند به عنوان افزایش اکسایشی شناخته شده است و ترتیب فعالیت لیگاندهای مختلف پالادیم در آن به صورت زیر است: [۳۸]

$$I > OTF > Br \gg \gg Cl$$

۷-۱- واکنش جفت شدن سونوگاشیرا

کنکیچی سونوگاشیرا^۱ در سال ۱۹۷۵ واکنش جفت شدن متقاطع کربن $sp-sp^2$ با آریل هالیدها یا آلکنیل هالیدها را برای اولین بار انجام داد. این نوع واکنش یکی از موثرترین واکنش‌ها در تشکیل پیوند کربن-کربن می‌باشد. این واکنش روش مفیدی برای تهیه آریل آلکین‌ها می‌باشد که کاربرد گسترده‌ای در سنتز ترکیبات هتروسیکل، ترکیبات طبیعی و مواد دارویی دارند. در کنار ترکیبات طبیعی، اولیگومرها و پلی‌مرها هم می‌توانند به وسیله واکنش سونوگاشیرا تهیه شوند (شکل ۱-۱۳) [۳۹].



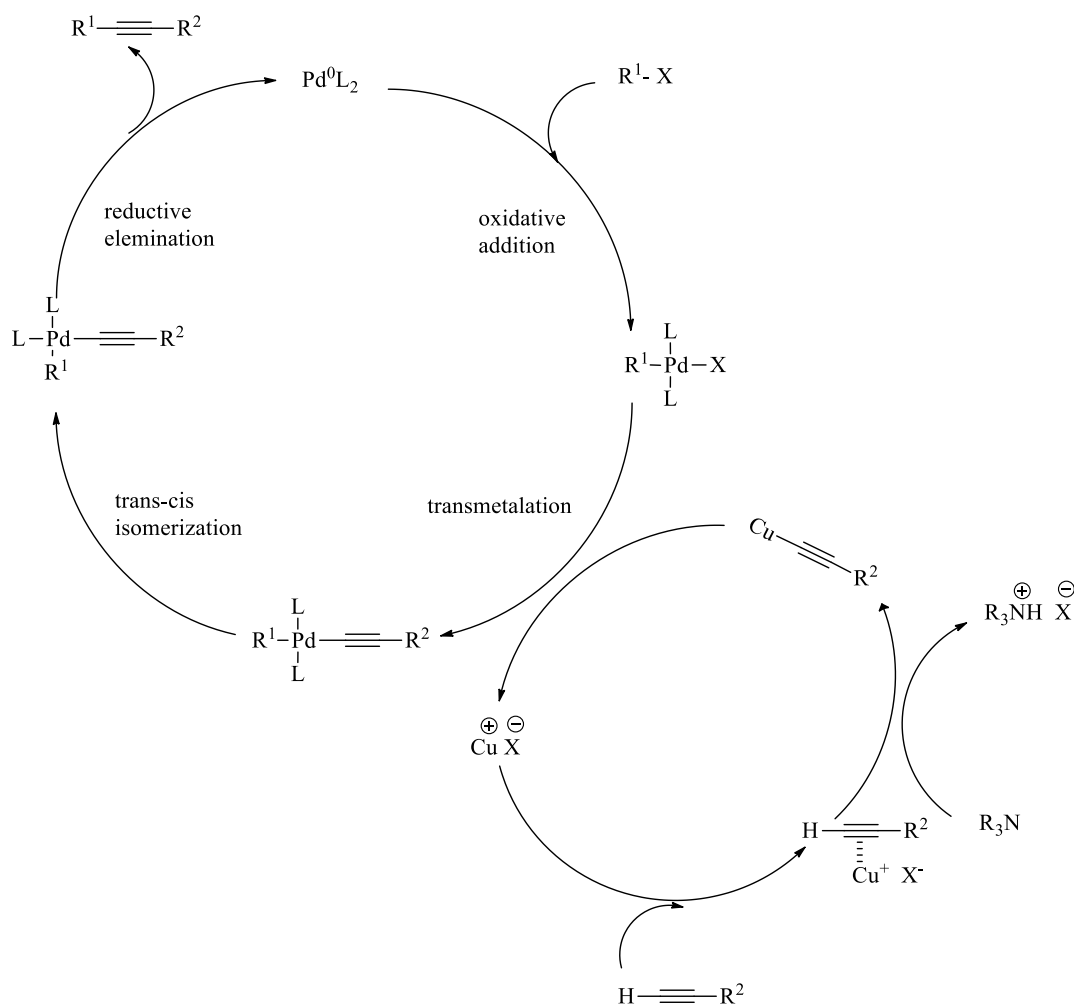
R, R' = Aryl or Vinyl
X = I, Br, Cl

شکل ۱-۱۳

به طور معمول، سیستم کاتالیستی واکنش سونوگاشیرا شامل کمپلکس‌های فسفین پالادیم، مس (I) (یدید و مقدار زیادی از یک آمین می‌باشد [۴۰]).

در مکانیسم واکنش سونوگاشیرا، ابتدا در چرخه‌ی پالادیم، پالادیم کلرید به پالادیم صفر کاهش می‌یابد. سپس پالادیم صفر، پیوند کربن-هالوژن آریل هالید را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند که به این مرحله افزایش اکسایشی گفته می‌شود. در مرحله‌ی بعد پالادیم به استیلید مس حاصل از چرخه‌ی مس نزدیک شده و طی واکنش انتقال فلزی با آن ایجاد اتصال می‌کند و در انتها از طریق واکنش حذف کاهشی که بر روی کمپلکس پالادیم اتفاق می‌افتد، با خروج هیدروژن هالید، پالادیم با عدد اکسایش صفر مورد نیاز برای آغاز واکنش مجدداً تولید می‌شود (شکل ۱-۱۴).

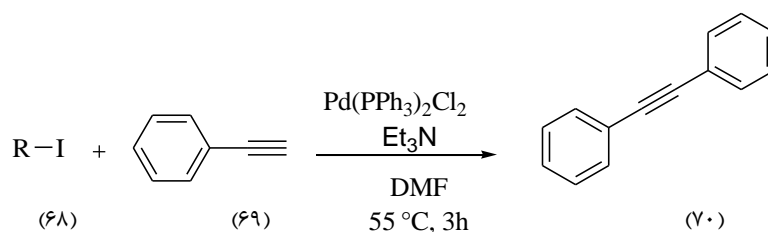
¹ - Kenkichi Sonogashira



شکل ۱-۱۴

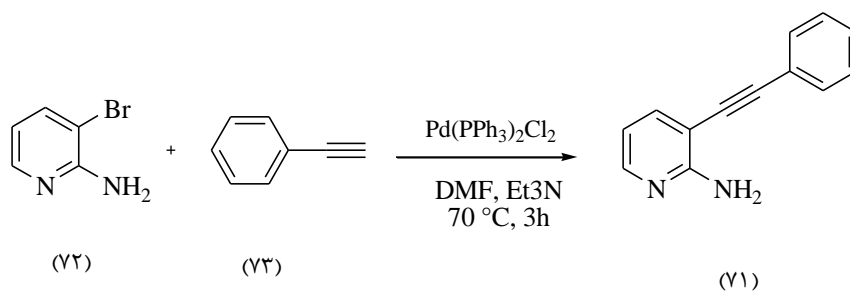
در زیر به مواردی از کاربردهای واکنش سونوگاشیرا در سنتز ترکیبات آلی اشاره می‌شود.

در سال ۲۰۱۹ لاسلو اورها^۱ و همکارانش، با استفاده از واکنش سونوگاشیرا مشتقات ۲،۱-دی‌فنیل‌اتین (۷۰) را از فنیل استیلن (۶۹) و مشتقات یدوبنزن (۶۸) سنتز کردند [۴۱].



¹ - Laszlo Orha

در سال ۲۰۱۷ تیمو لسینگ^۱ و همکارانش، با استفاده از واکنش سونوگاشیرا مشتقات ۲-آمینو-۳-آلکینیل-پیریدین (۷۱) را از ۲-آمینو-۳-برموپیریدین (۷۲) و فنیل استیلن (۷۳) سنتز کردند [۴۲].



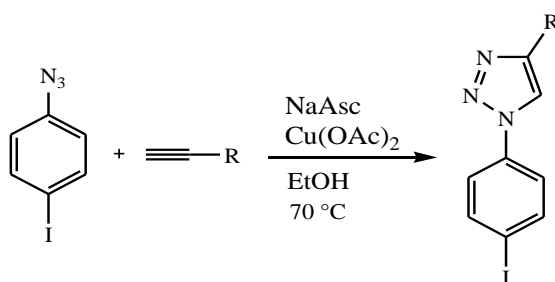
¹ - Timo Lessing

فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

۲- بحث و بررسی نتایج

ترکیبات هتروسیکل از بزرگترین و متنوع‌ترین خانواده ترکیبات آلی هستند. تری‌آزول‌ها از مهم‌ترین ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن‌دار هستند که به علت داشتن خواص زیست‌شناختی فراوان، کاربردهای زیادی در صنایع داروسازی دارند. در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از واکنش کلیک-جفت‌شدن در حضور کاتالیز مس و پالادیم سنتز گردید. ابتدا از واکنش آلکین‌های انتهایی شامل فنیل‌استیلین یا پروپارژیل اترها با ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن در حضور کاتالیزگرهای مس (II) استات و سدیم‌آسکوربات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها به وسیله‌ی واکنش کلیک سنتز شد. (شکل‌های ۱-۲).

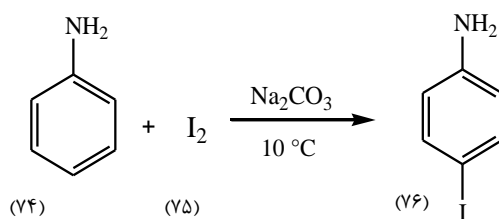


شکل ۱-۲: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از واکنش کلیک در حضور کاتالیزگر مس (II) استات و سدیم‌آسکوربات

در ادامه‌ی این پژوهش ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی از واکنش ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های یددار با آلکین‌های انتهایی شامل فنیل‌استیلین، پروپارژیل‌الکل‌ها و پروپارژیل اترها در حضور کاتالیزگر بیس‌تری‌فنیل‌فسفین‌پالادیم (II) کلرید و مس (I) یدید به دست آمدند.

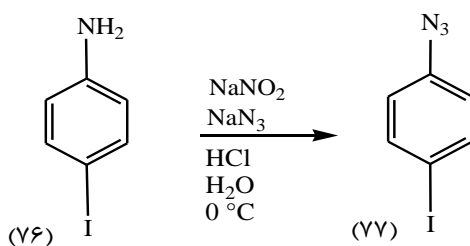
۲-۱- سنتز مواد اولیه

ابتدا از واکنش آنیلین (۷۴) با ید (۷۵) در حضور بی‌کربنات سدیم، ترکیب ۴-یدوآنیلین (۷۶) به دست آمد (شکل ۲-۲) [۴۳].



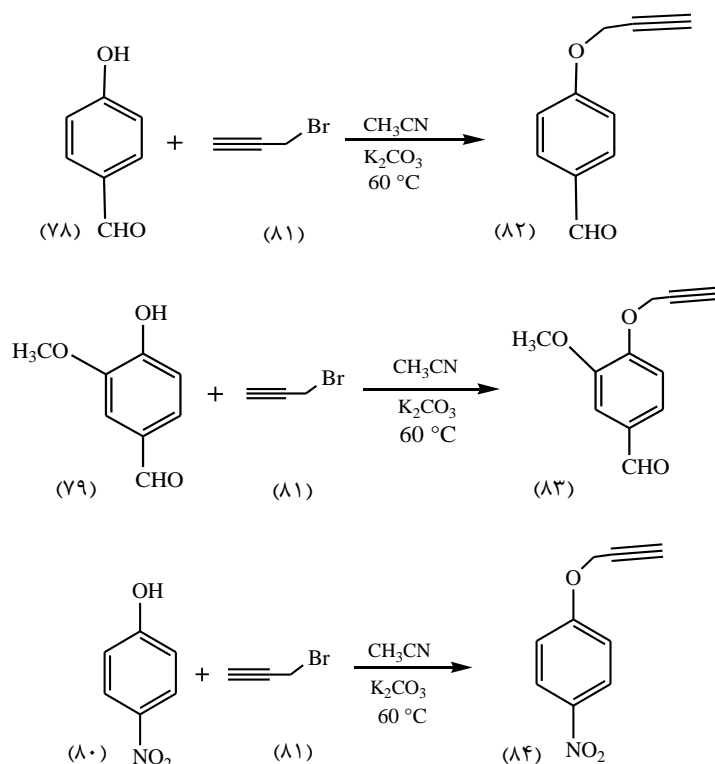
شکل ۲-۲: سنتز ۴-یدوآنیلین

در ادامه از واکنش ۴-یدوآنیلین (۷۶) با سدیم نیتريت و سدیم آزید در حلال آب و اسید کلریدریک آزید آروماتیک (۷۷) سنتز گردید (شکل ۲-۳) [۴۴،۴۵].



شکل ۲-۳: سنتز آزید آروماتیک

در ادامه از واکنش ۴-هیدروکسی بنزالدهید (۷۸) و ۳-متوکسی-۴-هیدروکسی بنزالدهید (۷۹) و ۴-نیترو فنل (۸۰) با پروپارژیل برمید (۸۱) در حضور پتاسیم کربنات در حلال استونیتریل، ترکیبات ۴-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۸۲) و ۴-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۸۳) و ۴-نیترو-۱-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۸۴) سنتز گردید (شکل ۲-۴).

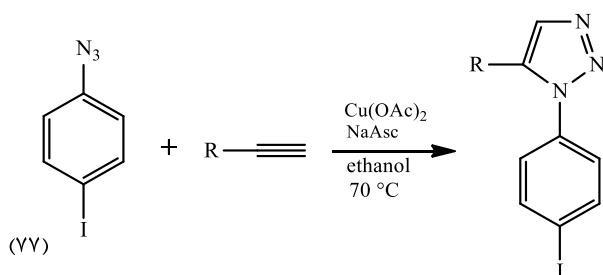


شکل ۲-۴: سنتز ترکیبات ۴-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۸۲) و ۴-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۸۳) و ۴-نیترو-۱-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) بنزالدهید (۸۴)

۲-۲- سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱- تری آزولها با استفاده از کاتالیزگرهای مس(II) استات و سدیم آسکوربات

از واکنش ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن (۷۷) و آلکین‌های انتهایی شامل ۱-نیترو-۴-(پروپ-۲-این-۱-ایل)بنزن، ۴-(پروپ-۲-این-۱-ایل)بنزالدهید، ۳-متوکسی-۴-(پروپ-۲-این-۱-ایل)بنزالدهید، فنیل استیلن در حضور کاتالیزگر مس(II) استات و سدیم آسکوربات در حلال اتانول مشتقات جدید از ۳،۲،۱- تری آزول‌های دارای استخلاف ید به وسیله‌ی واکنش کلیک سنتز گردید. (شکل ۲-۵)

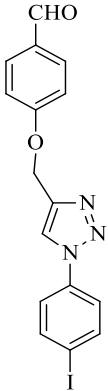
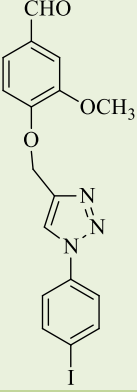
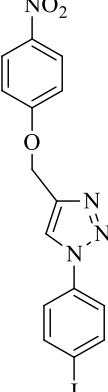
نقطه‌ی ذوب و بهره‌ی واکنش سنتز ۳،۲،۱- تری آزول‌های دارای استخلاف ید در جدول (۲-۱) گزارش شده است.



شکل ۲-۵: سنتز ۳،۲،۱- تری آزول‌های دارای استخلاف ید با استفاده از کاتالیزگرهای مس(II) استات و سدیم آسکوربات

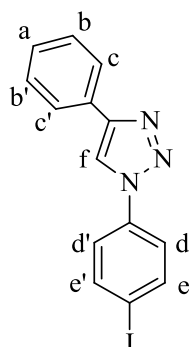
جدول ۲-۱: سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱- تری آزولها با استفاده از کاتالیزگرهای مس(II) استات و سدیم آسکوربات در شرایط بهینه.

ردیف	ترکیب	ساختار	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۱	(۱۰۰a)		۹۵	۲۴۸-۲۵۰

۲	(۱۰۰.b)	 <p>Chemical structure showing a benzaldehyde ring (CHO group) connected via an ether linkage (-O-) to a methylene group (-CH₂-), which is attached to the 5-position of a 1H-tetrazole ring. The nitrogen at the 1-position of the tetrazole is substituted with a 4-iodophenyl group.</p>	۸۸	۲۴۵-۲۴۸
۳	(۱۰۰.c)	 <p>Chemical structure showing a benzaldehyde ring (CHO group) with a methoxy group (-OCH₃) at the 3-position. It is connected via an ether linkage (-O-) to a methylene group (-CH₂-), which is attached to the 5-position of a 1H-tetrazole ring. The nitrogen at the 1-position of the tetrazole is substituted with a 4-iodophenyl group.</p>	۹۵	۲۳۲-۲۳۶
۴	(۱۰۰.d)	 <p>Chemical structure showing a benzaldehyde ring (CHO group) with a nitro group (-NO₂) at the 4-position. It is connected via an ether linkage (-O-) to a methylene group (-CH₂-), which is attached to the 5-position of a 1H-tetrazole ring. The nitrogen at the 1-position of the tetrazole is substituted with a 4-iodophenyl group.</p>	۹۰	۲۲۴-۲۲۷

۳-۲- شواهد طیفی مشتقات ۱، ۲، ۳-تری آزولها با استفاده از کاتالیزگرهای مس (II) استات و سدیم آسکوربات

۲-۳-۱- ترکیب ۱- (۴-یدوفنیل)-۵-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول (۱۰۰a)

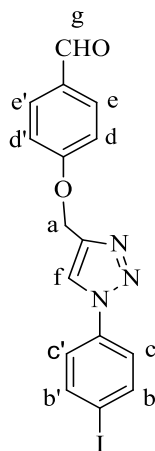


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون موقعیت a، حلقه‌ی فنیل، به صورت یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه-ی $7/38-7/43$ ppm با ثابت جفت شدن $6/6$ Hz دیده می‌شود. و پروتون‌های موقعیت b، یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی $7/50-8/54$ ppm با ثابت جفت شدن $6/9$ Hz دیده می‌شود. پروتون‌های موقعیت c، یک پیک دوتایی با سطح زیر دو پروتون در ناحیه‌ی $7/78-7/81$ ppm با ثابت جفت شدن $8/1$ Hz دیده می‌شود. پروتون‌های موقعیت d و c، حلقه‌ی فنیل به صورت دو تا پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی $7/94-8/03$ ppm با ثابت جفت شدن $8/1$ و $8/4$ Hz دیده می‌شوند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول موقعیت f، به صورت یک پیک یکتایی در $9/34$ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $94/8$ ، $120/0$ ، $122/3$ ، $125/8$ ، $128/8$ ، $129/5$ ، $130/5$ ، $136/7$ و $139/1$ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۰ 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 پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1487 و 1600 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۳-۲- ترکیب ۴-((۱-یدوفنیل)-۴-یدوکسی)بنز آلدهید (۱۰۰b)
 ۲-۳-۱-تری آزول-۵-

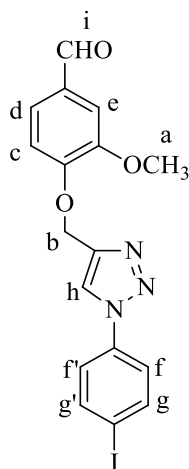


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۳۹ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت d، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۷/۳۱ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت b، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۷/۷۴-۷/۷۷ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت c و e، به صورت دو پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۷/۹۰-۸/۰۰ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz دیده می‌شوند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول f، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۰۳ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون g آلدهیدی، در ۹/۹۱ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۵) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۱/۸ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۵/۷، ۱۲۲/۵، ۱۲۳/۵، ۱۳۰/۴، ۱۳۲/۳، ۱۲۸/۷، ۱۳۶/۶، ۱۳۹/۱ و ۱۴۳/۸ ppm و پیک‌های مربوط به کربن گروه کربونیل در ۱۹۱/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۲ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۶) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در ۱۶۰۱ و ۱۶۸۵ cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در ۱۵۰۰ و ۱۶۰۱ cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۳-۳- ترکیب ۴-((۱-۴-یدوفنیل)- 1H -۱،۲،۳-تری آزول-۵)-
 ایل(متوکسی)۳-متوکسی بنز آلدهید (۱۰۰c)

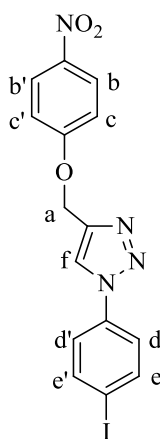


در طیف 1H -NMR این ترکیب (طیف شماره ی ۷) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۳/۸۸ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت b، بصورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۵/۳۱ ppm ظاهر شده است. پروتون موقعیت c، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۲۴-۷/۲۱ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz ظاهر شده است. پروتون موقعیت d، بصورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۴-۷/۶۱ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۱ Hz ظاهر شده است. پروتون موقعیت e، به صورت یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۷ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت g، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۷۸-۷/۷۵ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz دیده می‌شود. پروتون‌های موقعیت f، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۷/۹۷-۸/۰۰ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz دیده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول h، به صورت یک پیک یکتایی در ۸/۹۹ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون i آلدهیدی، در ۹/۸۸ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (طیف شماره ی ۸) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۵۶/۴ و ۶۲/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۲/۱، ۱۲۰/۶، ۱۲۲/۵، ۱۲۳/۶، ۱۲۶/۹، ۱۳۰/۰، ۱۲۰/۴، ۱۳۶/۶، ۱۳۹/۱، ۱۴۴/۱، ۱۴۸/۲ و ۱۵۴/۹ ppm و پیک‌های مربوط به کربن گروه کربونیل در و ۱۹۱/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۵ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۹) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1680 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1437 و 1591 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش‌های کششی مربوط به گروه (O-C) در 1012 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۳-۴- ترکیب ۴-((۱-یدوفنیل)-۳،۲،۱-تری‌آزول-۵-یل)متوکسی(بنزآلدهید (۱۰۰d))



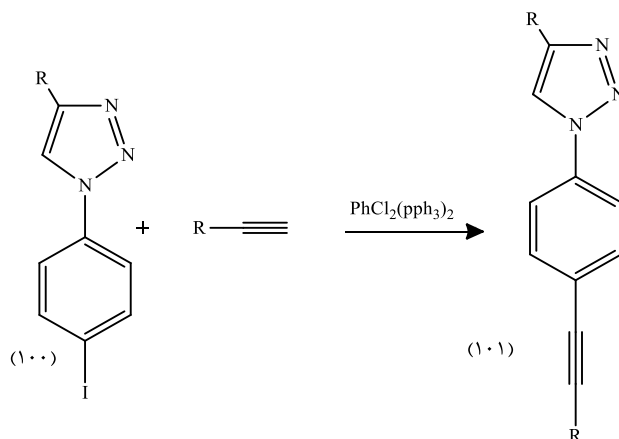
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۰) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5/43\text{ ppm}$ ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت c، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی $7/30 - 7/33\text{ ppm}$ با ثابت جفت شدن $8/1\text{ Hz}$ ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت e، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی $7/73 - 7/76\text{ ppm}$ با ثابت جفت شدن $8/1\text{ Hz}$ دیده می‌شود. پروتون‌های موقعیت d، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی $7/96 - 7/99\text{ ppm}$ با ثابت جفت شدن $8/4\text{ Hz}$ ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت b، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی $8/23 - 8/26\text{ ppm}$ با ثابت جفت شدن $8/7\text{ Hz}$ دیده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول f، به صورت یک پیک یکتایی در $9/02\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۱) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در $62/27\text{ ppm}$ ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $95/0$ ، $115/8$ ، $122/5$ ، $123/6$ ، $126/3$ ، $136/6$ ، $139/1$ ، $141/6$ ، $143/6$ و $163/6\text{ ppm}$ قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۱ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۲) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در ۱۳۹۸ و ۱۵۹۳ cm^{-1} دیده می‌شود و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در ۱۳۳۸ و ۱۵۰۲ cm^{-1} قابل مشاهده است.

۲-۴- واکنش جفت شدن ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های یددار با آلکین‌های انتهایی

در این پژوهش ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی از واکنش ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های یددار با آلکین‌های انتهایی شامل فنیل استیلن، پروپارژیل الکل‌ها و پروپارژیل اترها در حضور کاتالیزگر بیس‌تری‌فنیل فسفین-پالادیم (II) کلرید و مس (I) یدید به دست آمدند. (شکل ۲-۶).

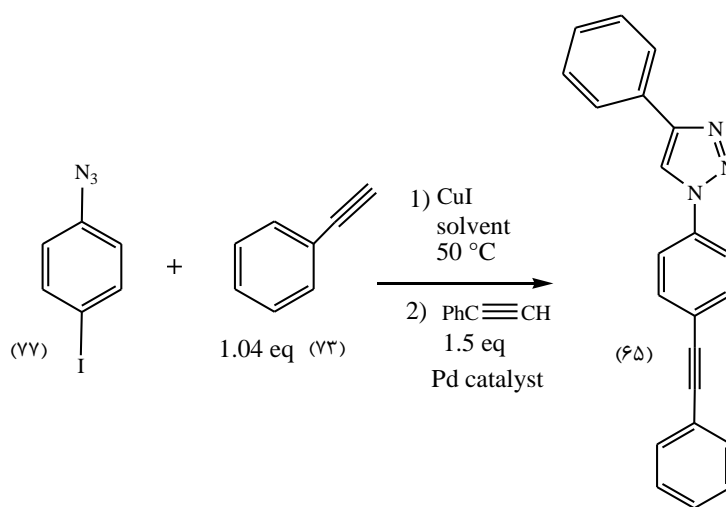


شکل ۲-۶ سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی (۱۰۱).

برای بررسی بیشتر، واکنش کلیک و جفت شدن بصورت تک ظرفی انجام گرفت. برای این منظور ابتدا واکنش کلیک بین ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن و آلکین انتهایی اول در حضور مس (I) یدید انجام گرفت و پس از اطمینان از کامل شدن واکنش کلیک، آلکین انتهایی دوم همراه با کاتالیزگر پالادیم به ظرف واکنش اضافه شد. بررسی شرایط واکنش نشان داد که مقدار آلکین انتهایی برای واکنش کلیک، نباید بیش از ۱/۰۴ اکی-والان باشد. در مرحله‌ی دوم مقدار آلکین مقدار آلکین انتهایی ۱/۵ اکی‌والان استفاده گردید. بعد از هر مرحله مخلوط واکنش به وسیله‌ی TLC بررسی شده و پس از اطمینان از مصرف شدن مواد اولیه، واکنش‌گر بعدی اضافه شد.

۲-۵- بهینه‌سازی شرایط واکنش

برای بهینه‌سازی، از واکنش ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن (۷۷) و فنیل‌استیلن (۷۳) در حضور کاتالیزگر مس (I) دیدید در مرحله‌ی اول و کاتالیزگر پالادیم و فنیل‌استیلن در مرحله‌ی دوم به عنوان واکنش مبنا در سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی استفاده شد (شکل ۲-۷). در این واکنش اثرات حلال، کاتالیزگر و دما بر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۱) گزارش شده است.



شکل ۲-۷: واکنش مبنا در سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی

جدول ۲-۲: بهینه‌سازی شرایط واکنش در سنتز ۵- فنیل - ۱ - (۴- فنیل اتینیل) فنیل - ۱H - ۳،۲،۱- تری‌آزول

ردیف	حلال	کاتالیزگر (mol%)	زمان (h)	دما (°C)	بهره واکنش (%)
۱	DMF	CuI(10) PhCl ₂ (pPh ₃) ₂ (5)	۱۲	r.t	۸۰
۲	DMF	CuI(10) PhCl ₂ (pPh ₃) ₂ (5)	۸	۵۰	۸۸
۳	DMF	CuI (10) Pd(OAc) ₂ (5) PPh ₃	۸	۵۰	۸۵
۴	CH ₃ CN	CuI(10) PhCl ₂ (pPh ₃) ₂ (5)	۱۲	r.t	۷۰

۵	CH ₃ CN	CuI(10) PhCl ₂ (pph ₃) ₂ (5)	۸	۵۰	۷۵
۶	CH ₃ CN	CuI (10) Pd(OAc) ₂ (5) PPh ₃	۸	۵۰	۷۲
۷	MeOH	CuI(10) PhCl ₂ (pph ₃) ₂ (5)	۱۲	r.t	۶۰
۸	MeOH	CuI(10) PhCl ₂ (pph ₃) ₂ (5)	۸	۵۰	۶۳
۹	MeOH	CuI (10) Pd(OAc) ₂ (5) PPh ₃	۸	۵۰	۶۰
۱۰	EtOH	CuI(10) PhCl ₂ (pph ₃) ₂ (5)	۱۲	r.t	۳۵
۱۱	EtOH	CuI(10) PhCl ₂ (pph ₃) ₂ (5)	۸	۵۰	۵۵
۱۲	EtOH	CuI (10) Pd(OAc) ₂ (5) PPh ₃	۸	۵۰	۵۰

همانطور که در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود در بین حلال‌های مورد استفاده، حلال‌های آپروتیک قطبی نسبت به حلال‌های پروتیک عملکرد بهتری را نشان می‌دهند، همچنین حلال DMF نسبت به استونیتریل بهره‌ی بالاتری را ایجاد می‌کند (ردیف ۱ تا ۳).

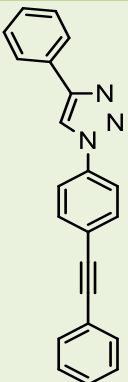
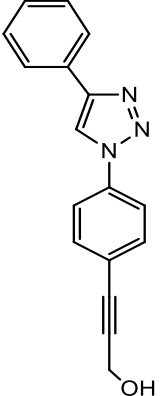
اثر تغییر دما نیز مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود، در دمای اتاق زمان واکنش طولانی‌تر و بهره‌ی واکنش پایین‌تر است. نتایج نشان می‌دهد در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بالاترین بهره به دست می‌آید (ردیف‌های ۲ و ۵، ۶). بررسی اثر کاتالیزگر نیز نشان می‌دهد کاتالیزگر بیس‌تری-فنیل فسفین پالادیم (II) کلرید عملکرد بهتری نسبت به پالادیم استات دارد.

با توجه به نتایج به دست آمده، شرایط حلال DMF، کاتالیزگر مس (I) دید (۱۰ mol%) و کاتالیزگر بیس (تری‌فنیل فسفین) پالادیوم (II) کلرید (۵ mol%)، در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط بهینه-ی واکنش در نظر گرفته شد.

۲-۶- سنتز مشتقات جدیدی از ۱،۲،۳-تری آزول‌های دارای عامل آلکینی

این مشتقات از طریق سنتز مرحله‌ای ساخته شده‌اند به این صورت که ابتدا ترکیب ۱-یدو-۴-آزیدوبنزن از طریق واکنش کلید، در حضور کاتالیزگرهای سدیم آسکوربات و مس(II) استات حلقه‌ی ۱،۲،۳-تری آزول سنتز شده سپس برای جایگزینی اتم ید در حضور کاتالیزگر مس(I) یدید واکنش داده شد. پس از اطمینان از کامل شدن واکنش، کاتالیزگر بیس تری فنیل فسفین پالادیم(II) کلرید به همراه فنیل استیلن (۷۳) به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از تشکیل، محصول مورد نظر به وسیله‌ی ستون کروماتوگرافی خالص‌سازی شد. دمای ذوب، بهره‌ی واکنش و ساختار مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری آزول‌ها (۱۱۳) سنتز شده در جدول (۲-۳) نشان داده شده است.

جدول ۲-۳: سنتز مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری آزول‌های دارای عامل آلکینی

ردیف	ترکیب	ساختار	زمان (h)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۱	(۱۱۵a)		۸	۸۸	۱۶۷-۱۷۰
۲	(۱۱۵b)		۸	۸۵	۱۵۵-۱۶۰

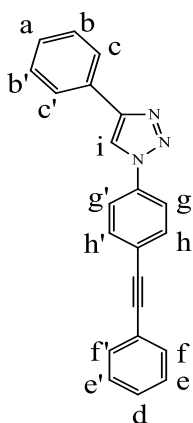
ادامه جدول ۳-۲: سنتز مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

۴	(۱۱۵d)		۸	۸۰	۱۵۸-۱۶۰
۵	(۱۱۵e)		۸	۸۰	۱۴۶-۱۵۰
۶	(۱۱۵f)		۸	۸۵	۱۶۰-۱۶۵

۷	(۱۱۵g)		۸	۷۵	۱۴۴-۱۴۶
۸	(۱۱۵h)		۸	۷۸	۱۴۳-۱۴۶

۷-۲- شواهد طیفی مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری آزول های دارای عامل
آلکینی

۲-۷-۱- ترکیب ۵-فنیل-۱- (۴- (فنیل اتینیل) فنیل) - $1H$ -۳،۲،۱-تری-
آزول (۱۱۵a)



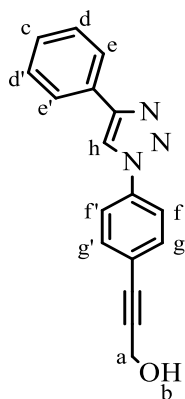
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۳) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های d و f, e, b, a به صورت یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک هشت پروتون در ناحیه‌ی ppm ۷/۳۹-۷/۶۴ ظاهر شده است. پروتون موقعیت h، بصورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ناحیه‌ی ppm ۷/۸۶ ظاهر شده است. پروتون موقعیت c، بصورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ناحیه‌ی ppm ۷/۹۹ ظاهر شده است. پروتون موقعیت g، بصورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ناحیه‌ی ppm ۸/۰۵-۸/۰۸ دیده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول i، به صورت یک پیک یکتایی در ppm ۹/۴۱ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۴) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک پیوند سه‌گانه در ۸۸/۸ و ۹۱/۲ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۰، ۱۲۰/۵، ۱۲۲/۴، ۱۲۲/۹، ۱۲۵/۸، ۱۲۹/۳، ۱۲۹/۲، ۱۲۹/۶، ۱۳۰/۵، ۱۳۱/۹، ۱۳۳/۴، ۱۳۶/۷ و ۱۴۷/۹ ppm مشاهده می‌شوند. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۵) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاشات کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در ۱۴۱۰ و 1520 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۲- ترکیب ۳-(۴)-(۵-فنیل-۱H-تری‌آزول-۳،۲،۱-تری‌آزول-۱-

(ایل‌فنیل) پروپ-۲-این-۱-ال (۱۱۵b)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۶) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن موقعیت a، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در

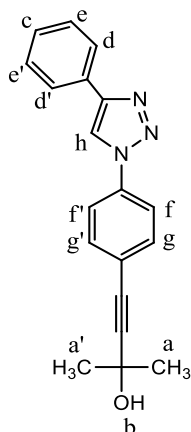
۴/۳۵-۴/۳۷ ppm با ثابت جفت شدن Hz ۶/۰ ظاهر شده است. پروتون‌های گروه الکلی موقعیت b، بصورت سه‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۴۲ ppm با ثابت جفت شدن Hz ۵/۸ ظاهر شده است. پروتون موقعیت e، به صورت یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۷/۴۱ ppm با ثابت جفت شدن Hz ۷/۳ ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت c، بصورت یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۵۲ ppm با ثابت جفت شدن Hz ۷/۵ مشاهده می‌شود. پروتون‌های موقعیت g، بصورت یک پیک دو‌تایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۹-۷/۷۲ ppm با ثابت جفت شدن Hz ۸/۴ ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت f و e، بصورت دو پیک دو‌تایی با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون به ترتیب در ناحیه‌ی ۷/۹۵-۷/۹۷ ppm و ۷/۹۹-۸/۰۱ ppm با ثابت جفت شدن Hz ۷/۸ و ۸/۴ مشاهده می‌شوند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول h به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۳۷ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۷) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن آلفاتیک در ۴۹/۹ ppm و پیوند سه‌گانه در ۸۳/۰ و ۹۱/۹ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۵، ۱۲۰/۰، ۱۲۳/۱، ۱۲۵/۸، ۱۲۸/۸، ۱۲۹/۵، ۱۳۰/۵، ۱۳۳/۳، ۱۳۶/۵ و ۱۴۷/۹ ppm ظاهر شده است. مجموعاً ۱۳ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۱۸) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (OH) در 3273 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1518 cm^{-1} و 1352 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۳- ترکیب ۲-متیل-۴-(۴-فنیل-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول)-۱-تری‌آزول-۱

ایل(فنیل)بوت-۳-این-۲-ال (۱۱۵c)

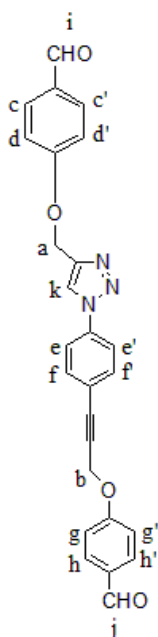


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۹) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک شیش پروتون در ۱/۵۱ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه الکی b، بصورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۵۷ ppm ظاهر شده است. پروتون موقعیت c، به صورت یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۴۱ ppm با ثابت جفت شدن ۷/۴ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت e، به صورت یک پیک سه-تایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۵۳ ppm با ثابت جفت شدن ۷/۵ Hz دیده می‌شود. پروتون‌های موقعیت g، به صورت یک پیک دو تایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۸-۷/۶۵ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت f و d، به صورت یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در ناحیه‌ی ۷/۹۵-۸/۰۵ ppm قابل مشاهده است. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول h، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۳۸ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۰) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۳۱/۹ ppm و پیوند سگانه در ۷۹/۹ و ۹۸/۱ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۹/۹، ۱۲۰/۴، ۱۲۳/۲، ۱۲۵/۸، ۱۲۸/۸، ۱۲۹/۵، ۱۳۰/۵، ۱۳۳/۲، ۱۳۶/۴ و ۱۴۷/۹ ppm ظاهر شده است. مجموعاً ۱۴ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۱) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (OH) در 3437 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1363 و 1516 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۴- ترکیب ۴-((۳-((۴-فرمیل فنوکسی)متیل)-۱H-۱،۲،۳-تری آزول-۱-ایل)فنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل)اکسی)بنزآلدهید (۱۱۵d)

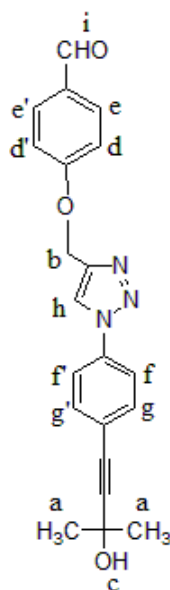


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۲) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن *a*، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۴۰ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن *b*، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۵ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت *d* و *g* به صورت دو پیک دوتایی با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون در ۷/۲۷ و ۷/۳۱ با ثابت جفت شدن هر کدام ۷/۵ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت *e* و *f* بصورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در ۷/۷۲-۷/۶۴ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت *c* و *h* بصورت دو پیک دوتایی با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون در ۷/۹۳ و ۷/۹۹ با ثابت جفت شدن هر کدام ۸/۷ Hz مشاهده می‌شوند. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول *k*، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۰۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های دو گروه آلدهیدی *i* و *j* به صورت یک پیک دوتایی در ۹/۹۱ و ۹/۹۰ با سطح زیر پیک هر کدام یک پروتون مشاهده می‌شوند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۳) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۵۶/۹ و ۶۱/۸ ppm و پیوند سگانه در ۸۶/۲ و ۸۶/۳۱ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۵/۷، ۱۱۵/۸، ۱۲۰/۷، ۱۲۲/۰، ۱۲۳/۶، ۱۲۹/۱، ۱۳۰/۴، ۱۳۱/۸، ۱۳۲/۰، ۱۳۲/۲، ۱۳۲/۲، ۱۳۳/۶، ۱۳۶/۹ ppm پیک‌های مربوط به کربن‌های آلدهیدی در ۱۹۱/۸ ppm ظاهر شده است. مجموعاً ۲۰ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۴) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در ۱۶۰۱ و ۱۶۸۵ cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه-های آروماتیک در ۱۳۹۸ و ۱۵۰۰ cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۵- ترکیب ۴-((۱-۴)-۳-هیدروکسی-۳-متیل بوت-۱-این-۱- ایل(فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۵-ایل)متوکسی(بنزآلدهید (۱۱۵e))



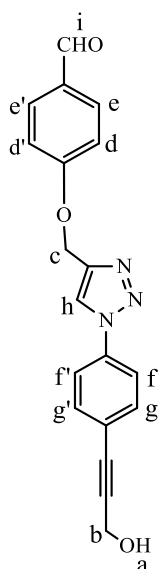
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۲۵) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک شش پروتون در ۱/۵۰ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت b، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۴۰ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه الکی موقعیت c، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۵۵ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت d، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۷/۳۱-۷/۲۸ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت f، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۷/۶۴-۷/۶۱ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت e و g به صورت دوتایی با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون در ۷/۹۲-۷/۹۷ ppm با ثابت جفت شدن هر کدام ۸/۷ Hz قابل مشاهده است. پروتون CH موقعیت h، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۰۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون آلدهیدی i، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۹۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۶) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۳۱/۵، ۳۱/۹، ۶۱/۸ و ۶۴/۱ ppm و پیوند سه‌گانه در ۸۴/۸ و ۹۸/۱ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۵/۷، ۱۲۰/۶، ۱۲۳/۵، ۱۲۲/۰، ۱۳۰/۴، ۱۳۱/۹، ۱۳۲/۰، ۱۳۲/۳، ۱۳۶/۲ و ۱۴۳/۸ ppm پیک مربوط به کربن آلدهیدی در ۱۹۱/۸ ppm ظاهر شده است. مجموعاً ۱۷ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۲۷) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1676 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (OH) در 3278 ، 3213 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1452 و 1603 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۶- ترکیب ۴-((۱-۴-۳-هیدروکسی پروپ-۱-این-۱-)

ایل(فنیل)-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۵-ایل(متوکسی)بنز آلدهید (۱۱۵f)



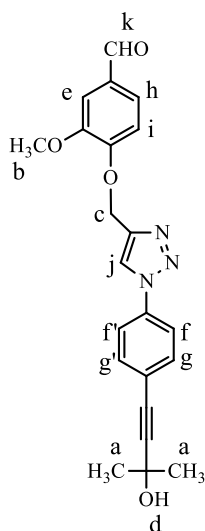
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۸) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه الکلی موقعیت a، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۴/۱۸-۴/۲۰ ppm با ثابت جفت شدن ۵/۱ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت b، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۳۴-۴/۳۶ ppm با ثابت جفت شدن ۵/۱ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن c، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۴۰ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت e، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۲۸- ۷/۳۱ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۱ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت g، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۵- ۷/۶۸ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت f،

به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیهی ppm ۷/۹۳ - ۷/۹۰ با ثابت جفت شدن Hz ۸/۷ و ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت d، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیهی ppm ۷/۹۷ - ۷/۹۴ با ثابت جفت شدن Hz ۸/۴ دیده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول h، به صورت یک پیک یکتایی در ppm ۹/۰۵ با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های آلدهیدی i، به صورت یک پیک یکتایی در ppm ۹/۹۱ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۹) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن آلیفاتیک در ppm ۶۱/۸ و پیوند سه‌گانه در ۸۳/۰ و ppm ۹۲/۰ قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۵/۷، ۱۲۰/۸، ۱۲۳/۲، ۱۲۳/۵، ۱۳۰/۴، ۱۳۲/۳، ۱۳۳/۲، ۱۳۶/۴، ۱۶۳/۳ و ppm ۱۴۳/۸ و پیک مربوط به کربن آلدهیدی در ppm ۱۹۱/۸ ظاهر شده است. مجموعاً ۱۵ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳۰) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در ۱۶۰۳ و 1657 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (OH) در cm^{-1} ۳۳۷۷ و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1452 cm^{-1} و 1603 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۷- ترکیب ۴-((۱-۴)-۳-هیدروکسی-۳-متیل بوت-۱-این-۱-ایل فنیل)-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول (۵-ایل) متوکسی-۳-متوکسی-بنزالدهید (۱۱۵g)

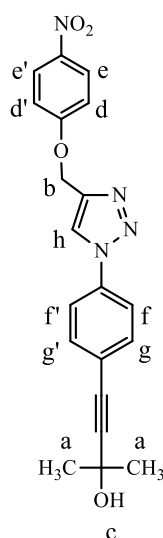


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۱) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک شش پروتون در ۱/۵۰ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیل موقعیت b، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۳/۸۸ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلین c، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۳۱ ppm ظاهر شده است. پروتون گروه الکلی d، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۵۶ ppm ظاهر شده است. پروتون موقعیت i، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۲۴ - ۷/۲۱ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۱ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت f، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۳ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت g، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۶۶ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz دیده می‌شود. پروتون‌های موقعیت e و h به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۹۴ - ۷/۹۷ ppm با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz دیده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول z به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۰۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های آلدهیدی k، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۸۸ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۲) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۳۱/۵، ۳۱/۹، ۵۶/۴، ۶۲/۰ و ۶۴/۱ ppm و پیوند سه‌گانه در ۸۶/۱ و ۹۸/۱ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۶، ۱۲۳/۴، ۱۲۳/۵، ۱۲۶/۸، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۳، ۱۳۰/۰، ۱۳۱/۸، ۱۳۲/۰، ۱۳۳/۲، ۱۳۳/۵ و ۱۴۸/۲ ppm پیک‌های مربوط به کربن آلدهیدی در ۱۹۱/۸ ppm ظاهر شده است. مجموعاً ۲۰ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳۳) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=O) در 1682 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (OH) در 3415 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1452 و 1603 cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند (C-O) در 1130 و 1167 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۷-۸- ترکیب ۲-متیل-۴-۴-۴-۵-((۴-نیترو فنوکسی)متیل)-۱H-
 ۱،۲،۳-تری آزول (۱-ایل) فنیل بوت-۳-این-۲-ال (۱۱۵h)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۳۴) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل موقعیت a، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک شش پروتون در ۱/۵۰ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت b، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۴۴ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه الکی موقعیت c، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۵۶ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های d، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۷/۳۴-۷/۳۱ با ثابت جفت شدن ۹/۳ Hz ظاهر شده است. پروتون‌های g، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۷/۶۴-۷/۶۱ با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz و ظاهر شده است. پروتون‌های f، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۷/۹۶-۷/۹۳ با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz ظاهر شده است. پروتون e، به صورت یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۸/۲۷-۸/۲۴ با ثابت جفت شدن ۹/۳ Hz دیده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی تری-آزول h، به صورت یک پیک یکتایی در ۹/۰۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۳۵) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۳۱/۵، ۳۱/۹، ۶۴/۱ و ۷۹/۸ ppm و پیوند سه‌گانه در ۸۶/۱ و ۹۸/۱ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۷، ۱۱۵/۸، ۱۲۰/۶، ۱۲۳/۴، ۱۲۳/۶، ۱۲۶/۳، ۱۳۳/۲، ۱۳۶/۲، ۱۴۱/۶، ۱۴۳/۵ و ۱۶۳/۶ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها مطابقت دارد.

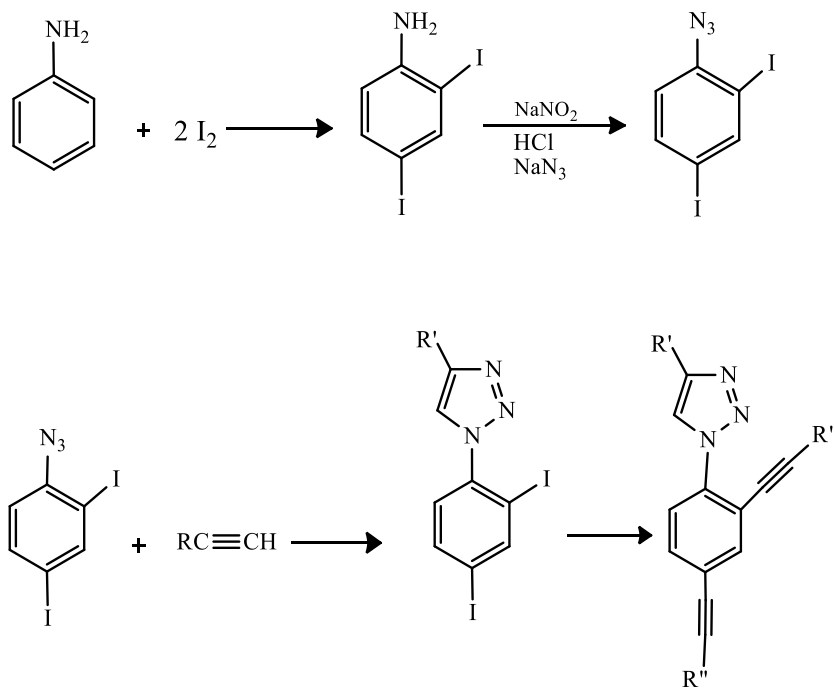
در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ۳۶) که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (OH) در 3437 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌های آروماتیک در 1452 و 1600 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۸- نتیجه گیری

هتروسیکل‌های نیتروژن دار به دلیل داشتن خواص بیولوژیکی متعدد و کاربردهای صنعتی فراوان، گروه مهمی از هتروسیکل‌ها را تشکیل می‌دهند. در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی از مواد اولیه‌ی آلکین‌های انتهایی متفاوت و ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن در حضور و کاتالیزگر مس(I) یدید و بیس‌تری‌فنیل‌فسفین‌پالادیم(II) کلرید به صورت مرحله‌ای و تک ظرف سنتز گردید. در واکنش تک ظرفی نیاز به جداسازی واسطه‌ها و واکنش‌های مجدد نیست که منجر به کاهش بهره‌ی واکنش می‌گردد.

۲-۹- آینده نگری

در آینده می‌توان با استفاده از ترکیبات دی و تری یدو آزیدهای آروماتیک، ترکیبات ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های دارای دو یا سه عامل آلکینی سنتز شوند.



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^{۳۴}، فلوکا^{۳۵} و مرک^{۳۶} 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 nm - ۲۵۴ مشاهده شدند. فرآورده‌های واکنش به وسیله‌ی روش‌های کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل)، صاف کردن، سانتریفیوژ و تبلور، جداسازی و خالص‌سازی شدند.

۳-۳- تهیه‌ی ۴-یدوآنیلین

آنیلین (۵ mmol)، بی‌کربنات سدیم (۴/۷ mmol) و آب (۴ mL) را به بشر منتقل شد و یک تکه یخ به آن اضافه گردید و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. (دمای آزمایش بین ۱۰ تا ۱۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردد). در ادامه ید (۵/۳ mmol) در مدت ۱۵ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر به شدت هم‌زده شد. رسوب تشکیل شده را به وسیله‌ی کاغذ صافی، جدا

³⁴ - Across

³⁵ - Fluka

³⁶ - Merck

گردید. ابتدا با محلول سدیم تیوسولفات و سپس آب ششو داده و خشک شد. برای خالص‌سازی بیشتر محصول، در n -هگزان متبلور شد. [۴۶]

۳-۴- تهیهی آزیدهای آروماتیک

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. آنیلین (۵ mmol)، به بالن اضافه شد و به وسیلهی همزن مغناطیسی به مدت ۴۵ دقیقه هم‌زده شد. سدیم نیتريت (۶ mmol) در (۵ 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 آب (۵ mL) حل و به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید 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 رسید، در انتها رسوب به دست آمده در اتانول متبلور شد [۴۸،۴۷].

۳-۵- تهیهی مشتقات پروپارژیلوکسی فنول

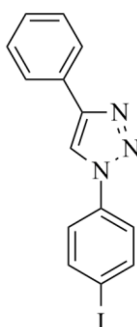
به مخلوطی از استونیتریل (۴ mL)، مشتق فنول (۱ mmol)، پتاسیم کربنات (۲ mmol) و پروپاژیل برومید (۱/۵ mmol) اضافه گردید. واکنش در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تا کامل شدن واکنش بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با TLC مورد بررسی قرار گرفت. رسوب بدست آمده صاف گردید و با آب شستشو داده شد [۴۹].

۳-۶- تهیهی مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های یددار با استفاده از

واکنش کلیک

به مخلوطی از ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن (۱ mmol) و ترکیب استیلنی (۱ mmol) در اتانول (۴ mL)، کاتالیزگر مس(II) استات (۱۰ mol%)، سدیم آسکوربات (۲۰ mol%) اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای ۶۰ 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 تشکیل شده صاف گردید و با آب شستشو داده شد.

۱۰۰a: ۱-(۴-یدوفنیل)-۵-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول

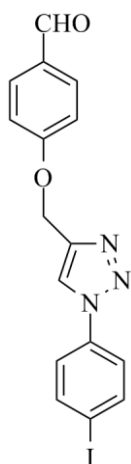


نقطه‌ی ذوب: ۲۴۸-۲۵۰ °C بهره‌ی واکنش: ۹۵٪

Grey solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.40 (t, $J=6.6$, 1H, ArH), 7.52 (t, $J=6.9$ Hz, 2H, ArH), 7.81 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, ArH), 7.94 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 8.03 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, ArH), 9.34 (s, 1H, CH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 94.81, 120.00, 122.33, 125.83, 128.82, 129.51, 130.57, 136.77, 139.13, 147.94 ppm; IR (KBr): 3437, 3116, 1487, 1398, 1230, 1036, 989, 823, 766, 694 cm^{-1} .

۱۰۰b: ۴-(۱-(۴-یدوفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول)-۵-ایل

ایل (متوکسی) بنز آلدهید

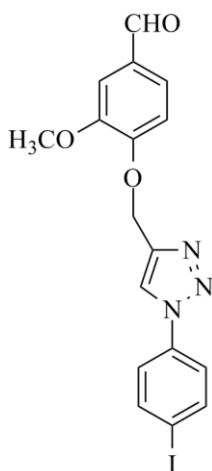


نقطه‌ی ذوب: ۲۴۵-۲۴۸ °C بهره‌ی واکنش: ۸۸٪

Green solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.39 (s, 2H, CH₂), 7.31 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.77 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.90 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 8.00 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 9.03 (s, 1H, CH), 9.91 (s, 1H, CHO) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 61.81, 95.04, 115.73, 122.57, 123.59, 130.45, 132.31, 136.65, 139.11, 143.89, 163.31, 191.87 ppm; IR (KBr): 3402, 1685, 1601, 1500, 1398, 1313, 1255, 1223, 1159, 1115, 1045, 989, 822, 615, 515 cm^{-1} .

۱۰۰c: ((۱-۴-یدوفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۵-ایل)متوکسی)۳-

متوکسی بنز آلدهید



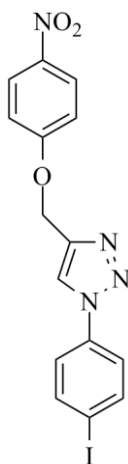
بهره‌ی واکنش: ۹۵٪

نقطه‌ی ذوب: ۲۳۶-۲۳۲ °C

Green solid; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.88 (s, 3H, CH₃), 5.31 (s, 2H, CH₂), 7.24 (d, *J*= 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.64 (d, *J*=8.1Hz, 1H, ArH), 7.67 (s, 1H, ArH), 7.78 (d, *J*=8.4Hz 2H, ArH), 8.00 (d, *J*=8.4Hz, 2H, ArH), 8.99 (s, 1H, CH), 9.88 (s, 1H, CHO) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 56.40, 62.03, 112.16, 120.69, 122.58, 123.60, 126.90, 130.06, 130.42, 136.67, 139.11, 144.12, 148.24, 154.92, 191.84 ppm; IR (KBr): 3400, 1680, 1591, 1510, 1437, 1269, 1130, 1012, 814 cm⁻¹.

۱۰۰d: ((۱-۴-یدوفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۵-ایل)۴-

ایل(متوکسی) بنز آلدهید



بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

نقطه‌ی ذوب: ۳۲۷-۲۲۴ °C

Green solid; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.43 (s, 2H, CH₂), 7.33 (d, *J*= 9 Hz, 2H, ArH), 7.76 (d, *J*=8.1Hz, 2H, ArH), 7.99 (d, *J*= 9 Hz, 2H, ArH), 8.26 (d, *J*=8.7Hz 2H, ArH), 9.02 (s, 1H, CH) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 62.27, 95.03, 115.85, 122.57, 123.66, 126.37, 136.62, 139.11, 141.63, 143.60, 163.63 ppm; IR (KBr): 3437, 3099, 2924, 1593, 1502, 1398, 1255, 1176, 1109, 1039, 987, 825, 750, 694, 642, 523, 492 cm⁻¹.

۳-۷- سنتز ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی از واکنش جفت شدن

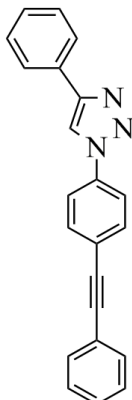
DMF (۴ mL)، تری‌اتیل‌آمین (1 mmol) و ۱،۲،۳-تری‌آزول یددار (1 mmol) به ظرف واکنش اضافه شد، سپس تحت جو آرگون قرار گرفت، بعد از مدت ۲۰ دقیقه کاتالیزگرهای مس(I) یدید (10 mol%) و بیس (تری‌فنیل فسفین) پالادیوم کلرید (5 mol%) و ترکیب استیلنی (1/5 mmol) به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تا کامل شدن واکنش (بررسی به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک TLC هم‌زده شد. بعد از پایان واکنش حلال تبخیر گردید و جامد به دست آمده با آب شستشو داده شد. برای خالص سازی محصول از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل با حلال *n*-هگزان/اتیل استات ۷۰ به ۳۰ درصد استفاده شد.

۳-۸- تهیه‌ی ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های دارای عامل آلکینی با استفاده از واکنش کلیک و جفت شدن به صورت تک ظرفی

DMF (۴ mL)، تری‌اتیل‌آمین (1 mmol) و ۱-آزیدو-۴-یدوبنزن (1 mmol) به ظرف واکنش اضافه شد، سپس تحت جو آرگون قرار گرفت، بعد از مدت ۱۰ دقیقه کاتالیزگرهای مس(I) یدید (10 mol%) و ترکیب استیلنی (1 mmol) به مخلوط واکنش افزوده شد. بعد از مدت ۳۰ دقیقه کاتالیزگر بیس (تری‌فنیل فسفین) پالادیوم کلرید (5 mol%) و ترکیب استیلنی (1/5 mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تا کامل شدن واکنش (بررسی به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک TLC هم‌زده شد. بعد از پایان واکنش حلال تبخیر گردید و جامد به دست آمده با آب شستشو داده شد. برای خالص سازی محصول از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل با حلال *n*-هگزان/اتیل استات ۷۰ به ۳۰ درصد استفاده شد.

۱۱۵a: ۵-فنیل-۱-(۴-فنیل اتینیل) فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول

نقطه‌ی ذوب: ۱۶۷-۱۷۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۸٪

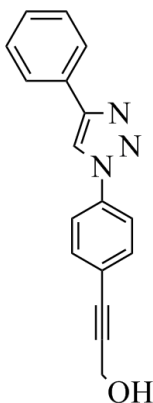


Brown solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.64 (m, 8H, ArH), 7.86 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.99 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 8.08 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 9.4 (s, 1H, CH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 88.81, 91.23, 120.03, 120.54, 122.42, 122.93, 125.85, 128.83, 129.32, 129.52, 129.63, 130.59, 131.95, 133.46, 136.76 ppm; IR (KBr): 3120, 3099, 3051, 1676, 1595, 1520, 1483, 1454, 1410, 1228, 1072, 1039, 993, 916, 839, 823, 758, 692, 550, 528 cm^{-1} .

۱۱۵b: ۳-(۴-فنیل-۱-(۱-ایل) فنیل) پروپ-۲-این-

۱-ال

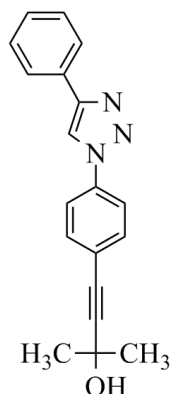
نقطه‌ی ذوب: ۱۵۵-۱۶۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪



Brown solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.37 (d, $J=6.0$ 2H, CH₂), 5.42 (t, $J=5.8$ Hz, 1H, OH), 7.41 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.52 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.72 (d, $J=8.4\text{Hz}$ 2H, ArH), 7.97 (d, $J=7.8\text{Hz}$ 2H, ArH), 8.01 (d, $J=8.4\text{Hz}$ 2H, ArH), 9.37 (s, 1H, CH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 83.08, 91.99, 120.06, 120.56, 123.14, 125.84, 128.83, 129.51, 130.58, 133.32, 136.57, 147.92 ppm; IR (KBr): 2371, 3099, 1604, 1514, 1404, 1350, 1228, 1049, 1022, 955, 839, 758, 690, 625, 590, 538 cm^{-1} .

۱۱۵c: ۲-متیل-۴-۴- (۵-فنیل-۱H-۲،۳-تری آزول-۱-ایل) فنیل بوت-

۳-این-۲-ال



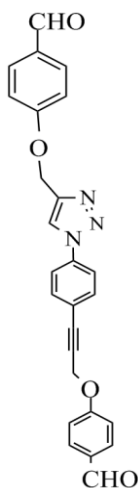
بهره‌ی واکنش: ۸۵٪

نقطه‌ی ذوب: ۱۴۸-۱۵۲ °C

Brown solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.51 (s, 6H, CH_3), 5.57 (s, 1H, OH), 7.41 (t, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 7.53 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.98 (t, 4H, ArH), 9.38 (s, 1H, CH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 64.15, 79.92, 98.13, 119.99, 120.46, 123.29, 125.83, 128.82, 129.51, 130.59, 133.25, 136.41, 147.92 ppm; IR (KBr): 3437, 3126, 2981, 2931, 1614, 1516, 1404, 1363, 1275, 1230, 1161, 1038, 995, 962, 908, 833, 766, 696, 552 cm^{-1} .

۱۱۵d: ۴- (۳- (۴- (فرمیل فنوکسی) متیل) -۱H-۲،۳-تری آزول-۱-ایل) فنیل پروپ-۲-این-۱-ایل) بنز آلدهید

۱-ایل) فنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی) بنز آلدهید



بهره‌ی واکنش: ۸۰٪

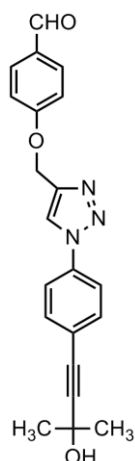
نقطه‌ی ذوب: ۱۵۸-۱۶۰ °C

Black solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.25 (s, 2H, CH_2), 5.40 (s, 2H, CH_2), 7.27 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.31 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.72 (m, 4H, ArH), 7.93 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.99 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 9.06 (s, 1H, CHO), 9.90 (s, 1H, CH), 9.91 (s, 1H, CH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 56.97, 61.84, 86.24, 86.31, 115.74, 115.85, 120.75, 122.09, 123.63, 129.15, 129.31, 130.48, 131.89, 132.02, 132.24, 132.29, 133.64, 136.96, 162.62, 163.30, 191.86 ppm; IR (KBr): 3402, 1685, 1601, 1500, 1398, 1313, 1255, 1223, 1159, 1115, 1045, 989, 822, 615, 515 cm^{-1} .

۱۱۵e: ۴-(۱-((۳-هیدروکسی-۳-متیل بوت-۱-این-۱-ایل)فنیل)-

تری آزول-۵-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

نقطه‌ی ذوب: ۱۴۶-۱۵۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۰٪

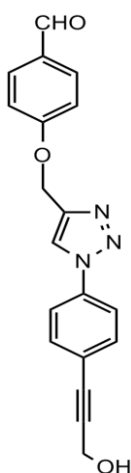


Black solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.50 (s, 6H, CH_3), 5.40 (s, 2H, CH_2), 5.55 (s, 1H, OH), 7.31 (d, $J=8.7$, 2H, ArH), 7.64 (d, $J=8.7$, 2H, ArH), 7.92 (d, $J=8.7$, 2H, ArH), 7.97 (d, $J=8.4$, 2H, ArH), 9.06 (s, 1H, CH), 9.91 (s, 1H, CHO), ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 31.99, 61.84, 64.13, 84.83, 98.18, 115.75, 120.68, 123.54, 130.46, 131.90, 132.03, 132.30, 133.21, 136.29, 143.88, 163.31, 191.85 ppm; IR (KBr): 3568, 3278, 3213, 2981, 2931, 1676, 1603, 1452, 1371, 1211, 1167, 957, 889, 839, 721, 548 cm^{-1} .

۱۱۵f: ۴-(۱-((۳-هیدروکسی پروپ-۱-این-۱-ایل)فنیل)-

تری آزول-۵-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

نقطه‌ی ذوب: ۱۶۰-۱۶۵ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪

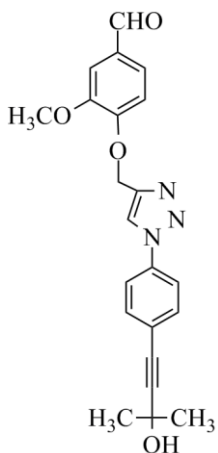


Black solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 4.20 (d, $J=5.1$, 1H, OH), 4.36 (d, $J=5.1$, 2H, CH_2), 5.40 (s, 2H, CH_2), 7.31 (d, $J=8.1$, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=8.4$, 2H, ArH), 7.93 (d, $J=8.7$, 2H, ArH), 7.94 (d, $J=8.4$, 2H, ArH), 9.05 (s, 1H, CH), 9.91 (s, 1H, CHO), ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 61.83, 78.98, 79.41, 83.03, 92.00, 115.74, 120.80, 123.29, 123.59, 130.47, 132.30, 133.28, 136.46, 163.31, 191.84 ppm; IR (KBr): 3377, 2925, 2871, 1657, 1603, 1437, 1392, 1248, 1163, 1024, 544 cm^{-1} .

۱۱۵g : ۴-((۱-((۳-هیدروکسی-۳-متیل بوت-۱-این-۱-ایل)فنیل)-۳-متوکسی-۳-تری آزول-۵-ایل)متوکسی)بنز آلدهید

۱H-۱،۲،۳-تری آزول-۵-ایل(متوکسی)-۳-متوکسی بنز آلدهید

نقطه‌ی ذوب: ۱۴۴-۱۴۶ °C بهره‌ی واکنش: ۷۵٪

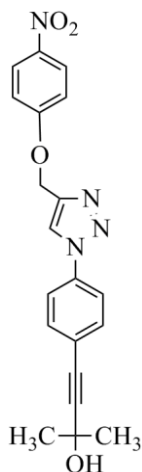


Black solid; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.50 (s, 6H, CH₃), 3.88 (s, 3H, CH₃), 5.31 (s, 2H, CH₂), 5.56 (s, 1H, OH), 7.24 (d, *J*=8.1, 1H, ArH), 7.63 (d, *J*=8.7, 2H, ArH), 7.66 (d, *J*=8.4, 2H, ArH), 7.94 (d, *J*=8.4, 2H, ArH), 7.97 (d, *J*=8.4, 2H, ArH), 9.01 (s, 1H, CH), 9.88 (s, 1H, CHO), ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 31.55, 31.98, 56.41, 62.06, 64.14, 86.17, 98.16, 120.69, 123.41, 123.58, 126.88, 129.16, 129.31, 130.08, 131.89, 132.02, 133.20, 133.58, 148.24, 191.82 ppm; IR (KBr): 3415, 2979, 2929, 1682, 1597, 1514, 1437, 1271, 1167, 1130, 1018, 958, 841, 814 cm⁻¹.

۱۱۵h : ترکیب ۲-متیل-۴-((۴-نیترو فنوکسی)متیل)-۵-((۳-تری آزول-۵-ایل)متیل)-۳-تری آزول-۵-ایل

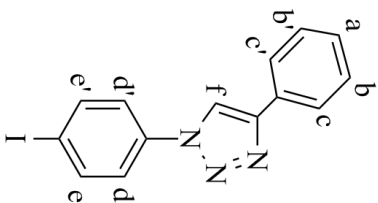
۱H-۱،۲،۳-تری آزول-۵-ایل(متیل)-۳-تری آزول-۵-ایل

نقطه‌ی ذوب: ۱۴۳-۱۴۶ °C بهره‌ی واکنش: ۷۸٪

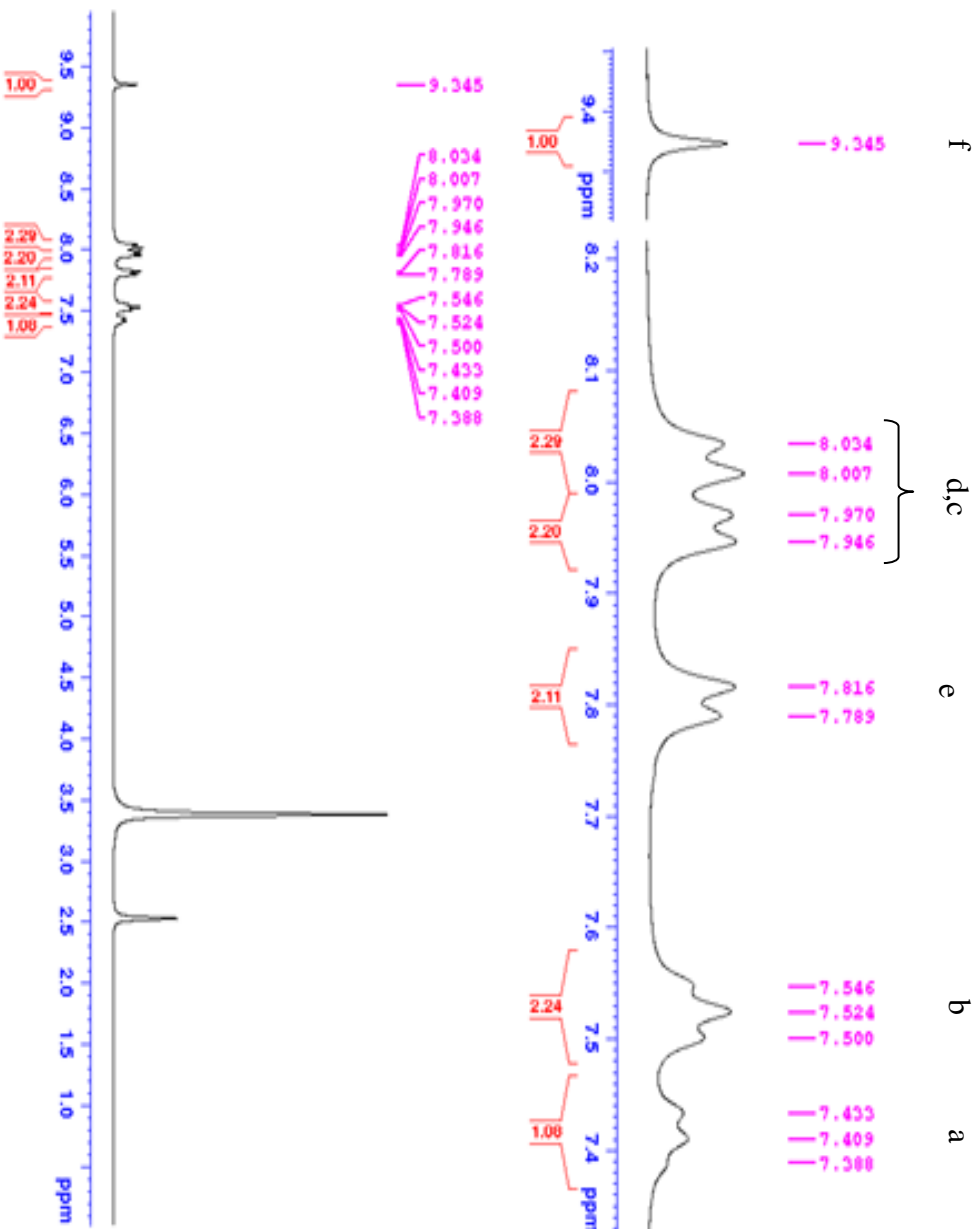


Brown solid; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.50 (s, 6H, CH₃), 5.44 (s, 2H, CH₂), 5.56 (s, 1H, OH), 7.34 (d, *J*=9.3, 2H, ArH), 7.64 (d, *J*=8.7, 2H, ArH), 7.96 (d, *J*=8.7, 2H, ArH), 8.27 (d, *J*=9.3, 2H, ArH), 9.06 (s, 1H, CH) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 31.55, 31.98, 64.10, 79.85, 86.17, 98.19, 115.89, 120.70, 123.47, 123.64, 126.38, 133.21, 136.27, 141.64, 143.59, 163.63 ppm; IR (KBr): 3437, 3099, 2924, 1593, 1502, 1398, 1255, 1176, 1109, 1039, 987, 825, 750, 694, 642, 523, 492 cm⁻¹.

پیوست‌ها



طیف شماره ۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۰۰۰a) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

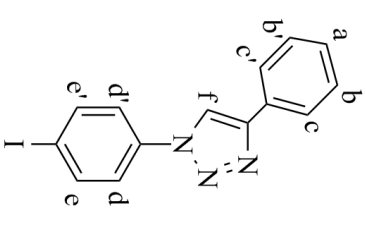
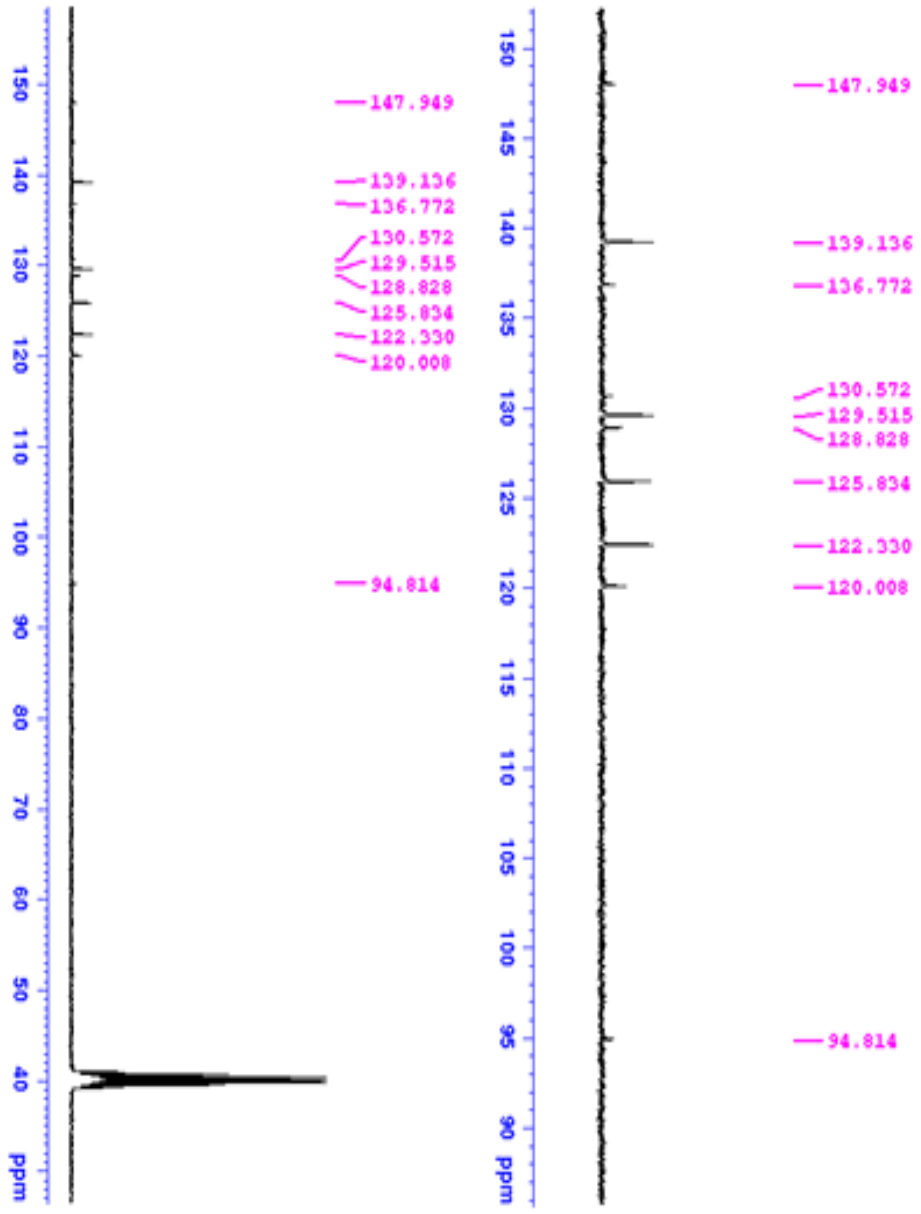


```

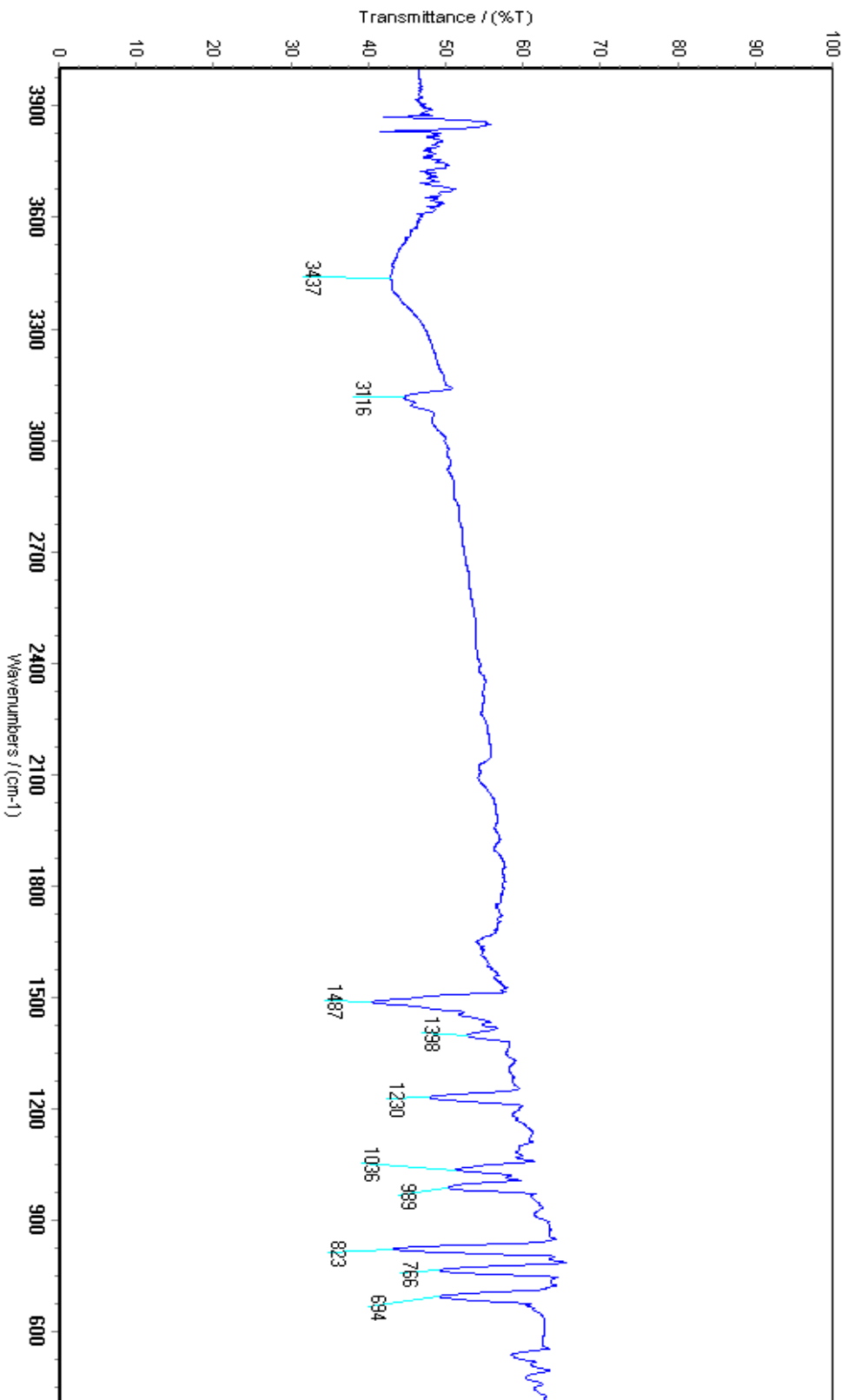
*Output Data Parameters*
NAME      1000a
EXPNO     218
PROCNO    1
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20180907
Time     18.52
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm ZHNP130
PULPROG   zgpg30
SOLVENT   DMSO
DS        4
AQ        5.000000 sec
RG        327.500
AQ2       5.000000 sec
RG2       327.500
FIDRES    0.1801193 Hz
AQ3       5.000000 sec
RG3       327.500
F2 - Processing parameters
SI         327.500000 MHz
SF         400.146000 MHz
WDW        EM
SSB        0
GB         0
PC         0.20 sec
  
```



Bruker, Inc. ParamPulse
 Version: 1.12
 Date: 2010-01-27
 File: 13C-1290000
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20100127
 Time 11:18
 Instrument spect
 Processor 3.00.000000
 F2 - Processing parameters
 Date_ 20100127
 Time 11:18
 File 13C-1290000
 F2 - Processing parameters
 Date_ 20100127
 Time 11:18
 File 13C-1290000



طیف شماره ۲: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۰۰۰a) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

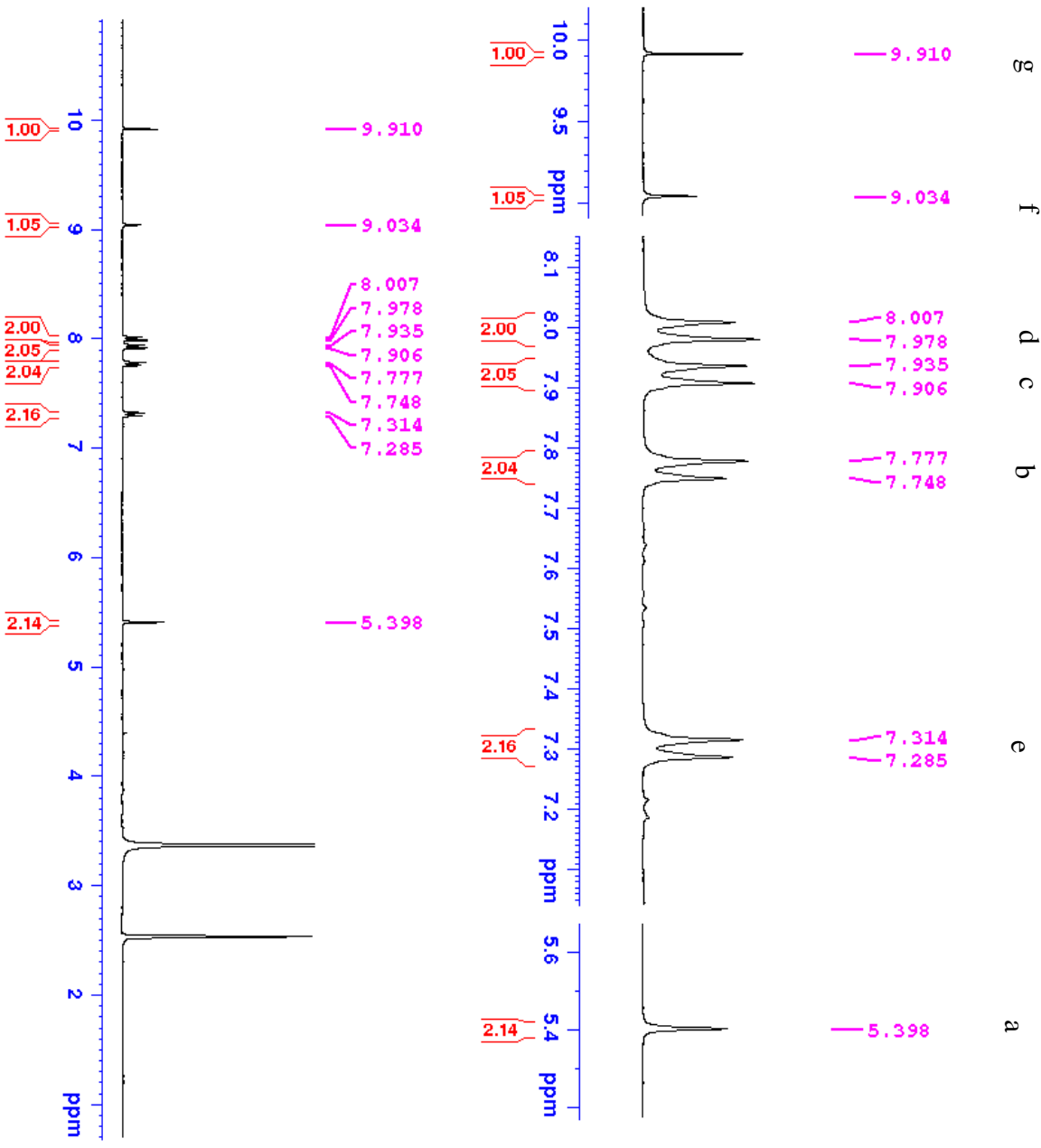
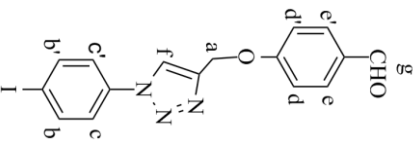


طیف شماره ۳: طیف IR ترکیب شماره (۱۰۰a)

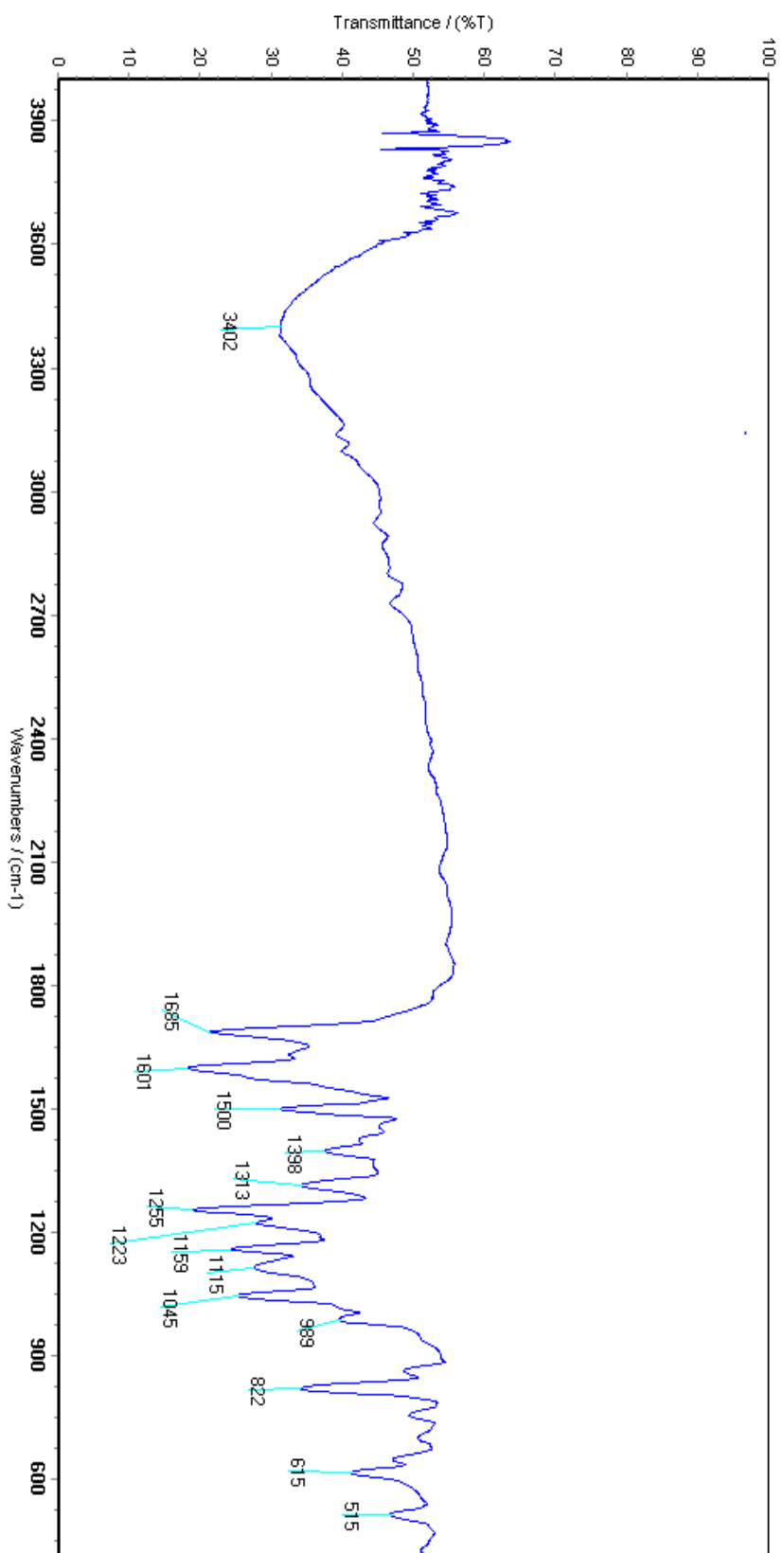


```

Current Data Parameters
NAME      Parameter
EXPNO     387
PROCNO    1
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20110428
Time     13:28
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgpg30
TD        65536
SOLVENT   DMSO
AQ        4.8
RG        320
DS        2
SWH        6003.615 Hz
FIDRES    0.091639 Hz
AQ        3.452592 sec
RG        320
WDW        EM
SSB        0
GB        0
PC        1.000000000 sec
TD0        1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         13.00 usec
PL1        0.0000010 W
SFO        101.625 MHz
F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         800.8100000 MHz
WDW        EM
SSB        0
GB        0
PC         0.50 Hz
RG         320
WDW        EM
SFO        101.625 MHz
=====
  
```



طیف شماره ۴: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (b-۱۰۰) در حلال DMSO-d₆



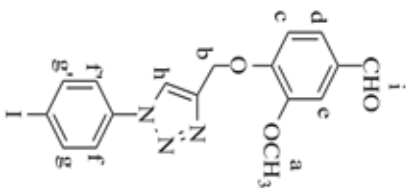
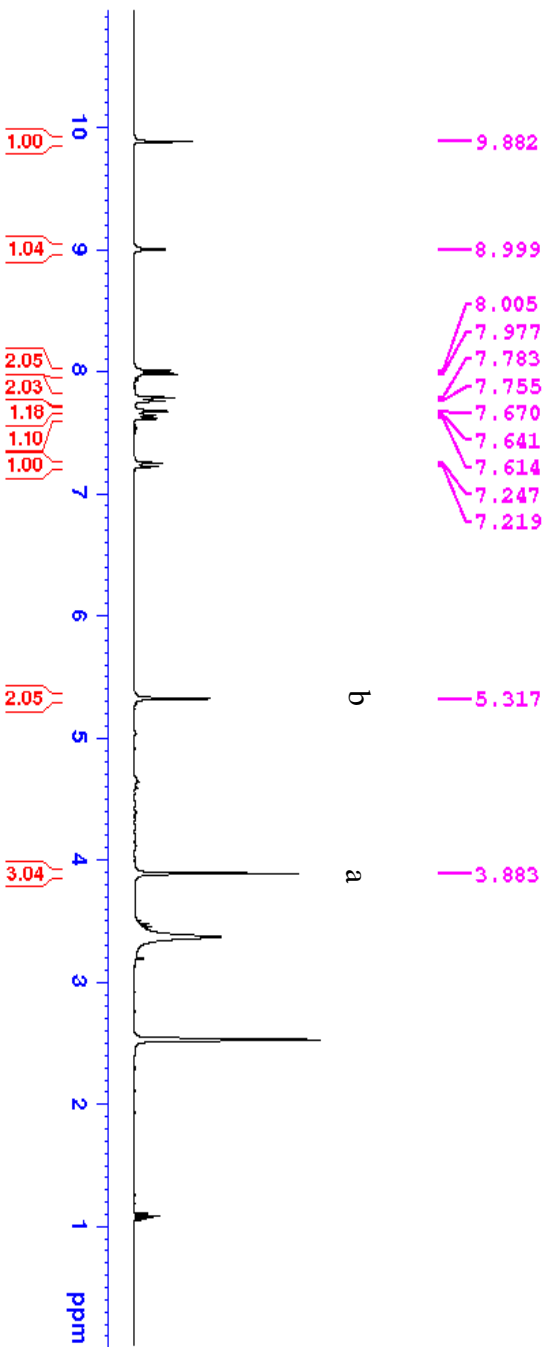
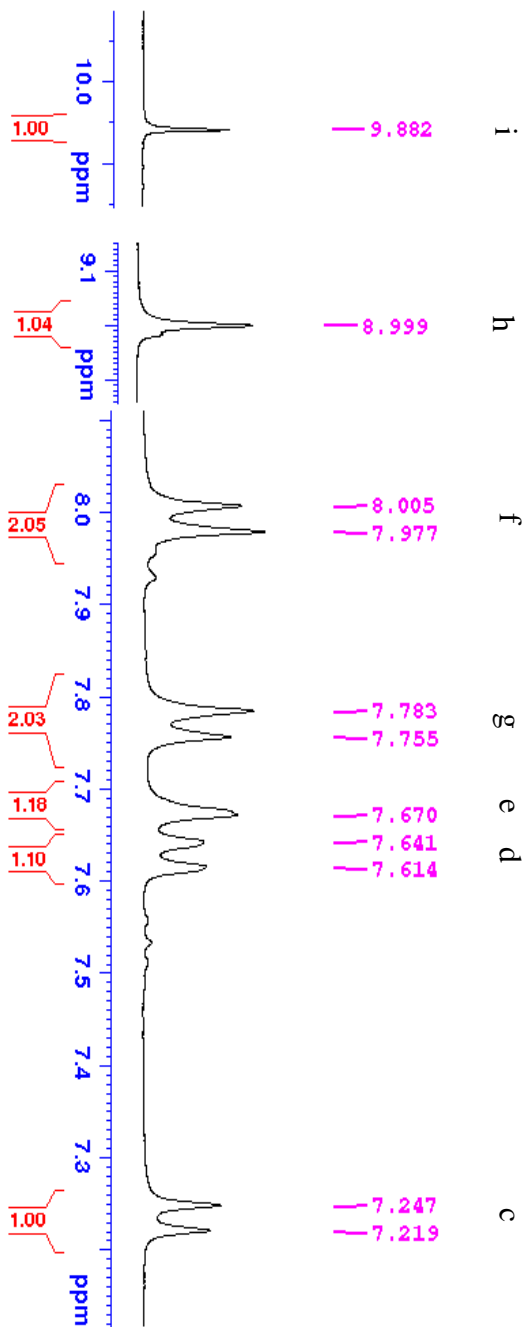
طیف شماره ۶: طیف IR ترکیب شماره (۱۰۰b) در حلال



Current Data Parameters
 NAME Farvardin
 EXNO 374
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20210406
 Time 8:09
 INSTRUM spect
 PROBRD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 TO LVENT
 DS 40
 SFO1 6009.615 Hz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.455952 sec
 RG 202
 DM 83.200 usec
 DE 190.000 usec
 TE 296.8 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

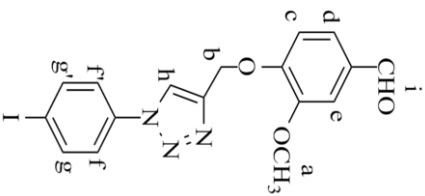
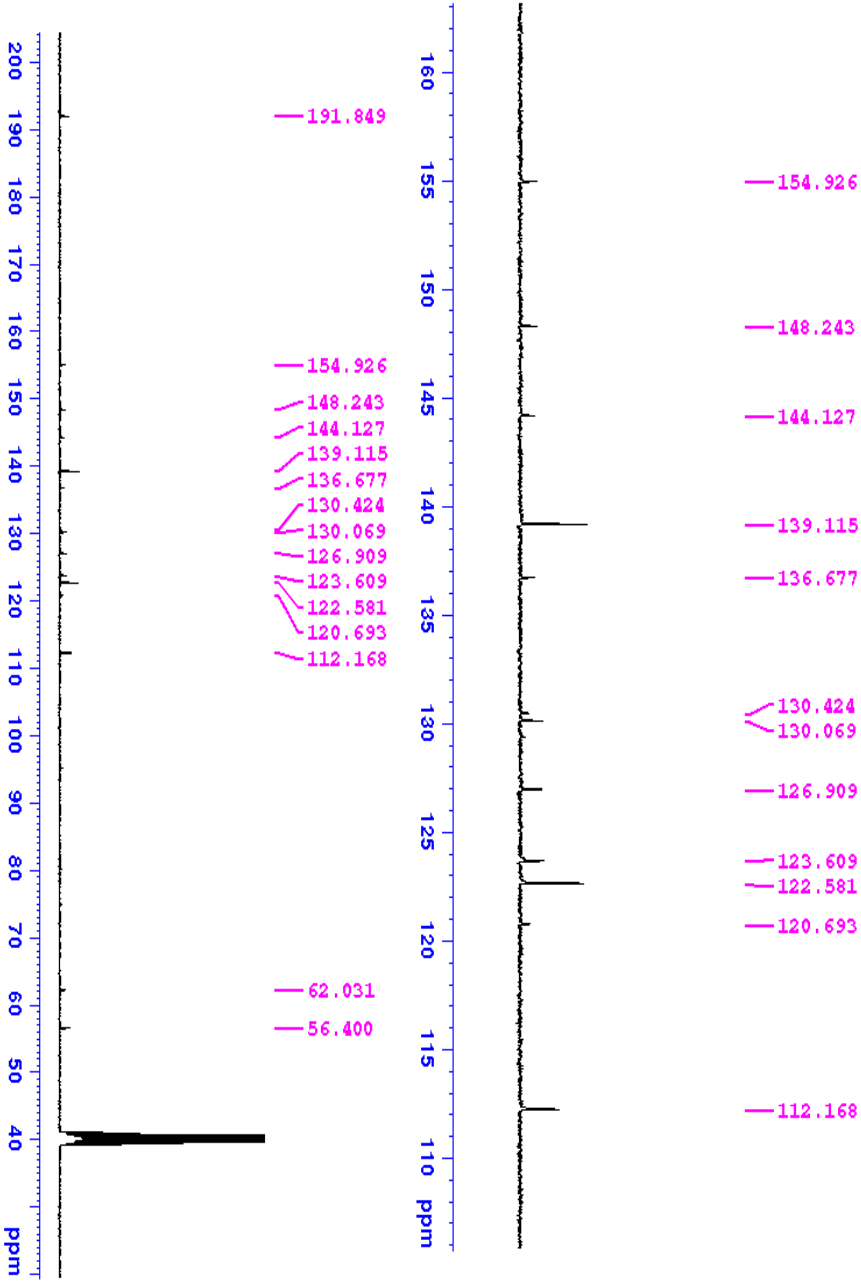
----- CHANNEL f1 -----
 SFO1 300.818576 MHz
 PFO1 15.00 usec
 PM1 6.40000010 M
 F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8100000 MHz
 NDM 0 EM
 SSB 0
 GB 0
 PC 1.00



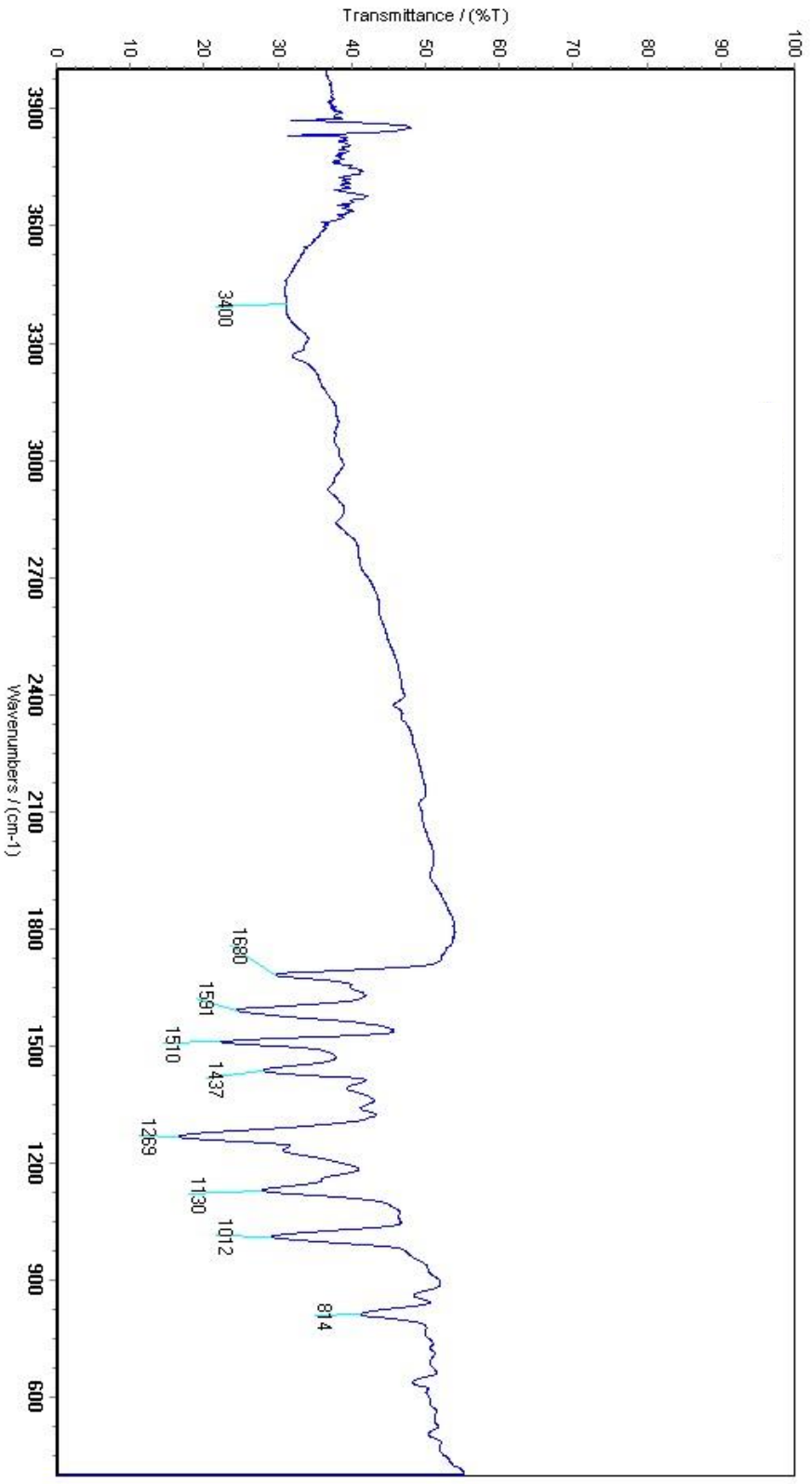
طیف شماره ۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۰۰C) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



===== CHANNEL F2 =====
Date_ 20210413
Time_ 09:46:36
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm BBOBO-BB
PULPROG zgpg30
TD 65536
AQ 0.091977
RG 4096
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1
===== CHANNEL F1 =====
Date_ 20210413
Time_ 09:46:36
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm BBOBO-BB
PULPROG zgpg30
TD 65536
AQ 0.091977
RG 4096
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1



طیف شماره ۸: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب شماره (۱۰۰۰) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



طیف شماره ۹: طیف IR ترکیب شماره (C) ۱۰۰



Current Data Parameters
 NAME: K20210607
 INSTR: spect
 FREQID: 500
 PULPROG: zgpg30
 SOLVENT: DMSO
 NS: 64
 DS: 2
 SWH: 6009.413 Hz
 FIDRES: 0.091639 Hz
 AQ: 5.4523925 sec
 RG: 148192
 DW: 891.200 usec
 DE: 6.30 usec
 TE: 297.8 K
 TL: 1.00000000 sec
 TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1: 500.136276 MHz
 P1: 15.00 usec
 F1: 614000010.0 W
 P1FM1: 0

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2: 500.136276 MHz
 P2: 15.00 usec
 F2: 614000010.0 W
 P2FM2: 0

===== CHANNEL f3 =====
 SFO3: 500.136276 MHz
 P3: 15.00 usec
 F3: 614000010.0 W
 P3FM3: 0

===== CHANNEL f4 =====
 SFO4: 500.136276 MHz
 P4: 15.00 usec
 F4: 614000010.0 W
 P4FM4: 0

===== CHANNEL f5 =====
 SFO5: 500.136276 MHz
 P5: 15.00 usec
 F5: 614000010.0 W
 P5FM5: 0

===== CHANNEL f6 =====
 SFO6: 500.136276 MHz
 P6: 15.00 usec
 F6: 614000010.0 W
 P6FM6: 0

===== CHANNEL f7 =====
 SFO7: 500.136276 MHz
 P7: 15.00 usec
 F7: 614000010.0 W
 P7FM7: 0

===== CHANNEL f8 =====
 SFO8: 500.136276 MHz
 P8: 15.00 usec
 F8: 614000010.0 W
 P8FM8: 0

===== CHANNEL f9 =====
 SFO9: 500.136276 MHz
 P9: 15.00 usec
 F9: 614000010.0 W
 P9FM9: 0

===== CHANNEL f10 =====
 SFO10: 500.136276 MHz
 P10: 15.00 usec
 F10: 614000010.0 W
 P10FM10: 0

===== CHANNEL f11 =====
 SFO11: 500.136276 MHz
 P11: 15.00 usec
 F11: 614000010.0 W
 P11FM11: 0

===== CHANNEL f12 =====
 SFO12: 500.136276 MHz
 P12: 15.00 usec
 F12: 614000010.0 W
 P12FM12: 0

===== CHANNEL f13 =====
 SFO13: 500.136276 MHz
 P13: 15.00 usec
 F13: 614000010.0 W
 P13FM13: 0

===== CHANNEL f14 =====
 SFO14: 500.136276 MHz
 P14: 15.00 usec
 F14: 614000010.0 W
 P14FM14: 0

===== CHANNEL f15 =====
 SFO15: 500.136276 MHz
 P15: 15.00 usec
 F15: 614000010.0 W
 P15FM15: 0

===== CHANNEL f16 =====
 SFO16: 500.136276 MHz
 P16: 15.00 usec
 F16: 614000010.0 W
 P16FM16: 0

===== CHANNEL f17 =====
 SFO17: 500.136276 MHz
 P17: 15.00 usec
 F17: 614000010.0 W
 P17FM17: 0

===== CHANNEL f18 =====
 SFO18: 500.136276 MHz
 P18: 15.00 usec
 F18: 614000010.0 W
 P18FM18: 0

===== CHANNEL f19 =====
 SFO19: 500.136276 MHz
 P19: 15.00 usec
 F19: 614000010.0 W
 P19FM19: 0

===== CHANNEL f20 =====
 SFO20: 500.136276 MHz
 P20: 15.00 usec
 F20: 614000010.0 W
 P20FM20: 0

===== CHANNEL f21 =====
 SFO21: 500.136276 MHz
 P21: 15.00 usec
 F21: 614000010.0 W
 P21FM21: 0

===== CHANNEL f22 =====
 SFO22: 500.136276 MHz
 P22: 15.00 usec
 F22: 614000010.0 W
 P22FM22: 0

===== CHANNEL f23 =====
 SFO23: 500.136276 MHz
 P23: 15.00 usec
 F23: 614000010.0 W
 P23FM23: 0

===== CHANNEL f24 =====
 SFO24: 500.136276 MHz
 P24: 15.00 usec
 F24: 614000010.0 W
 P24FM24: 0

===== CHANNEL f25 =====
 SFO25: 500.136276 MHz
 P25: 15.00 usec
 F25: 614000010.0 W
 P25FM25: 0

===== CHANNEL f26 =====
 SFO26: 500.136276 MHz
 P26: 15.00 usec
 F26: 614000010.0 W
 P26FM26: 0

===== CHANNEL f27 =====
 SFO27: 500.136276 MHz
 P27: 15.00 usec
 F27: 614000010.0 W
 P27FM27: 0

===== CHANNEL f28 =====
 SFO28: 500.136276 MHz
 P28: 15.00 usec
 F28: 614000010.0 W
 P28FM28: 0

===== CHANNEL f29 =====
 SFO29: 500.136276 MHz
 P29: 15.00 usec
 F29: 614000010.0 W
 P29FM29: 0

===== CHANNEL f30 =====
 SFO30: 500.136276 MHz
 P30: 15.00 usec
 F30: 614000010.0 W
 P30FM30: 0

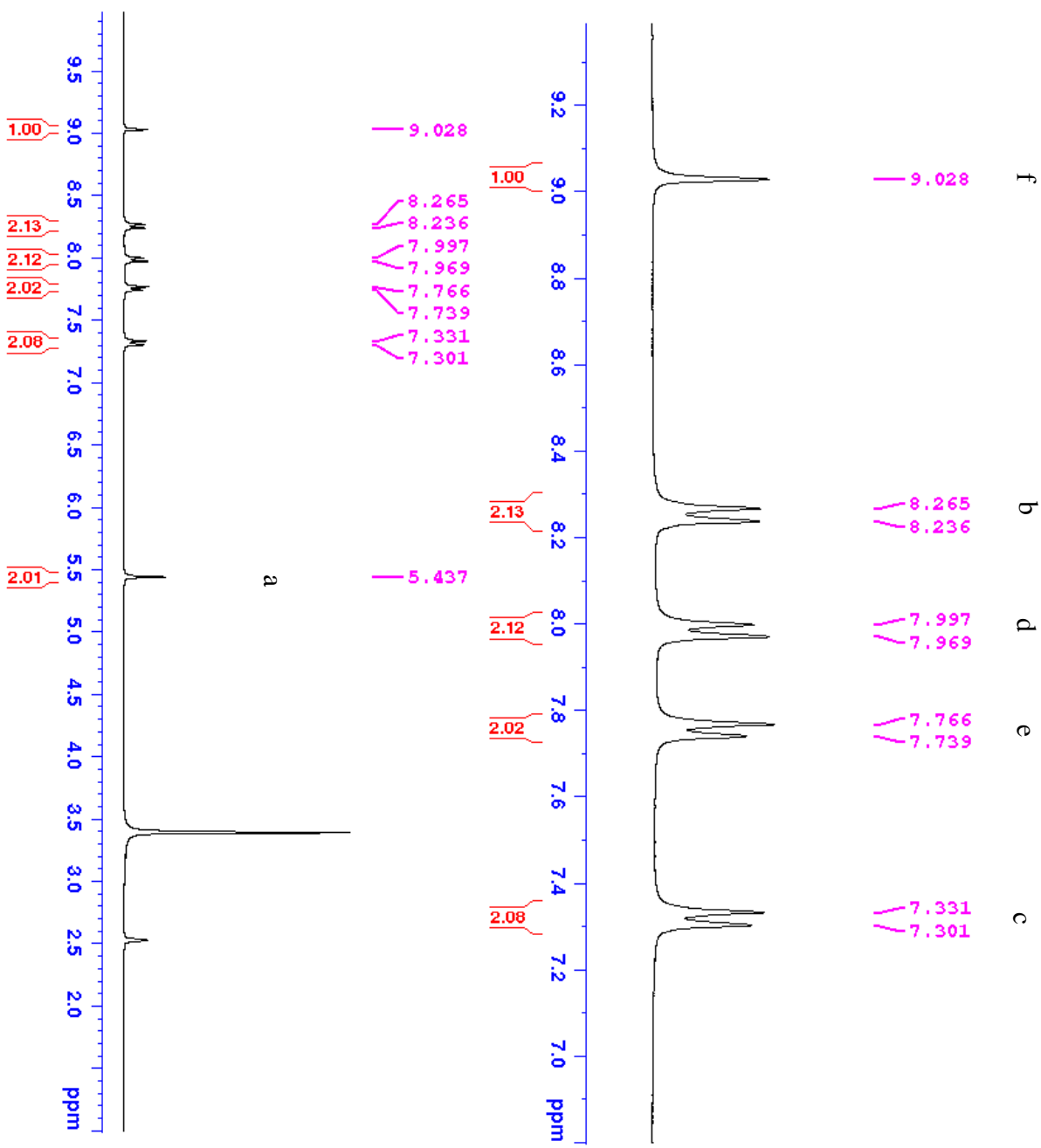
===== CHANNEL f31 =====
 SFO31: 500.136276 MHz
 P31: 15.00 usec
 F31: 614000010.0 W
 P31FM31: 0

===== CHANNEL f32 =====
 SFO32: 500.136276 MHz
 P32: 15.00 usec
 F32: 614000010.0 W
 P32FM32: 0

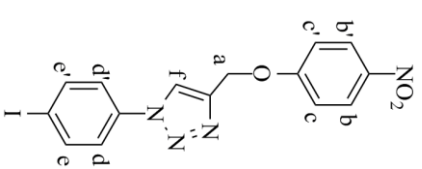
===== CHANNEL f33 =====
 SFO33: 500.136276 MHz
 P33: 15.00 usec
 F33: 614000010.0 W
 P33FM33: 0

===== CHANNEL f34 =====
 SFO34: 500.136276 MHz
 P34: 15.00 usec
 F34: 614000010.0 W
 P34FM34: 0

===== CHANNEL f35 =====
 SFO35: 500.136276 MHz
 P35: 15.00 usec
 F35: 614000010.0 W
 P35FM35: 0

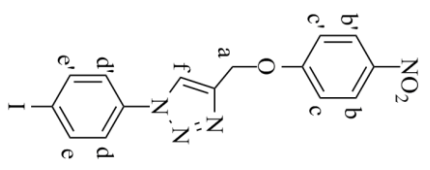
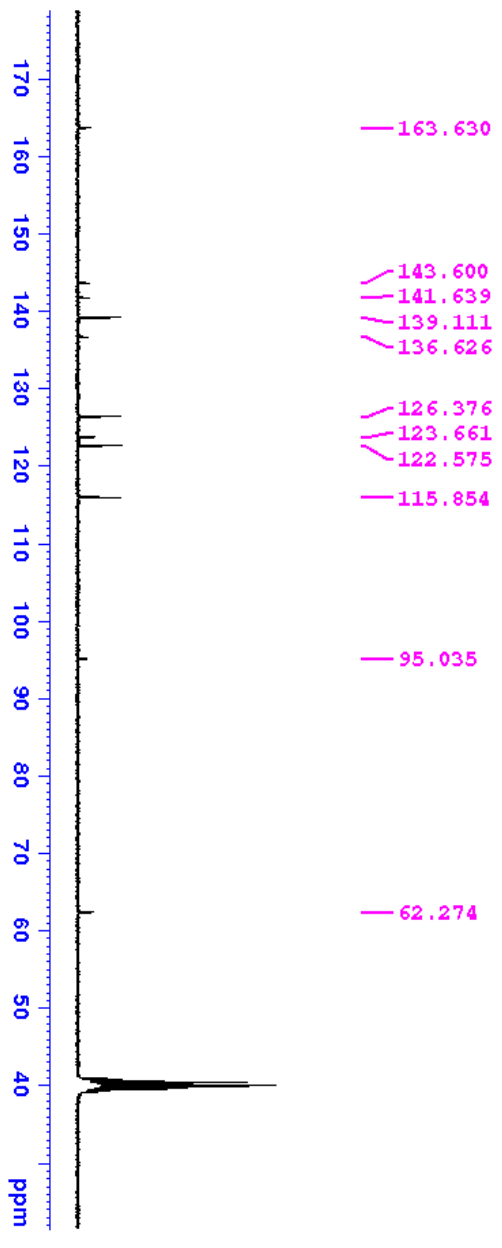
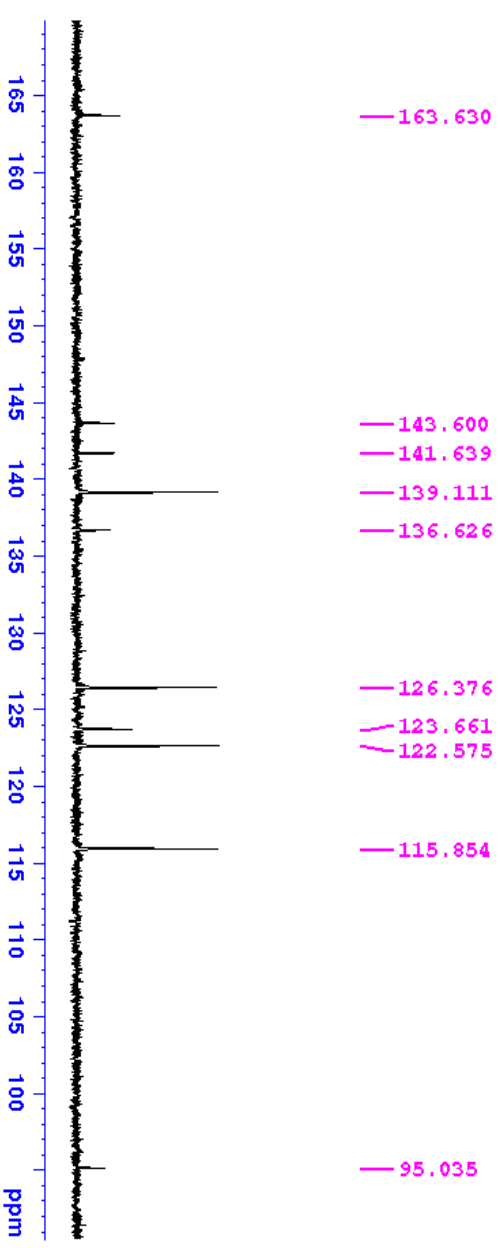


طیف شماره ۱۰: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۰۰۰d) در حلال DMSO-d₆

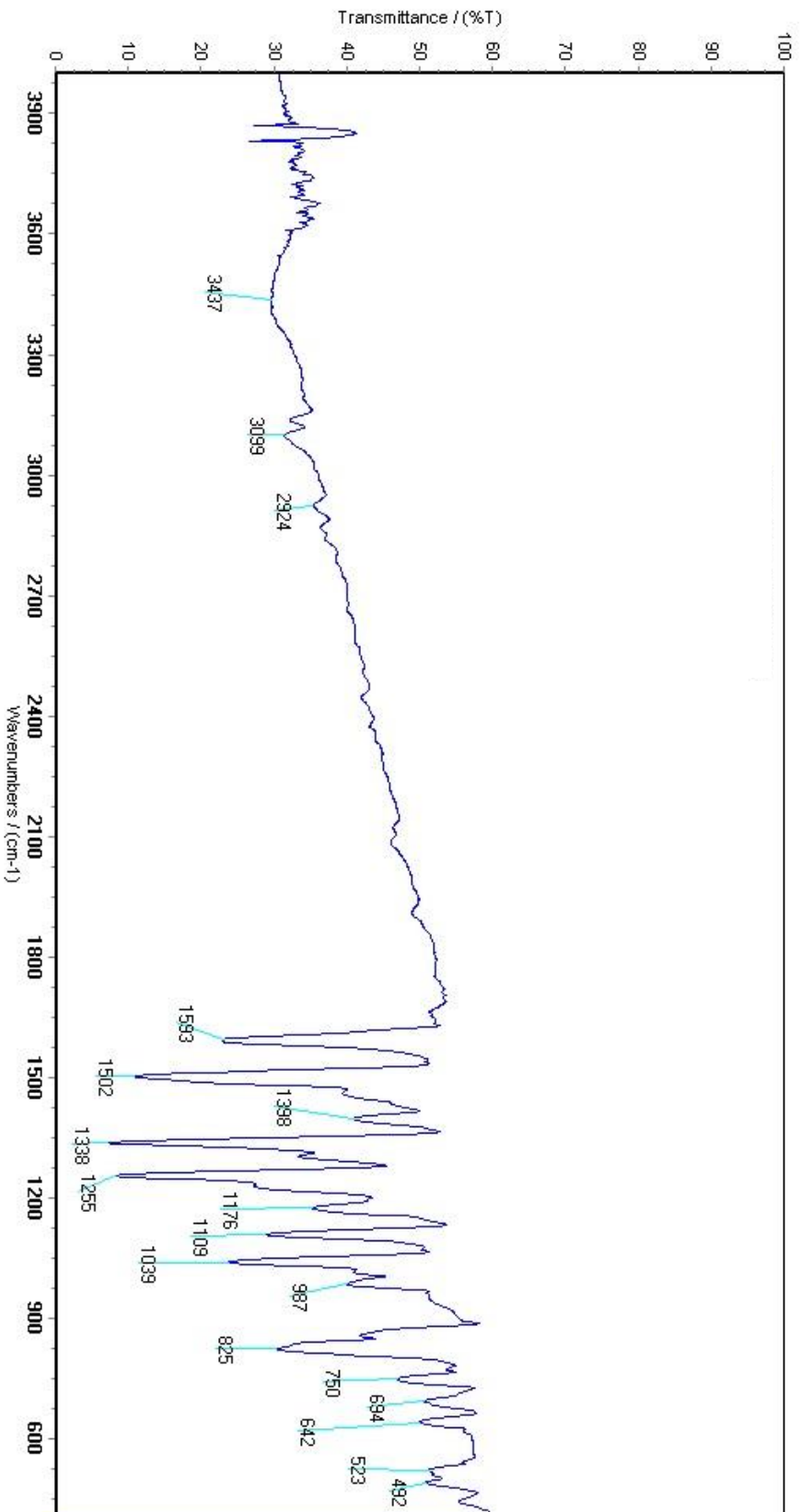




Channel Data Parameters
 CHANNEL F2
 EXPTNO 307
 F2PROCNO 1
 Date_ 20210917
 Time 17:52:37
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BBI-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 320
 DS 4
 SWH 10115.984 Hz
 FIDRES 0.676457 Hz
 AQ 1.8987325 sec
 SFO 27.020 MHz
 DR 16.000
 DE 5.20 uV
 TE 299.2 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.05000000 sec
 D10 1.00000000 sec
 ===== CHANNEL F1 =====
 SFO1 125.762922 MHz
 PULPROG zgpg30
 EXPTNO 307
 F1PROCNO 1
 Date_ 20210917
 Time 17:52:37
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BBI-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 320
 DS 4
 SWH 10115.984 Hz
 FIDRES 0.676457 Hz
 AQ 1.8987325 sec
 SFO 27.020 MHz
 DR 16.000
 DE 5.20 uV
 TE 299.2 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.05000000 sec
 D10 1.00000000 sec



طیف شماره ۱۱: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۰۰d) در حلال DMSO-d₆



طیف شماره ۱۲: طیف IR ترکیب شماره (d) (۱۰۰)



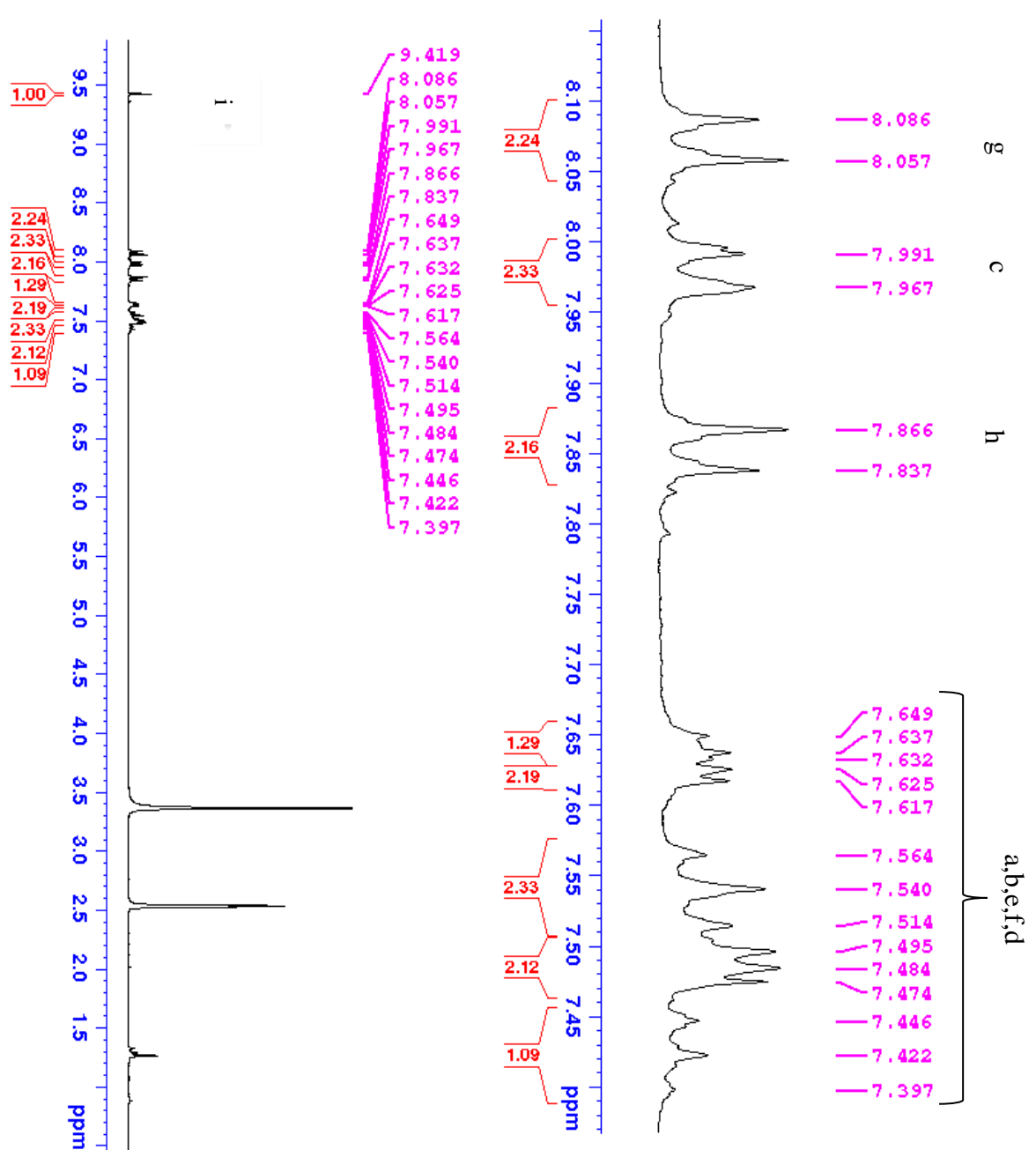
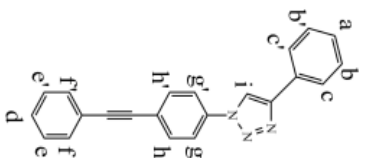
Current Data Parameters
NAME
Day
EXNO 124
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

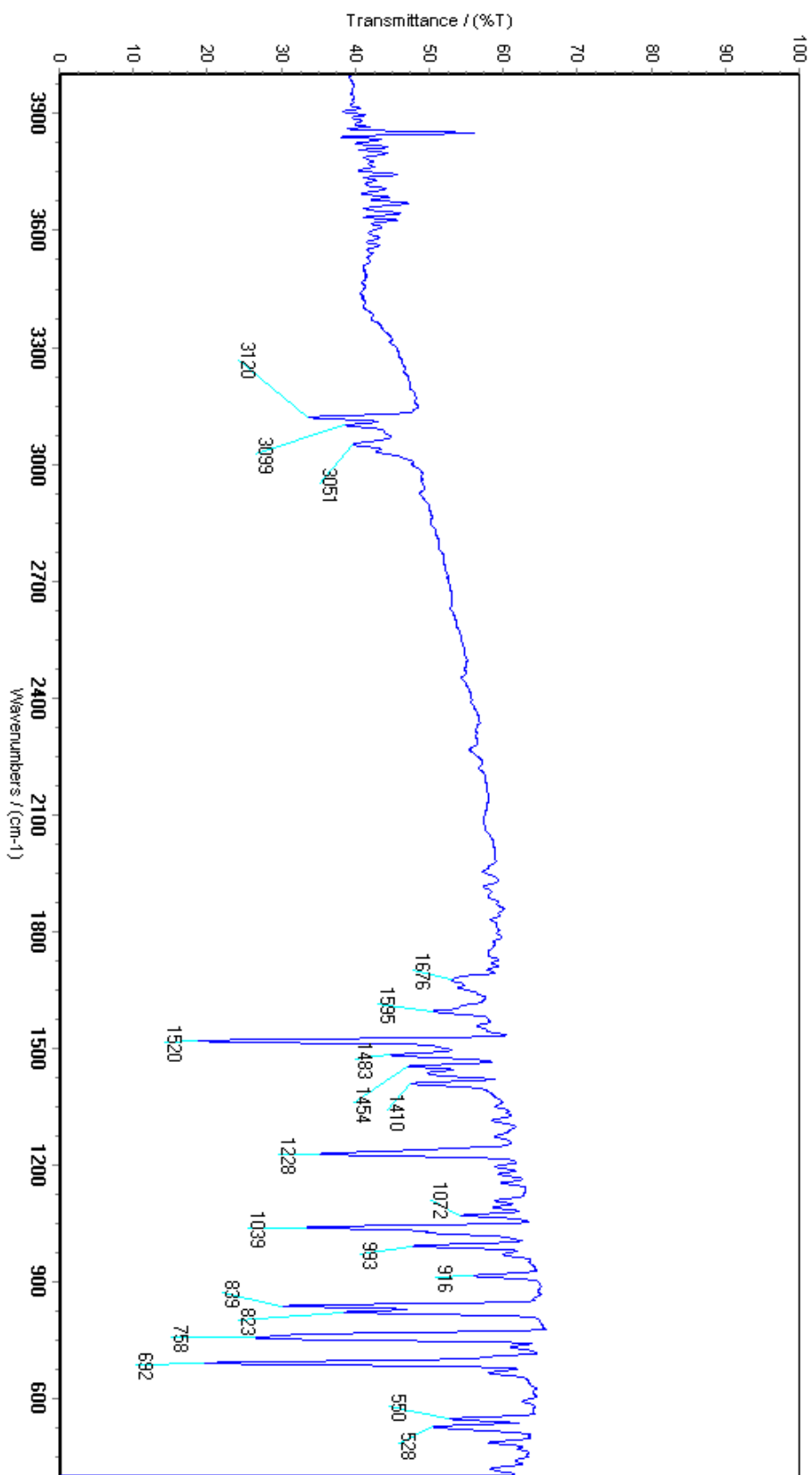
Date_ 20201225
Time_ 14:26
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 64
DS
F2H1 600.412 Hz
F2H2 0.004502 Hz
FIDRES 5.4525952 sec
AQ 14.202
RG 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 297.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
SECT1 300.818576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 0.00 dB
FWD1 6.40000010 W
PMD1

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۱۳: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵a) در حلال DMSO-d₆



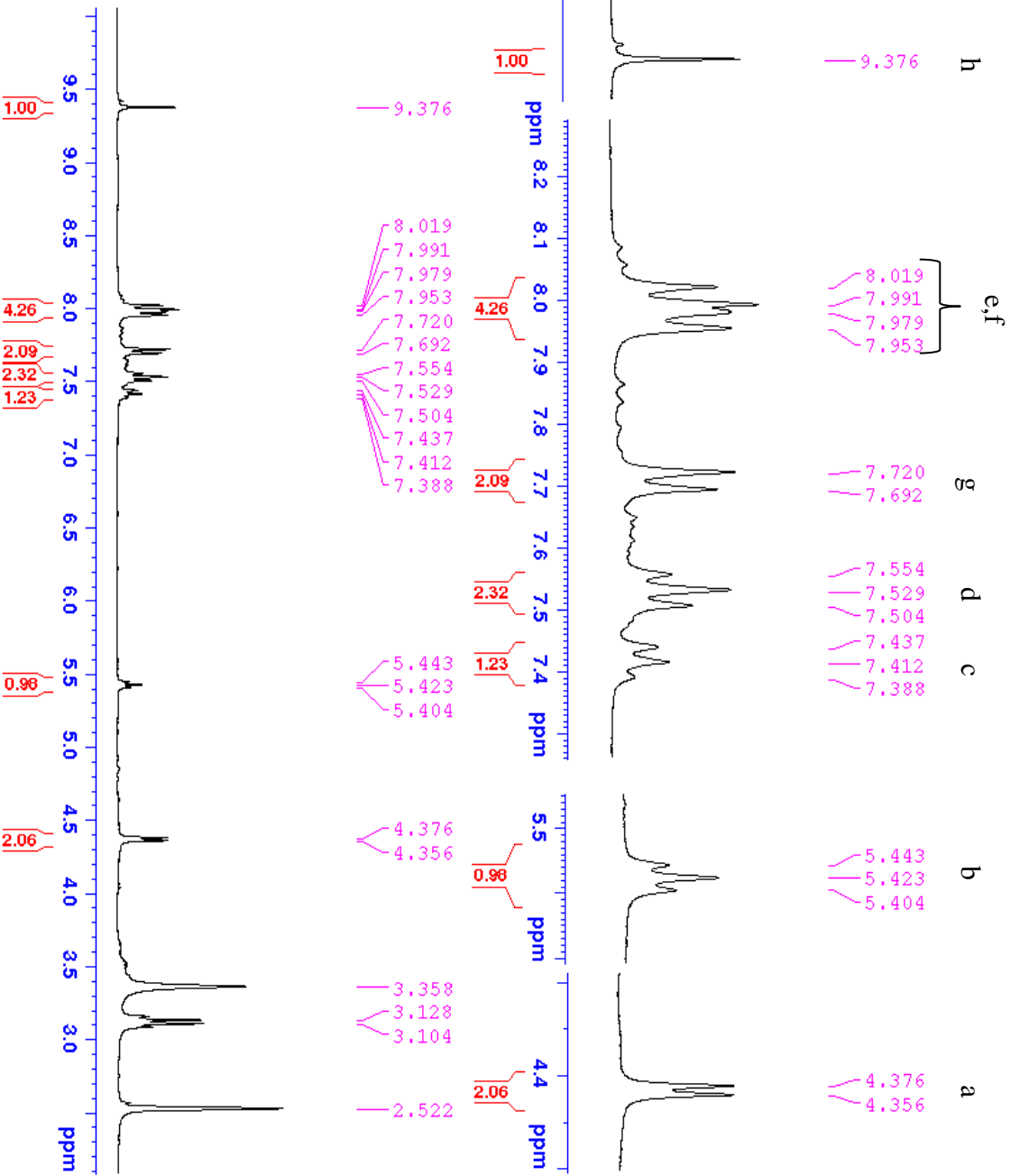
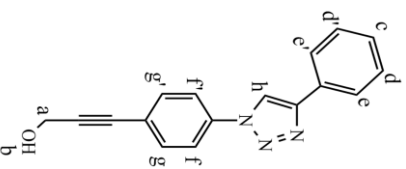
طیف شماره ۱۵: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵a)



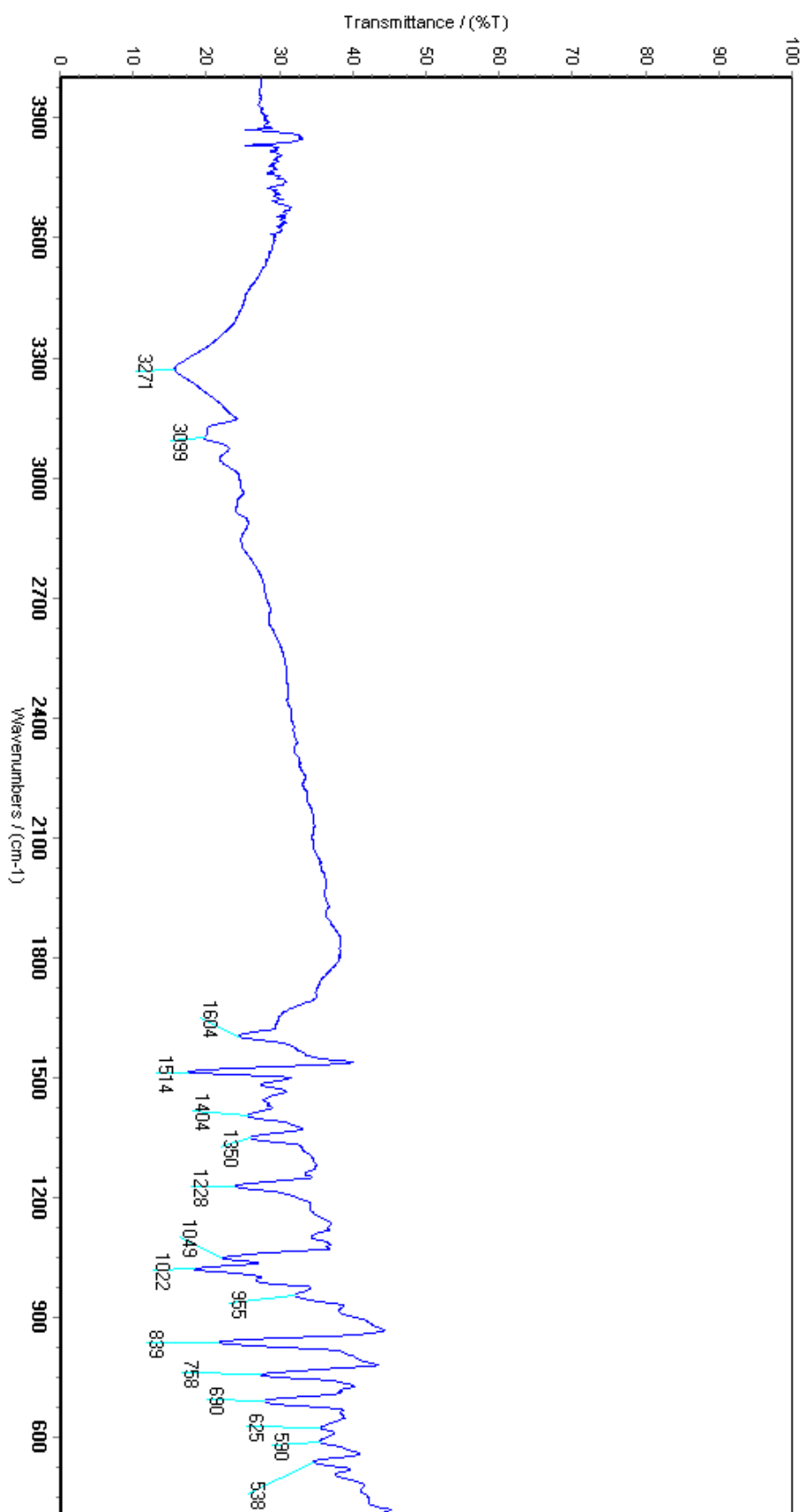
Current Date: 2023/02/21
 RUNNO: 120
 EXPTNO: 1

PC - Acquisition Parameters
 Date_ 20230221
 Time_ 13:18:57
 PROBHD 5 mm EBBB QNP-1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 32
 DS 4
 SWH 6009.615 Hz
 FIDRES 0.021679 Hz
 AQ 3.181326 sec
 RG 327.500
 DW 83.200 usec
 DE 2.150 usec
 TE 300.2 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 13.18 usec
 PL1 0 dB
 RF1 125.76 MHz
 =====
 PC - Processing parameters
 SI 327.500 MHz
 F0 100.628125 MHz
 AQ 3.181326 sec
 RG 327.500
 DW 83.200 usec
 DE 2.150 usec
 TE 300.2 K
 D1 1.00000000 sec



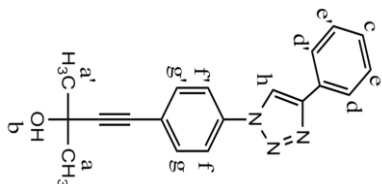
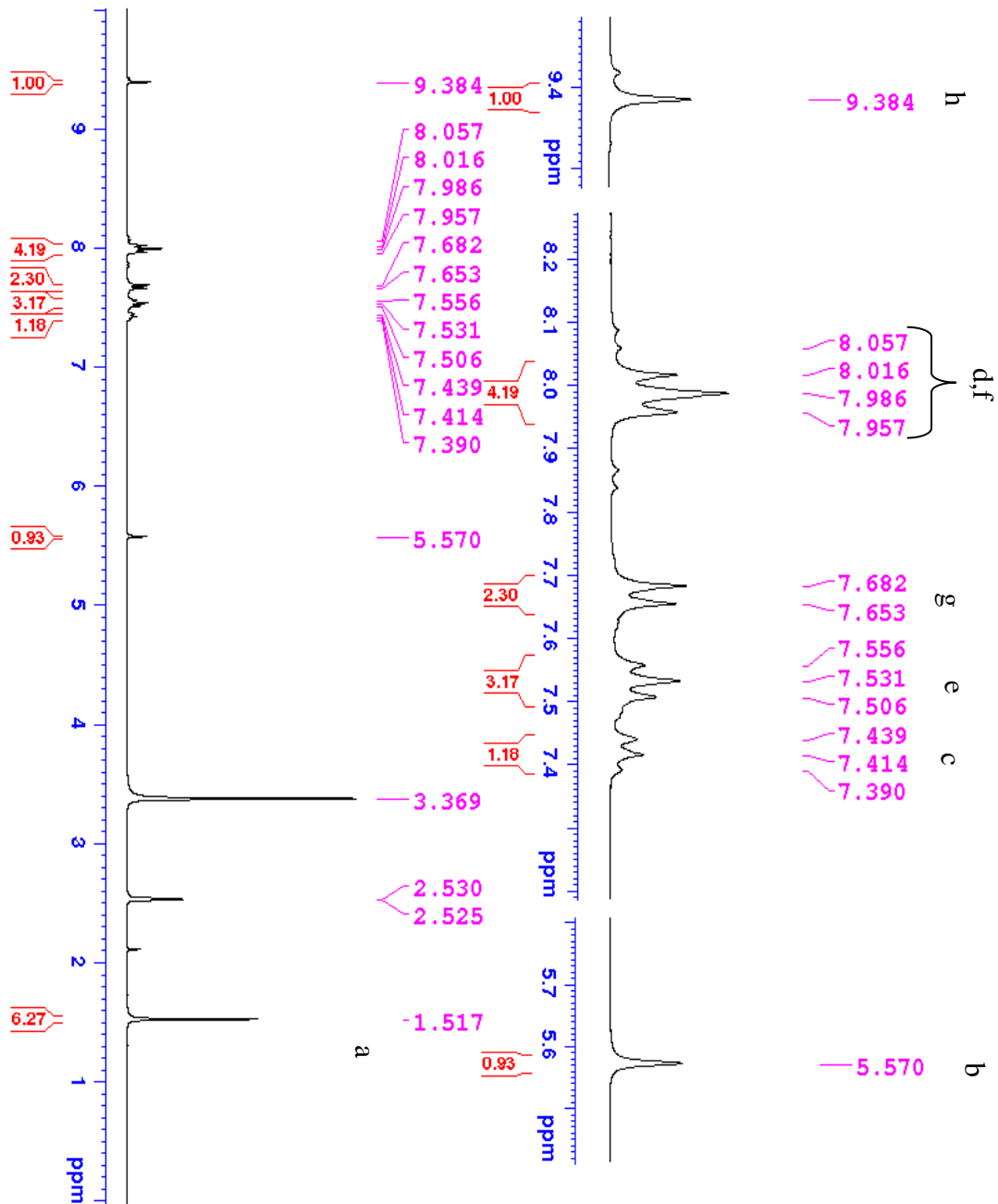
طیف شماره ۱۶: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵b) در حلال DMSO-d₆



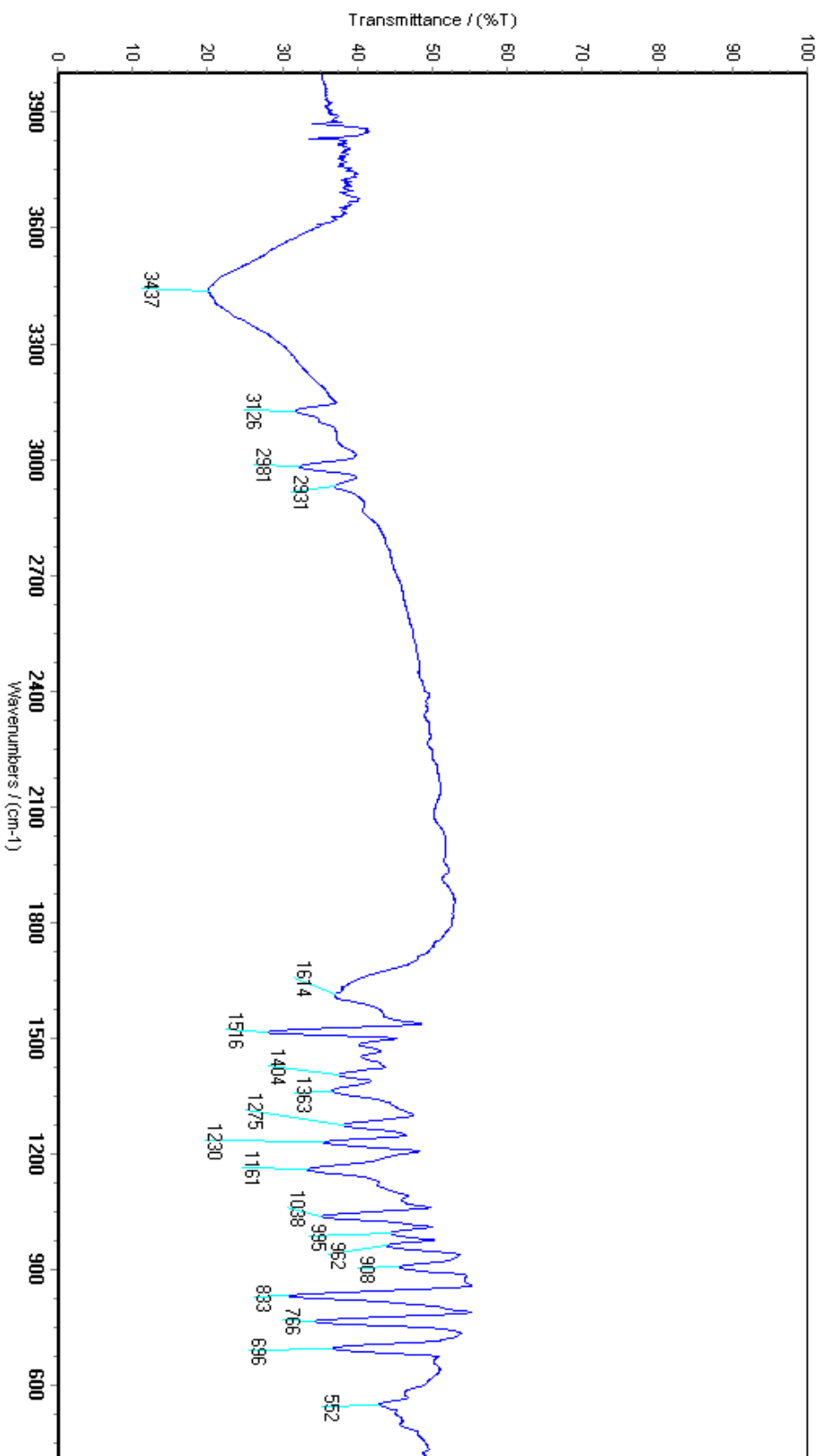
طیف شماره ۱۸: طیف IR ترکیب شماره (b1۱۵)



Experiment Date: 2020-01-13
 Experiment Name: 350
 Experiment Path: /home/.../.../...
 Date_: 2020-01-13
 Time: 12:30
 Date_: 2020-01-13
 Experiment Name: 350
 Experiment Path: /home/.../.../...
 Date_: 2020-01-13
 Time: 12:30
 Date_: 2020-01-13
 Experiment Name: 350
 Experiment Path: /home/.../.../...
 Date_: 2020-01-13
 Time: 12:30
 Date_: 2020-01-13
 Experiment Name: 350
 Experiment Path: /home/.../.../...
 Date_: 2020-01-13
 Time: 12:30



طیف شماره ۱۹: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵C) در حلال DMSO-d₆

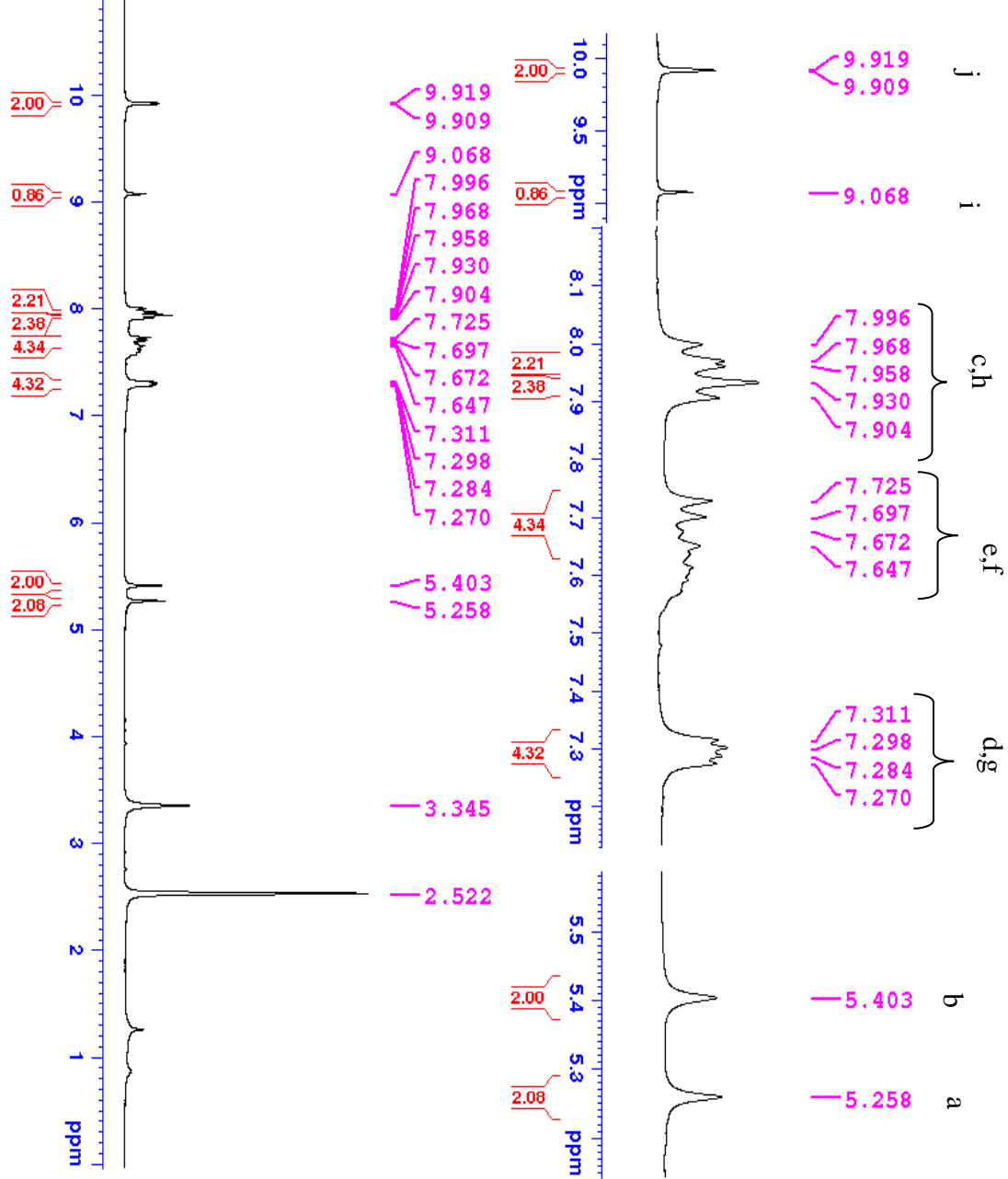
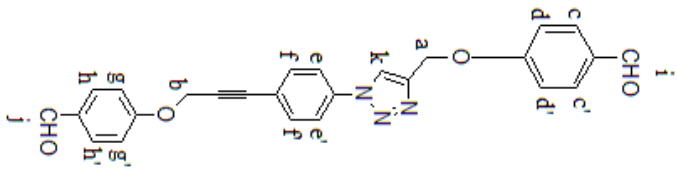


طیف شماره ۲۱: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵C)



Channel Data Parameters
 CHANNEL F1
 NAME
 BRUKER
 INSTRUM
 I

Date_ Acquisition Parameters
 Date_ 20210218
 Time_ 15:21
 Run_ 1
 INSTRUM 5 mm BBBO-51
 PULPROG zgpg30
 F2 - 500 MHz
 F1 - 200 MHz
 NUC1 129
 NUC2 129
 P1 12.00
 FIDRES 0.091877 Hz
 AQ 5.432592 sec
 SFO1 200.131576 MHz
 SFO2 500.131576 MHz
 PR 15.00 usec
 DELTA 6.0000010 usec
 IZM1
 F2 - Processing parameters
 SI 65536 MHz
 SF 200.131000 MHz
 NDF 0
 SSB 0.20 Hz
 GB 0
 PC 1.00

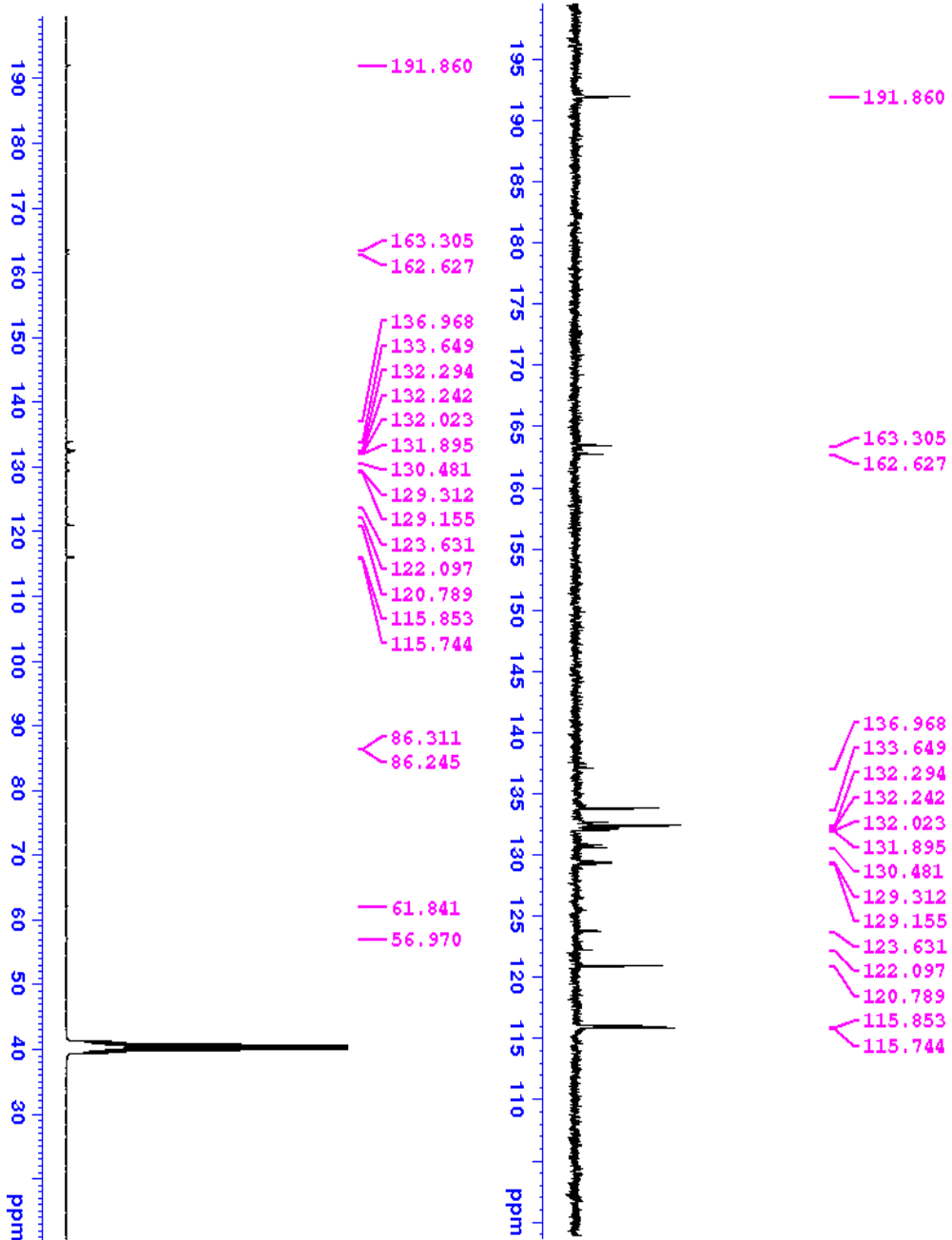


طیف شماره ۲۲: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵d) در حلال DMSO-d₆

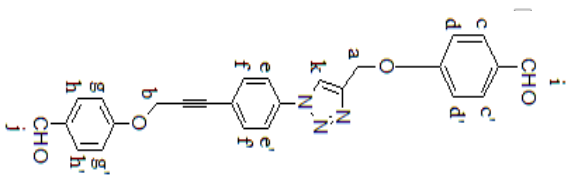


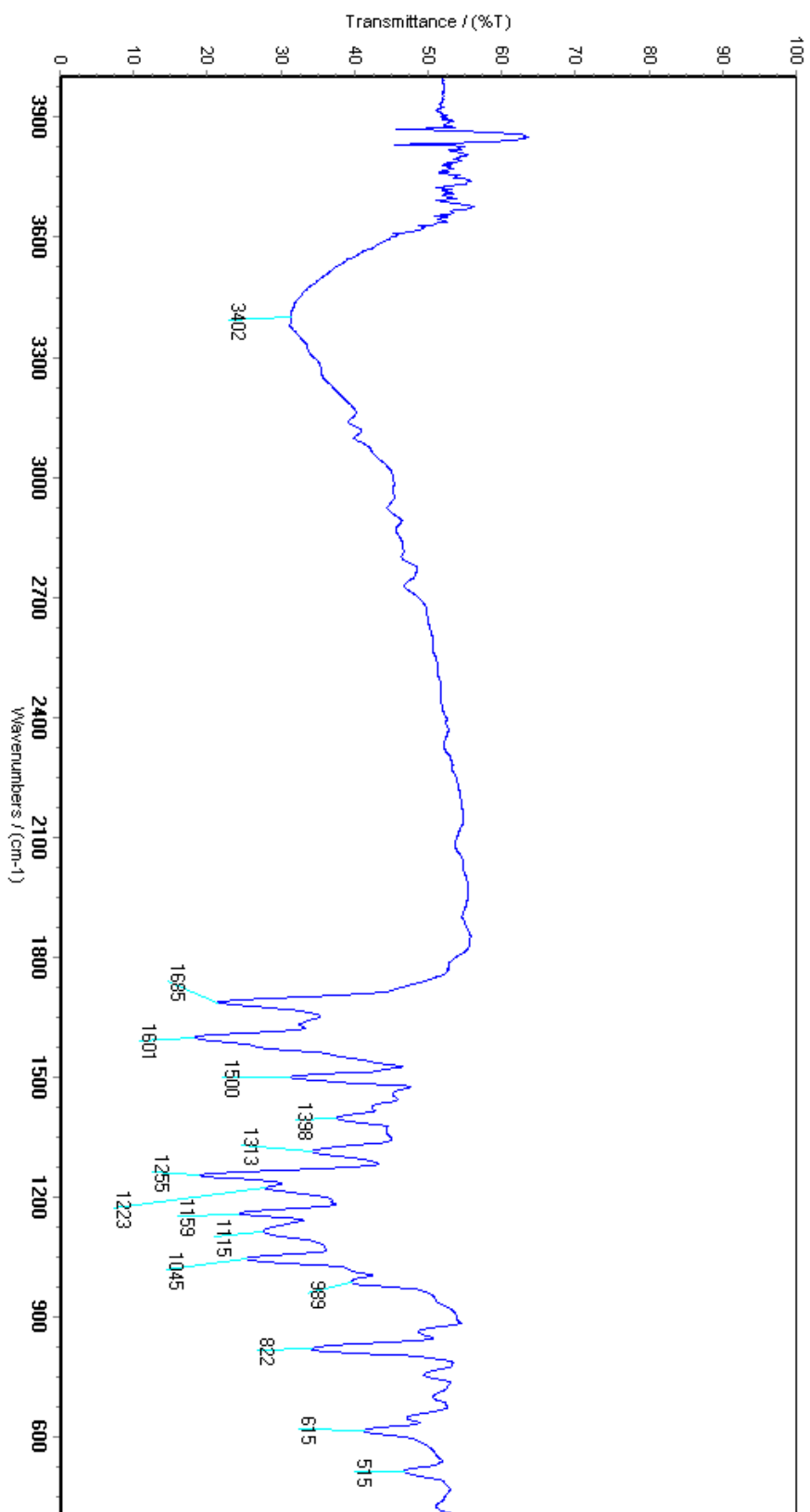
Experiment Data Parameters
NAME:
K12780
PROBHD: 5 mm PABBO-1H
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO-d6
NS: 400000000
DS: 4
SWH: 16115.984 kHz
FIDRES: 0.276827 Hz
AQ: 1.0087262 sec
RG: 327.680
DQ: 27.600 usec
DE: 5.100 usec
TE: 300.2 K
D1: 2.00000000 sec
D11: 0.02000000 sec
TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
PROB1: 13CQ
P1: 1200.000000 usec
PL1: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f2 =====
NUC2: 1H
PROB2: zgpg30
P2: 1200.000000 usec
PL2: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f3 =====
NUC3: 13C
PROB3: 13CQ
P3: 1200.000000 usec
PL3: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f4 =====
NUC4: 1H
PROB4: zgpg30
P4: 1200.000000 usec
PL4: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f5 =====
NUC5: 13C
PROB5: 13CQ
P5: 1200.000000 usec
PL5: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f6 =====
NUC6: 1H
PROB6: zgpg30
P6: 1200.000000 usec
PL6: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f7 =====
NUC7: 13C
PROB7: 13CQ
P7: 1200.000000 usec
PL7: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f8 =====
NUC8: 1H
PROB8: zgpg30
P8: 1200.000000 usec
PL8: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f9 =====
NUC9: 13C
PROB9: 13CQ
P9: 1200.000000 usec
PL9: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f10 =====
NUC10: 1H
PROB10: zgpg30
P10: 1200.000000 usec
PL10: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f11 =====
NUC11: 13C
PROB11: 13CQ
P11: 1200.000000 usec
PL11: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f12 =====
NUC12: 1H
PROB12: zgpg30
P12: 1200.000000 usec
PL12: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f13 =====
NUC13: 13C
PROB13: 13CQ
P13: 1200.000000 usec
PL13: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f14 =====
NUC14: 1H
PROB14: zgpg30
P14: 1200.000000 usec
PL14: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f15 =====
NUC15: 13C
PROB15: 13CQ
P15: 1200.000000 usec
PL15: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f16 =====
NUC16: 1H
PROB16: zgpg30
P16: 1200.000000 usec
PL16: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f17 =====
NUC17: 13C
PROB17: 13CQ
P17: 1200.000000 usec
PL17: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f18 =====
NUC18: 1H
PROB18: zgpg30
P18: 1200.000000 usec
PL18: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f19 =====
NUC19: 13C
PROB19: 13CQ
P19: 1200.000000 usec
PL19: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f20 =====
NUC20: 1H
PROB20: zgpg30
P20: 1200.000000 usec
PL20: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f21 =====
NUC21: 13C
PROB21: 13CQ
P21: 1200.000000 usec
PL21: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f22 =====
NUC22: 1H
PROB22: zgpg30
P22: 1200.000000 usec
PL22: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f23 =====
NUC23: 13C
PROB23: 13CQ
P23: 1200.000000 usec
PL23: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f24 =====
NUC24: 1H
PROB24: zgpg30
P24: 1200.000000 usec
PL24: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f25 =====
NUC25: 13C
PROB25: 13CQ
P25: 1200.000000 usec
PL25: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f26 =====
NUC26: 1H
PROB26: zgpg30
P26: 1200.000000 usec
PL26: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f27 =====
NUC27: 13C
PROB27: 13CQ
P27: 1200.000000 usec
PL27: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f28 =====
NUC28: 1H
PROB28: zgpg30
P28: 1200.000000 usec
PL28: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f29 =====
NUC29: 13C
PROB29: 13CQ
P29: 1200.000000 usec
PL29: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f30 =====
NUC30: 1H
PROB30: zgpg30
P30: 1200.000000 usec
PL30: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f31 =====
NUC31: 13C
PROB31: 13CQ
P31: 1200.000000 usec
PL31: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f32 =====
NUC32: 1H
PROB32: zgpg30
P32: 1200.000000 usec
PL32: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f33 =====
NUC33: 13C
PROB33: 13CQ
P33: 1200.000000 usec
PL33: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f34 =====
NUC34: 1H
PROB34: zgpg30
P34: 1200.000000 usec
PL34: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f35 =====
NUC35: 13C
PROB35: 13CQ
P35: 1200.000000 usec
PL35: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f36 =====
NUC36: 1H
PROB36: zgpg30
P36: 1200.000000 usec
PL36: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f37 =====
NUC37: 13C
PROB37: 13CQ
P37: 1200.000000 usec
PL37: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f38 =====
NUC38: 1H
PROB38: zgpg30
P38: 1200.000000 usec
PL38: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f39 =====
NUC39: 13C
PROB39: 13CQ
P39: 1200.000000 usec
PL39: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f40 =====
NUC40: 1H
PROB40: zgpg30
P40: 1200.000000 usec
PL40: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f41 =====
NUC41: 13C
PROB41: 13CQ
P41: 1200.000000 usec
PL41: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f42 =====
NUC42: 1H
PROB42: zgpg30
P42: 1200.000000 usec
PL42: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f43 =====
NUC43: 13C
PROB43: 13CQ
P43: 1200.000000 usec
PL43: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f44 =====
NUC44: 1H
PROB44: zgpg30
P44: 1200.000000 usec
PL44: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f45 =====
NUC45: 13C
PROB45: 13CQ
P45: 1200.000000 usec
PL45: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f46 =====
NUC46: 1H
PROB46: zgpg30
P46: 1200.000000 usec
PL46: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f47 =====
NUC47: 13C
PROB47: 13CQ
P47: 1200.000000 usec
PL47: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f48 =====
NUC48: 1H
PROB48: zgpg30
P48: 1200.000000 usec
PL48: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f49 =====
NUC49: 13C
PROB49: 13CQ
P49: 1200.000000 usec
PL49: 0.00000000 dB
===== CHANNEL f50 =====
NUC50: 1H
PROB50: zgpg30
P50: 1200.000000 usec
PL50: 0.00000000 dB



طیف شماره ۲۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب شماره (۱۱۵d) در حلال DMSO-d_6





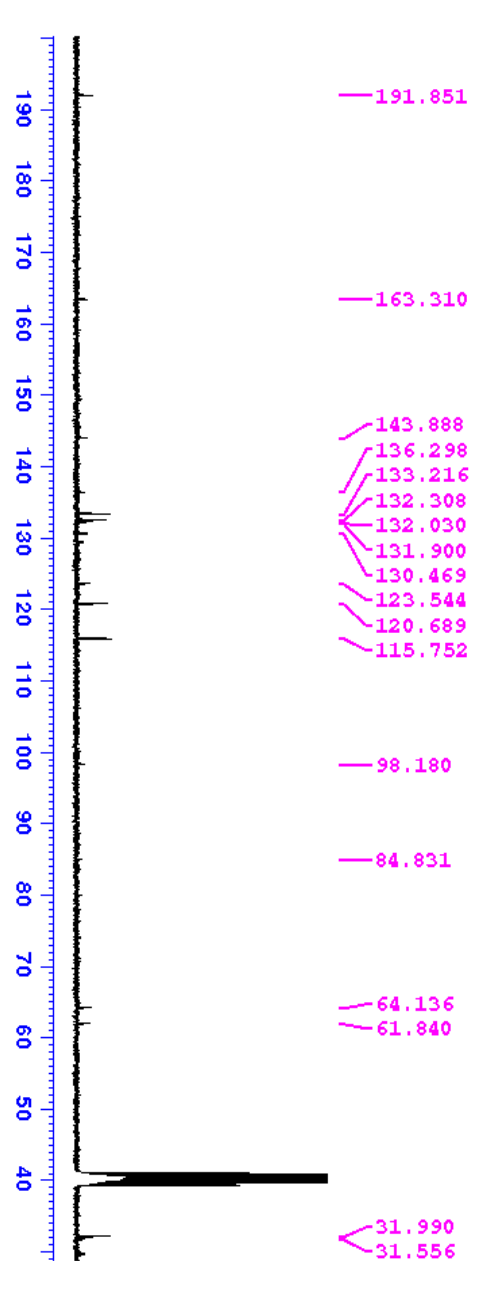
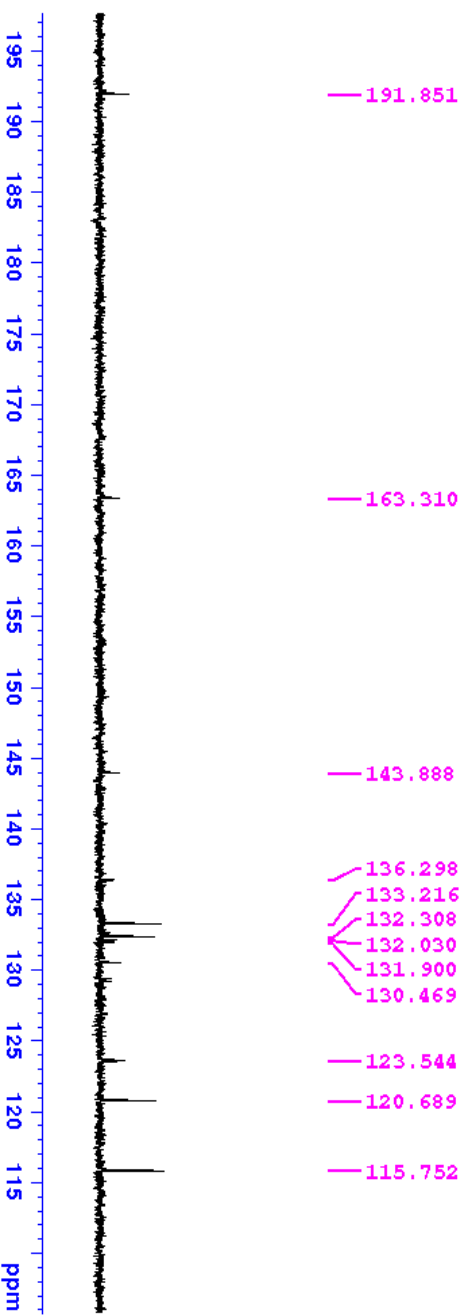
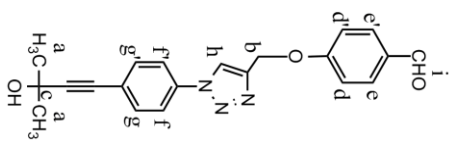
طیف شماره ۲۴: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵d)



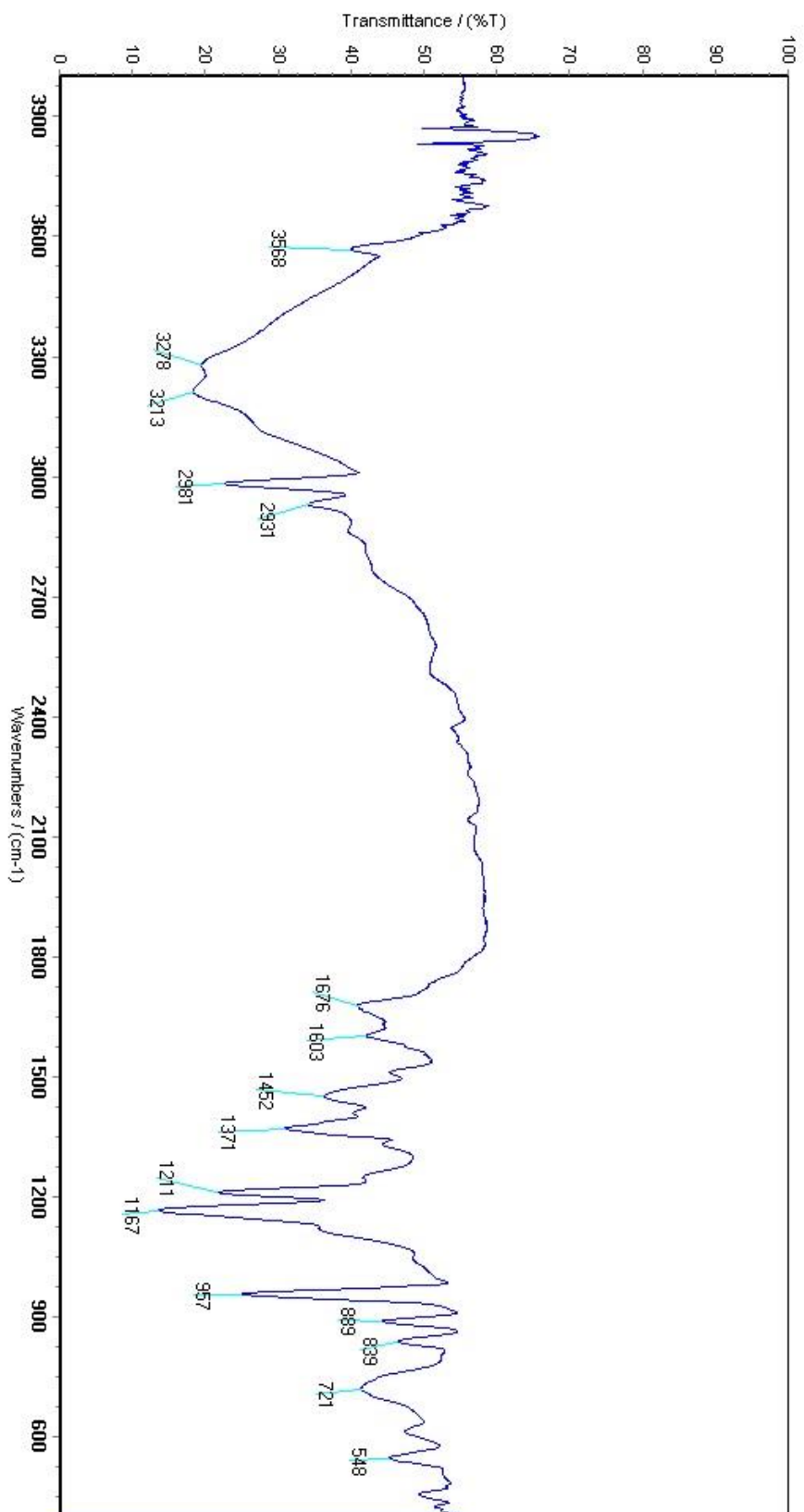
Experiment Data Parameters
 NAME: 34000
 EXPTNO: 1
 PROCNO: 1

RG - Acquisition Parameters
 Date_: 20210620
 Time: 11:00:00
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm BBO BB-
 TD: 65536
 F2: 125.760 MHz
 SOLVENT: DMSO
 DS: 4
 SWH: 18115.741 Hz
 AQ: 1.001723 sec
 RG: 402
 DE: 27.450 uV
 RE: 238.2 K
 D1: 2.0000000 sec
 TDO: 0.0000001 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUCL1: 13C
 PULPROG: zgpg30
 ZDELTA: 30.00000000 sec
 ===== CHANNEL f2 =====
 NUCL2: 1H
 PULPROG: zgpg31
 ZDELTA: 29.99999999 sec
 =====
 PROCNAME: var13c1h
 F2: 125.760 MHz
 F1: 400.146 MHz
 FIDRES: 0.11778000 Hz
 SFO: 125.760 MHz
 AQ: 1.001723 sec
 RG: 402
 DE: 27.450 uV
 RE: 238.2 K
 D1: 2.0000000 sec
 TDO: 0.0000001 sec



طیف شماره ۲۶: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۱۵e) در حلال DMSO-d₆



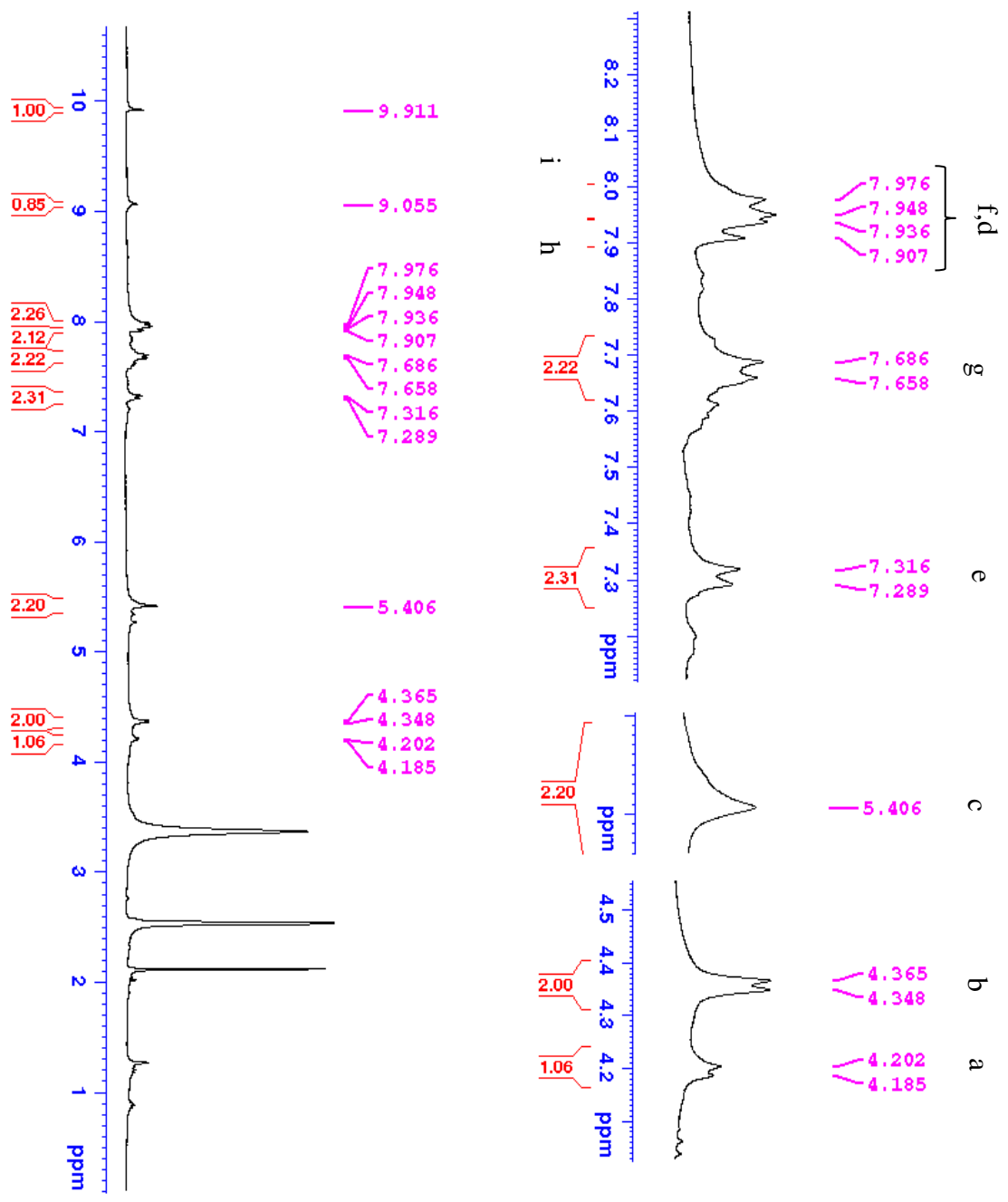
طیف شماره ۲۷: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵e)



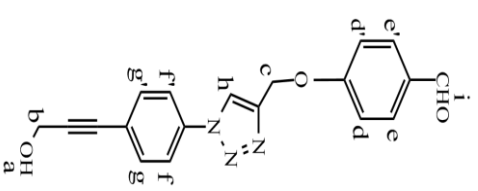
Current Data Parameters
 NAME: Bahman
 EXPNO: 870
 PROCNO: 1

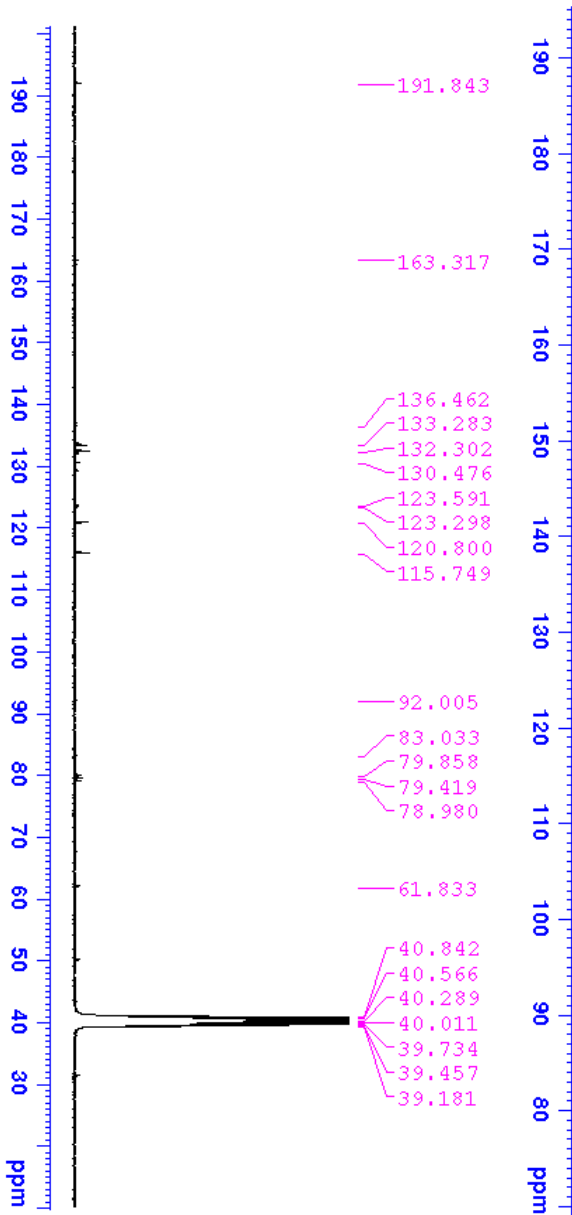
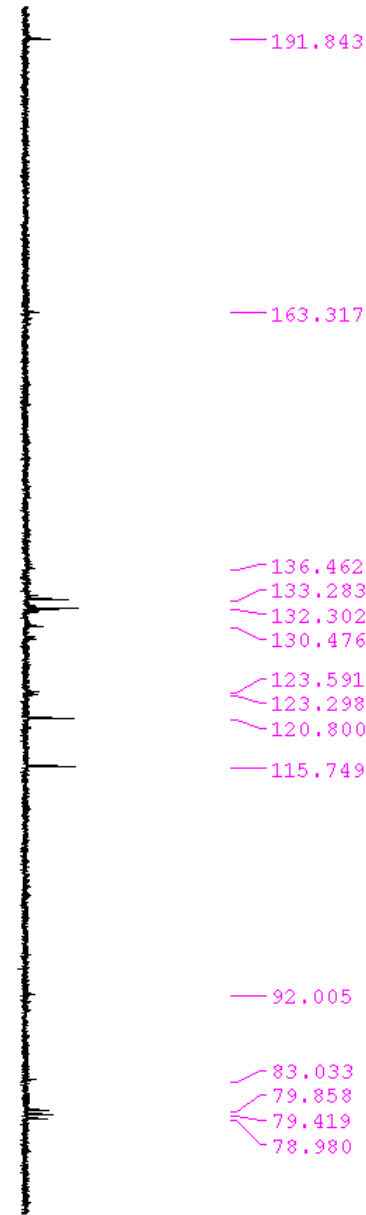
F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20210218
 Time: 14.12
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm PABBO BB-
 PULPROG: zg30
 TD: 65536
 SOLVENT: DMSO
 NS: 128
 DS: 2
 SFO: 600.615 Hz
 A1DRES: 0.482159 Hz
 FIDRES: 5.452159 sec
 RG: 183.236
 DW: 63.200 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 297.8 K
 D1: 1.00000000 sec
 TDO: 1

----- CHANNEL f1 -----
 SECT1: 300.8118576 MHz
 NUCL1: 1H
 P1: 15.00 usec
 PL1: 6.40000010 W
 F2 - Processing parameters
 SI: 300.8100000 MHz
 WDW: EM
 SSB: 0
 GB: 0
 PC: 1.00

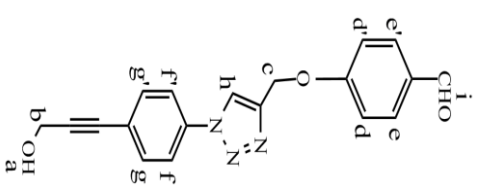


طیف شماره ۲۸: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵f) در حلال DMSO-d₆

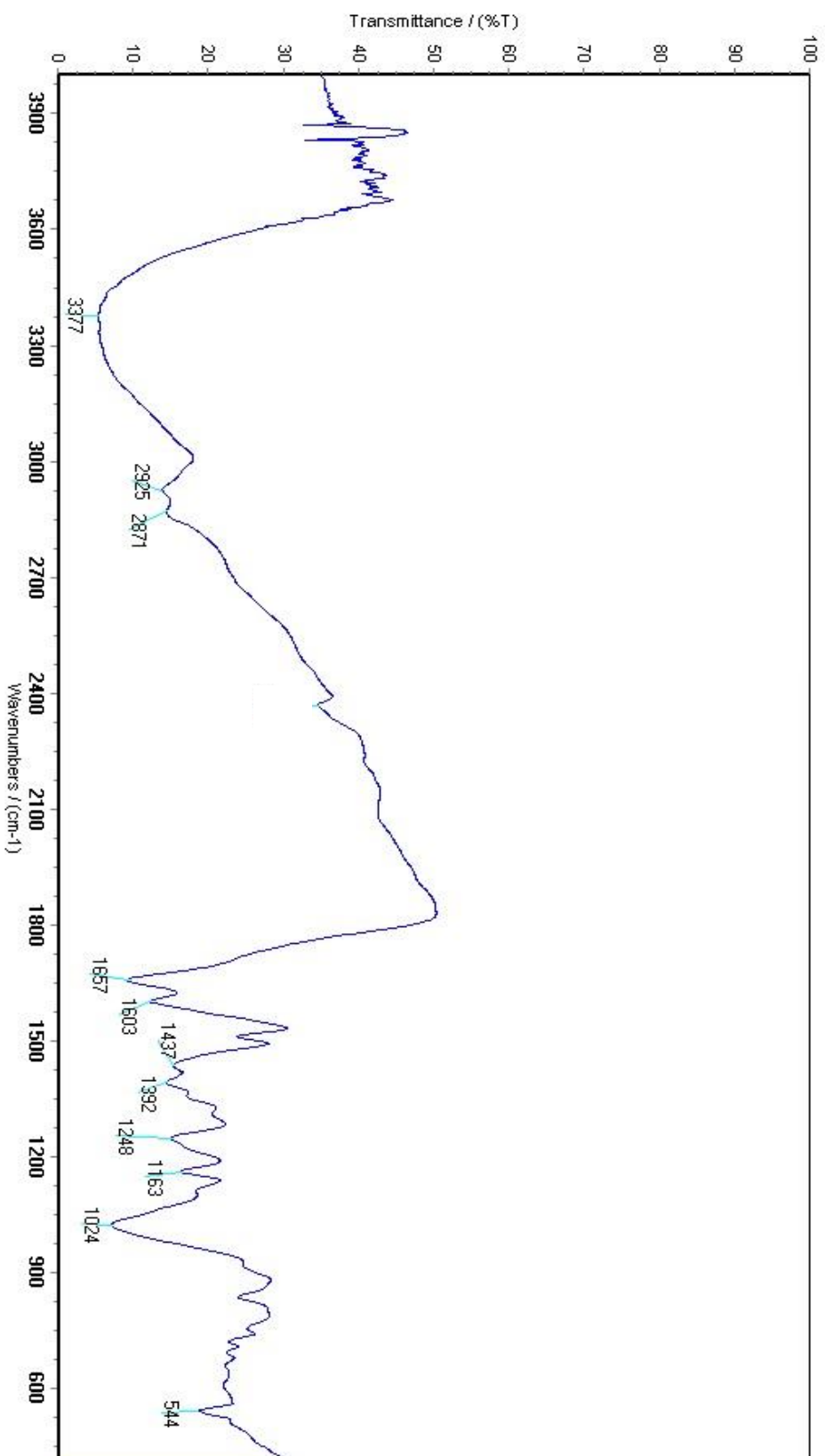




طیف شماره ۲۹: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب شماره (۱۱۵f) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
Date_ 20210404
Time_ 08:21
Sample_ 1
Solvent_ DMSO
P1 - Acquisition Parameters
Date_ 20210404
Time_ 08:21
Sample_ 1
Solvent_ DMSO
P2 - Processing Parameters
Date_ 20210404
Time_ 08:21
Sample_ 1
Solvent_ DMSO



طیف شماره ۳۰: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵f)

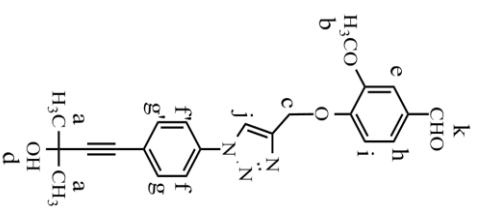
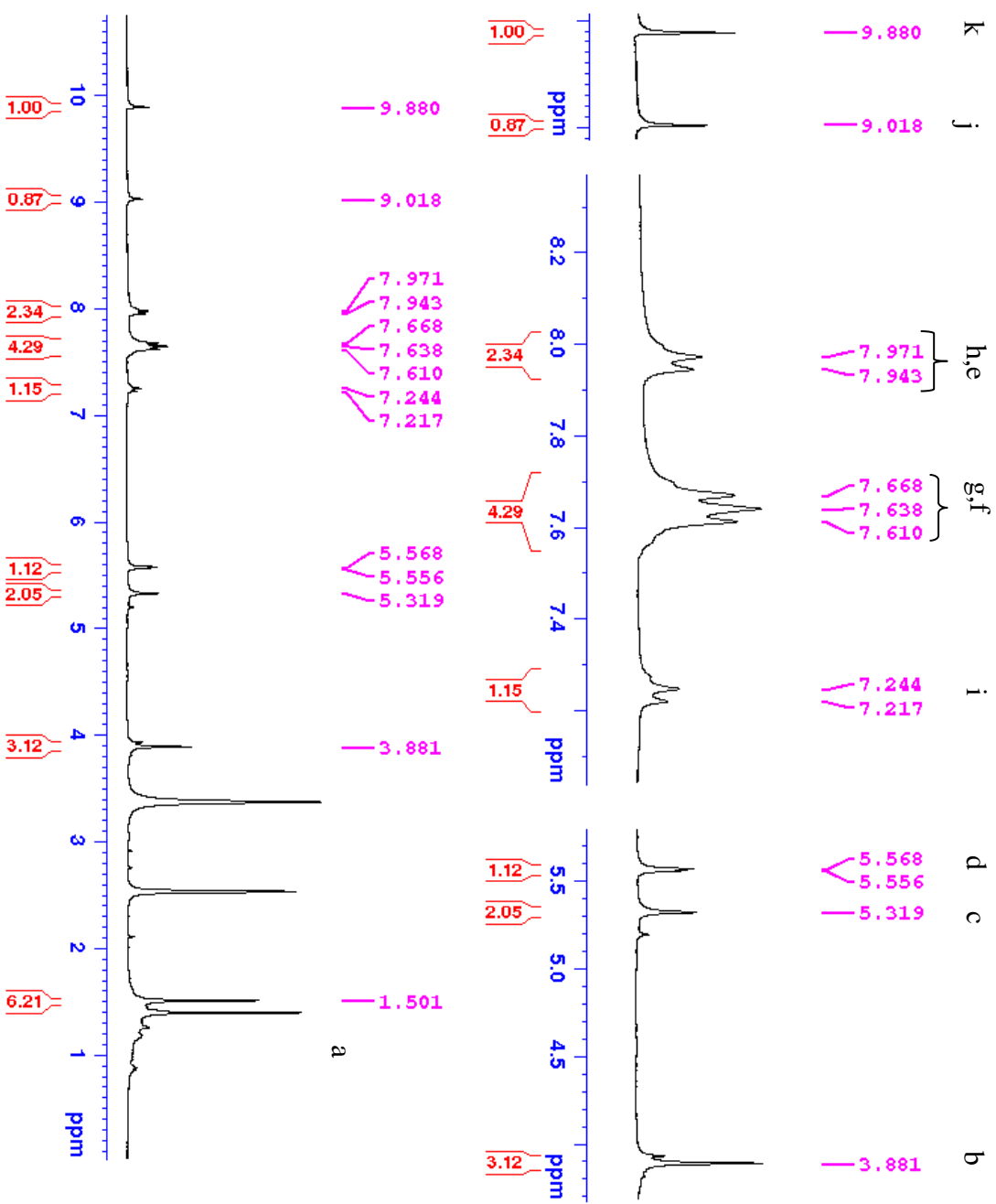


Current Data Parameters
 Name: F20210408
 Date_: 20210408
 Time: 8:48
 INSTRUM: spect
 PROBRND: 3 mm PABBO BB-
 PULPROG: zgpg30
 ID: 6326
 TD: 65536
 SFO: 300.13
 AQ: 48
 DS: 2
 SWH: 6009.615 Hz
 FIDRES: 0.091899 Hz
 AQ: 5.832952 sec
 RG: 128.02
 DW: 89.200 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 300.2 K
 IC: 0.10
 TDO: 1.000000000 sec
 I: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20210408
 Time: 8:48
 INSTRUM: spect
 PROBRND: 3 mm PABBO BB-
 PULPROG: zgpg30
 ID: 6326
 TD: 65536
 SFO: 300.13
 AQ: 48
 DS: 2
 SWH: 6009.615 Hz
 FIDRES: 0.091899 Hz
 AQ: 5.832952 sec
 RG: 128.02
 DW: 89.200 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 300.2 K
 IC: 0.10
 TDO: 1.000000000 sec
 I: 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.1313276 MHz
 NUC1 13C
 P1 13.00 usec
 PL1 0.00000010 W
 FREQ1 125.7611500 MHz

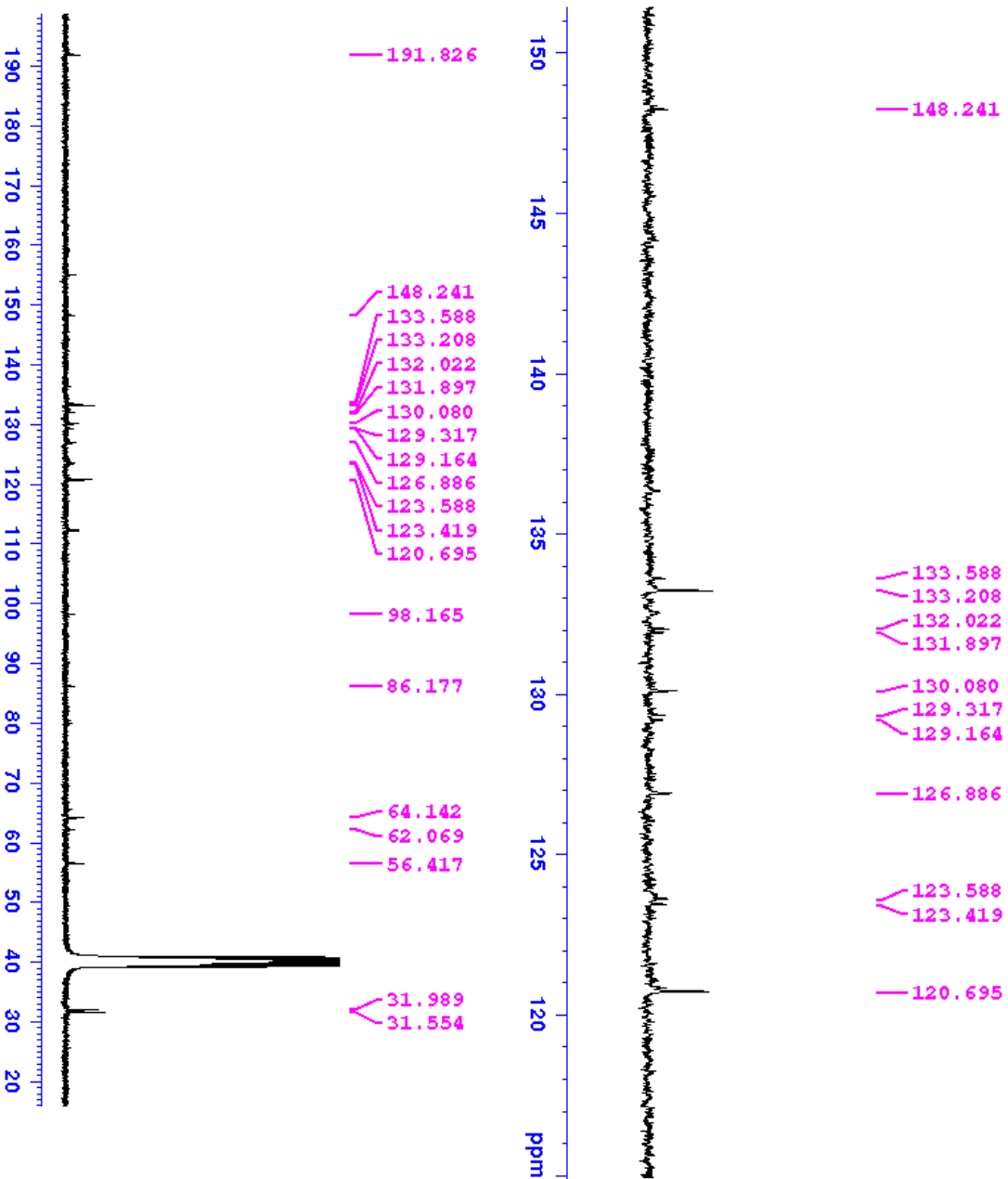
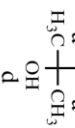
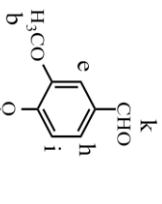
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300000 MHz
 SFO 300.1300000 MHz
 DS 2
 SSF 0
 SSB 0
 IE 0
 GE 0
 PC 1.00



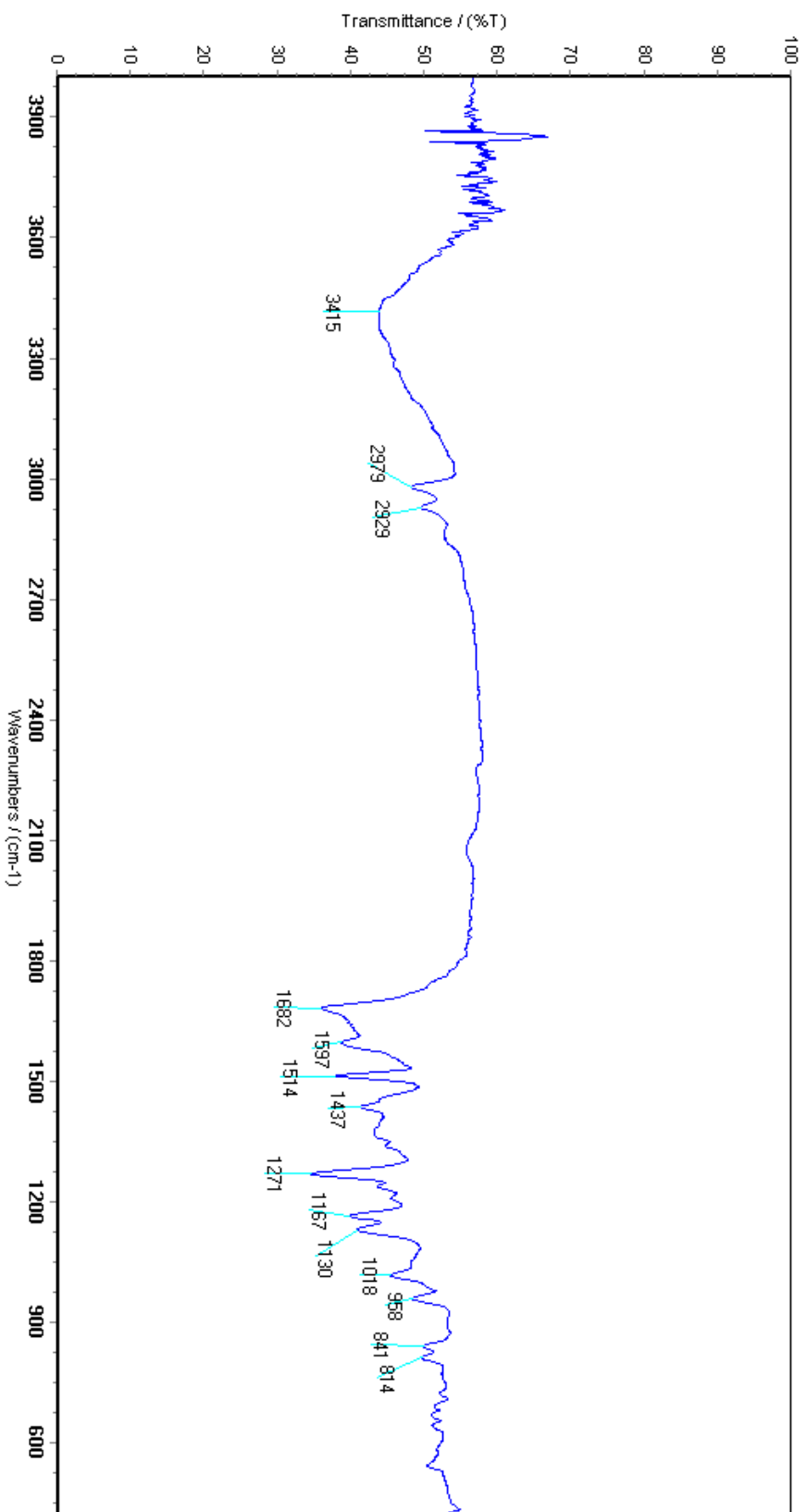
طیف شماره ۳۱: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵۸) در حلال DMSO-d₆



Channel 1: Data Acquisition
 NAME: Zmaweb01
 EXPNO: 442
 PROCNO: 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20210417
 Time: 14:12
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm BBO
 PULPROG: zgpg30
 FREQZ: 125.760
 CHANNEL: ddr0
 SOLVENT: DMSO
 NS: 2400
 DS: 4
 SWH: 16313.481 MHz
 FIDRES: 0.274827 MHz
 AQ: 0.000100000 sec
 RG: 1400
 DQ: 1.000000000 sec
 DE: 27.000 uV
 FE: 6.50 uV
 FL: 20.000000000 sec
 DI: 0.020000000 deg
 TD: 1
 ----- CHANNEL f1 -----
 NU1: 75.4662348 MHz
 PR1: 120 uV
 PW1: 10.000000000 sec
 PL1: 20.000000000 W
 ----- CHANNEL f2 -----
 NU2: 200.413023 MHz
 PR2: 1.000000000 uV
 PW2: 1.000000000 sec
 PL2: 0.000000000 W
 ----- CHANNEL f3 -----
 NU3: 125.7600000 MHz
 PR3: 6.400000010 uV
 PW3: 0.127240000 sec
 PL3: 0.182929999 W



طیف شماره ۳۲: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب شماره (۱۱۵g) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



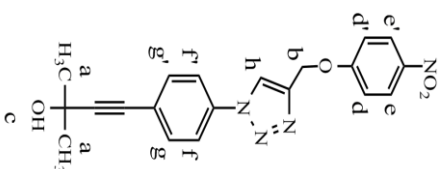
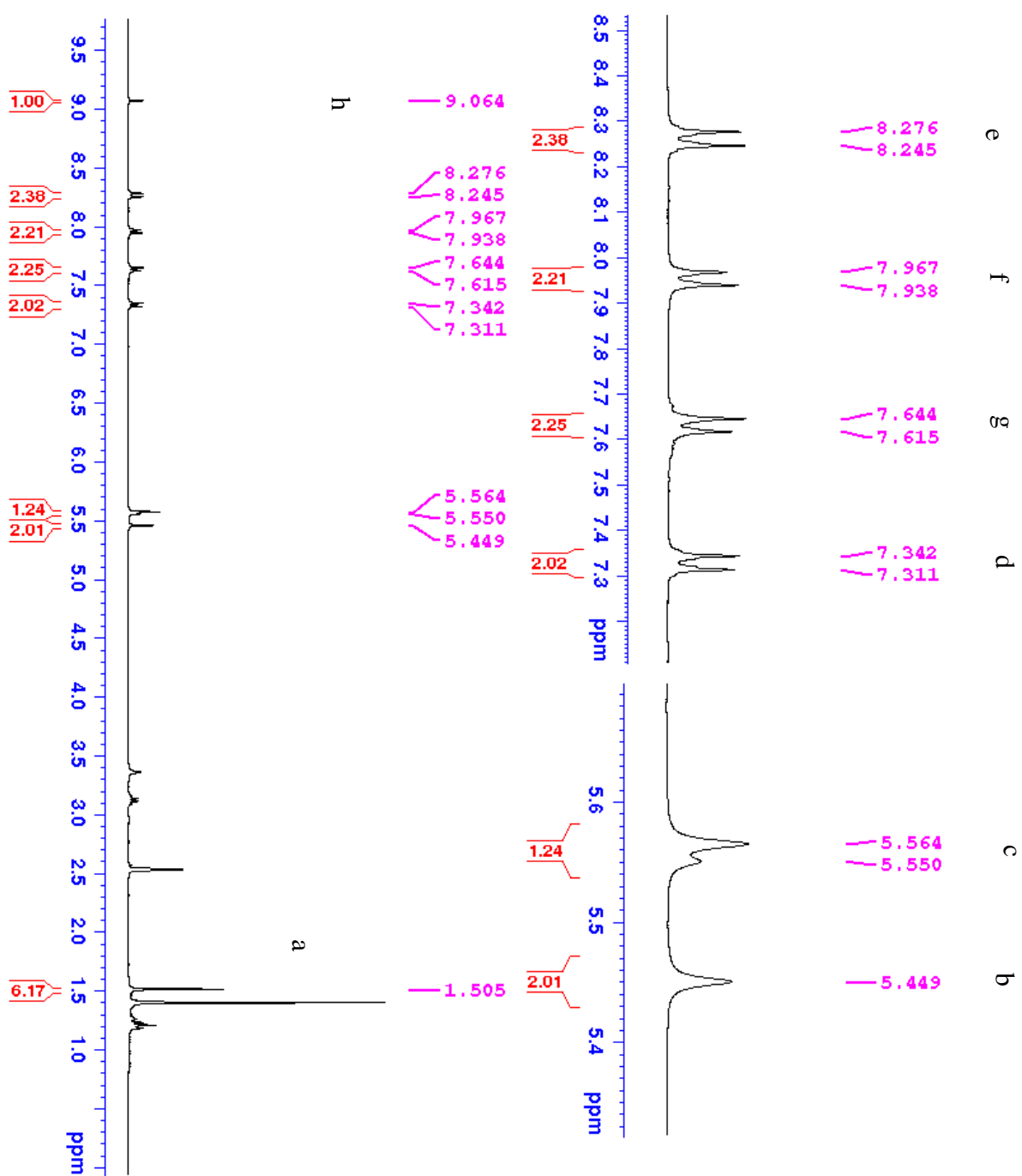
طیف شماره ۳۳: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵g)



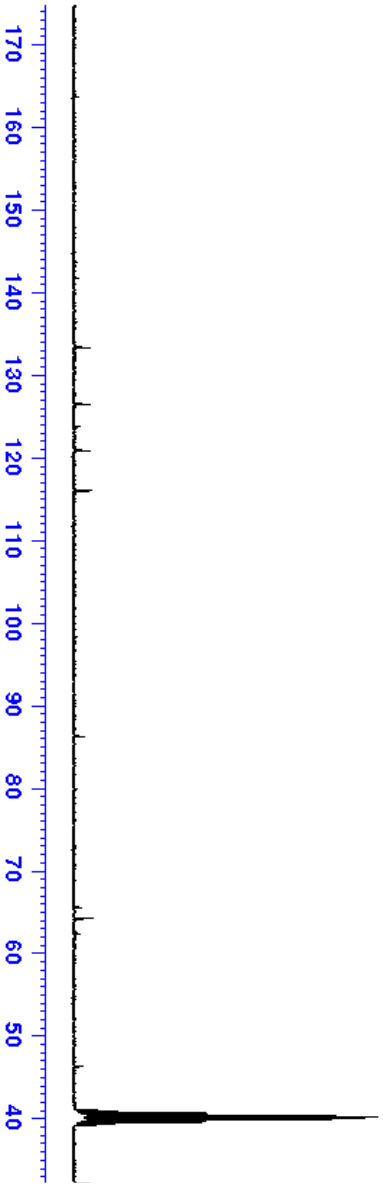
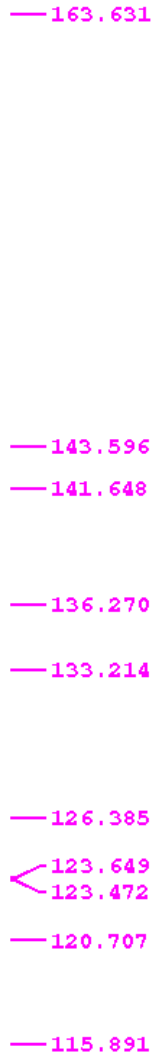
Current Data Parameters
 NAME: Bahman
 EXPRNO: 871
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20210218
 Time: 14.22
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm PABBO BB-
 PULPROG: zg30
 TD: 65536
 SOLVENT: DMSO
 NS: 48
 DS: 2
 SWH: 6009.615 Hz
 FIDRES: 0.091699 Hz
 AQ: 5.452958 sec
 RG: 181.36
 DW: 83.200 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 297.9 K
 D1: 1.00000000 sec
 TDO: 1

----- CHANNEL f1 -----
 SFO1 300.8118576 MHz
 P1 15.00 usec
 P1M1 6.40000010 W
 F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8100000 MHz
 FIDV DM
 SSB 0 0.30 Hz
 MB 0
 GB 0
 PC 1.00

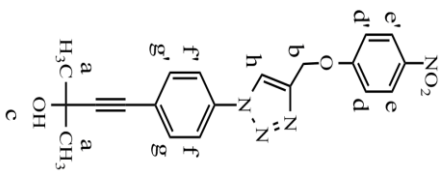


طیف شماره ۳۴: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۱۵h) در حلال DMSO-d₆

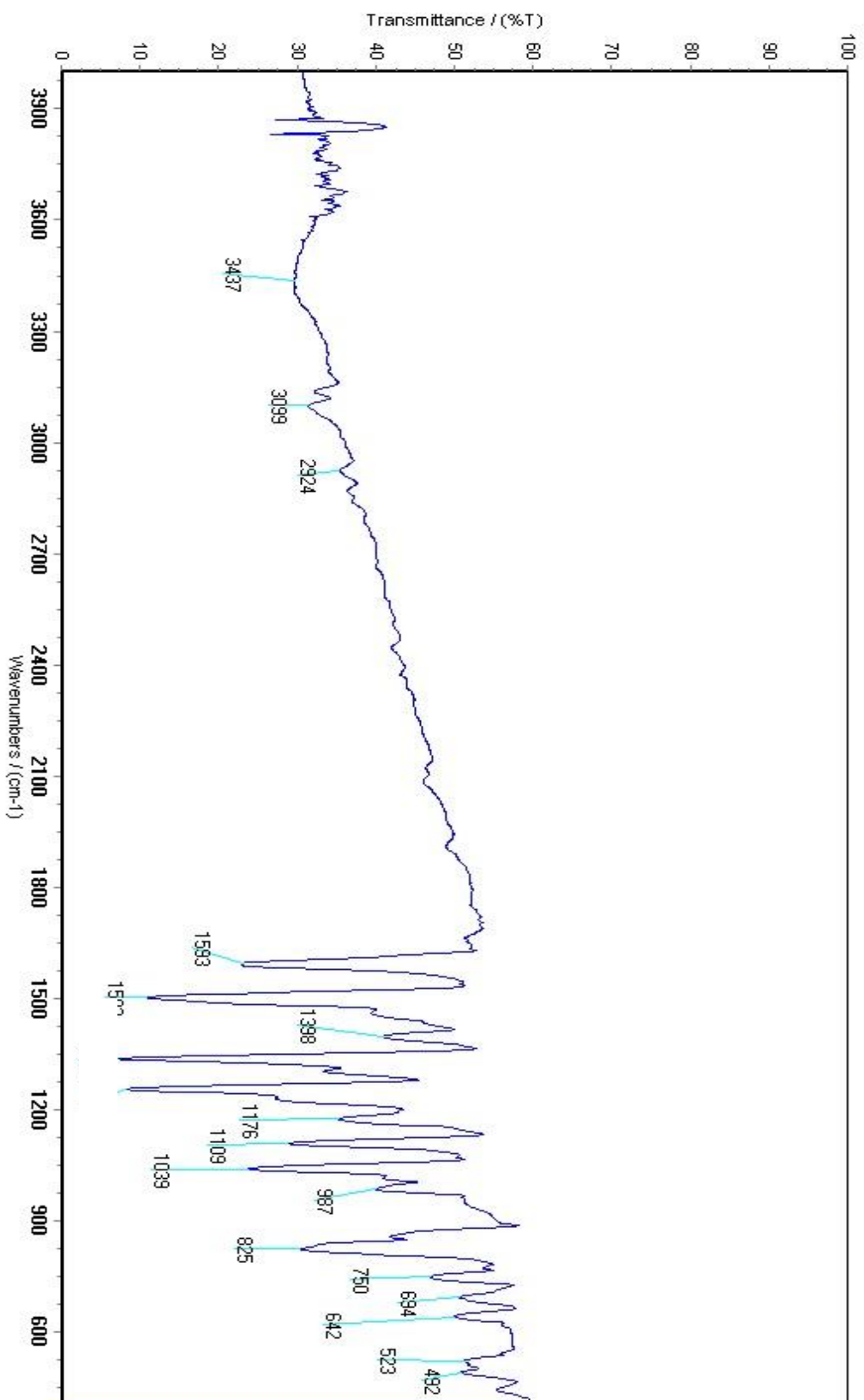


```

Current Date SampleName
NAME              Substanz
EXPNO              1
PROCNO             1
F2 - Acquisition Parameters
Date_            20230316
Time              15:01
INSTRUM          spect
PROBHD           5 mm BBO
PULPROG          zgpg30
TD               65536
SOLVENT          DMSO
NS              600
DS              4
AQ              0.1411818
RG              327.500
FIDRES          1.400723148e
AQ             57.150
DE             1.150
TE             300.2
D1             2.000000000
D11            0.020000000
D12            0.020000000
D13            0.020000000
D14            0.020000000
D15            0.020000000
D16            0.020000000
D17            0.020000000
D18            0.020000000
D19            0.020000000
D20            0.020000000
D21            0.020000000
D22            0.020000000
D23            0.020000000
D24            0.020000000
D25            0.020000000
D26            0.020000000
D27            0.020000000
D28            0.020000000
D29            0.020000000
D30            0.020000000
D31            0.020000000
D32            0.020000000
D33            0.020000000
D34            0.020000000
D35            0.020000000
D36            0.020000000
D37            0.020000000
D38            0.020000000
D39            0.020000000
D40            0.020000000
D41            0.020000000
D42            0.020000000
D43            0.020000000
D44            0.020000000
D45            0.020000000
D46            0.020000000
D47            0.020000000
D48            0.020000000
D49            0.020000000
D50            0.020000000
D51            0.020000000
D52            0.020000000
D53            0.020000000
D54            0.020000000
D55            0.020000000
D56            0.020000000
D57            0.020000000
D58            0.020000000
D59            0.020000000
D60            0.020000000
D61            0.020000000
D62            0.020000000
D63            0.020000000
D64            0.020000000
D65            0.020000000
D66            0.020000000
D67            0.020000000
D68            0.020000000
D69            0.020000000
D70            0.020000000
D71            0.020000000
D72            0.020000000
D73            0.020000000
D74            0.020000000
D75            0.020000000
D76            0.020000000
D77            0.020000000
D78            0.020000000
D79            0.020000000
D80            0.020000000
D81            0.020000000
D82            0.020000000
D83            0.020000000
D84            0.020000000
D85            0.020000000
D86            0.020000000
D87            0.020000000
D88            0.020000000
D89            0.020000000
D90            0.020000000
D91            0.020000000
D92            0.020000000
D93            0.020000000
D94            0.020000000
D95            0.020000000
D96            0.020000000
D97            0.020000000
D98            0.020000000
D99            0.020000000
D100           0.020000000
  
```



طیف شماره ۳۵: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۱۵h) در حلال DMSO-d₆



طیف شماره ۳۶: طیف IR ترکیب شماره (۱۱۵h)

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.; Madder, 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. Heravi, M. M.; Mahdizade, S. J.; Esfandiari, M.; Hashemi, E. *Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials*.**2018**,*28*, 767-776
33. Kant, R.; Singh, V.; Nath, G.; Awasthi, S. K.; Agarwal, A. *European Journal of Medicinal Chemistry*.**2016**,*124*, 218-228.
34. Allam, M.; Bhavani, A.; Mudiraj, A.; Ranjan, N.; Thippana, M.; Babu, P. P. *European Journal of Medicinal Chemistry*.**2018**,*156*, 43-52.
35. Gronowitz, S., Bjork, P., Malm., J., Hornfeldt, A-B., **1993**, The effect of some additives on the Stille Pd0-catalyzed cross-coupling reaction, *J. Organomet. Chem.*, 460, 127-129.
36. Stuart, D.R., Fagnou, K., **2007**, The catalytic cross-coupling of unactivated arenes, *Science*, 316, 1172-1175.
37. Hegedus, L.S., **1994**, *Organometallics in Synthesis: a Manual*, 383-459.
38. Cope, A.C., Siekman, R.W., **1965**, *J. Am. Chem. Soc.*, 87,3272-3273.
39. Negishi, E.-i., Anastasia, L., **2003**, Palladium-catalyzed alkynylation, *Chem Rev*, 103, 1979-2018.
40. Thorand, S., Krause, N., **1998**, *J. Org. Chem.*, 63, 8551-8553.
41. Orha, L., Tukacs, J. M., Kollar, L. T. **2019**. *Beilstein journal of organic chemistry*, 15(1), 2907-2913.
42. Lessing, T., Sterzenbach, F., & Mueller, T. J. **2015**. *Synlett*, 26(09), 1217-1221.
43. Page, P. C. B.; Graham, A. E.; Park, B. K. *Tetrahedron*.**1992**,*48*, 7265-7274.
44. Usifoh, C. O. *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical Medicinal Chemistry*. **2001**,*334*, 366-368.
45. Danielsson, B.; Johansson, S. *Acta Pharmaceutica Suecica*.**1965**,*2*, 155.
46. Maunder, P., Finglas, P. M., Mallet, A. I., Mellon, F. A., Razzaque, M. A., Ridge, B., ... & Witthöft, C. (1999). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (10), 1311-1324.
47. Boyer, J.; Canter, F. *Chemical Reviews*.**1954**,*54*, 1-57.
48. Kloss, F.; Köhn, U.; Jahn, B. O.; Hager, M. D.; Görls, H.; Schubert, U. S. *Chemistry–An Asian Journal*.**2011**,*6*, 2816-2824.
49. Lingam, V. P. R., Vinodkumar, R., Mukkanti, K., Thomas, A., & Gopalan, B. (**2008**). *Tetrahedron Letters*, 49(27), 4260-4264.

Abstract

In this research work new 1,2,3-triazoles with iodo substituent were prepared from 1-azido-4-iodobenzene and terminal alkynes by copper-catalyzed click reaction. Subsequently, new 1,2,3-triazoles containing the alkyne function were synthesized from the reaction of iodo substituted 1,2,3-triazoles with different terminal alkynes in the presence of pd/cu catalyst. For further investigation, the reaction was performed in a one-pot process. The structure of all new compounds was identified by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FT-IR spectra.

keywords: Palladium catalyst, Terminal alkyne, 1,2,3-Triazoles, Click reaction.



Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

Synthesis of New 1,2,3-Triazoles from Click-Coupling reaction

By: Pouriya Naghibi

Supervisor:

Dr. Ali Keivanloo

Advisor:

Dr. Mohammad Bakherad

October 2021