

الحمد لله الذي
خلقنا من
الحمم



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

سنتز مشتقات ۱، ۲، ۳-تری آزولها در آب مغناطیس شده

نگارنده: عاطفه م عبدی

استاد راهنما:

دکتر محمد باخرد

استاد مشاور:

دکتر حسین نصر اصفهانی

مهر ۱۴۰۰

شماره: ۴۹/۲۴
تاریخ:

ویرایش:

باسمه تعالی

فرمهای ارزیابی 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 عاطفه م عبدی با شماره دانشجویی: ۹۶۳۵۴۸۴ رشته: شیمی گرایش: آلی تحت عنوان: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌ها در آب مغناطیس شده که در تاریخ: ۱۴۰۰/۰۷/۲۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۸/۹۹ ☒ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹ ☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐ نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	محمد باخرد	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	حسین نصر اصفهانی	دانشیار	
۴- استاد داور اول	علی کیوانلو	استاد	
۵- استاد داور دوم	بهرام بهرامیان	دانشیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	حسین نیکو فرد	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقدیم اثر

”تقدیم به محضر مولا و آقا امام زمان عجل الله ” تقدیم به پدر بزرگوارم که با غیرت خود الفبای زندگی را به من آموخت. تقدیم به مادر مهربانم که از اول آفرینش، هیچ واژه ای نتوانسته مهر او را معنی کند آنانکه بی صدا شکستند تا طلوع سپیده را نظاره گر باشند.

تشکر و قدردانی

اکنون که به یاری پروردگار و یاری و راهنمایی اساتید بزرگ موفق به پایان این رساله شده ام وظیفه خود دانسته که نهایت سپاسگزاری را از تمامی عزیزانی که در این راه به من کمک کرده‌اند را به عمل آورم: از پدر و مادر عزیزم که در سختی‌ها و در دشواری‌های زندگی، همواره یآوری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم برایم بوده‌اند سپاسگذارم.

برخود واجب می‌دانم از استاد فرزانه جناب آقای دکتر محمد باخرد که به عنوان استاد راهنما در مراحل مختلف این پایان‌نامه، همواره با سعه صدر و گشاده‌رویی در کنار من بودند و در طول مدت تحصیل از راهنمایی‌های اخلاقی و علمی ایشان بهره‌جسته‌ام تشکر و قدردانی نمایم.

از جناب آقای دکتر حسین نصرافهانی که در امر مشاوره این رساله مساعدت نمودند و در این امر نهایت مراقبت، توجه و دقت خود را مبذول فرموده‌اند کمال تشکر و امتنان را دارم و برای ایشان از خداوند سلامت و سعادت ابدی را خواهانم.

در این میان و در امر داوری از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر علی کیوانلو و آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت داوری رساله اینجانب را قبول فرمودند، قدردانی نموده و برای ایشان آرزوی طول عمر و سربلندی دارم.

در پایان از کلیه دوستان خوبم و خانواده عزیزم که مطالب زیادی به من آموختند و به من لطف داشتند تشکر کرده و برایشان آرزوی موفقیت و سربلندی می‌کنم

تعهد نامه

اینجانب عاطفه م عبدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول هادر آب مغناطیس شده تحت راهنمایی دکتر محمد باخرد متعهد می شوم.

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

تاریخ امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

۳،۲،۱-تری آزول ها از مهم ترین ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار به شمار می روند که دارای کاربردهای صنعتی، پزشکی و نیز خواص بیولوژیکی هستند. بنابراین ارائه روش های سنتز نوین این دسته از ترکیبات از اهمیت خاصی برخوردار است. بدین منظور در این پژوهش از واکنش تک ظرفی مشتقات آلکیل / بنزیل- هالید، سدیم آزید و آلکین های انتهایی در حضور (۱۰ ppm) مس (I) یدید در حلال آب مقطر مغناطیس شده و در دمای 80°C مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول سنتز شد. از مزایای این روش می توان به انجام واکنش در آب مقطر مغناطیس شده به عنوان حلال سبز، استفاده از مقدار حداقل کاتالیزگر و زمان کوتاه واکنش اشاره کرد. ساختار ترکیبات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ تایید گردید.

کلمات کلیدی: ۳،۲،۱-تری آزول، مس (I) یدید، آلکین انتهایی، آب مقطر مغناطیس شده

فهرست مطالب

۱	فصل اول مقدمه
۱-۱	مقدمه
۱-۱-۱	واکنش‌های چندجزئی
۲-۱	شیمی کلیک
۱-۲-۱	حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزید-آلکین هویزگن
۱-۲-۲	واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC)
۱-۲-۳	مکانیسم حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC)
۳-۱	شیمی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها
۱-۳-۱	کاربرد و خواص ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها
۲-۳-۱	خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها
۳-۳-۱	سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها به وسیله ی واکنش کلیک
۴-۱	شیمی سبز
۱-۴-۱	حلال آب مقطر مغناطیس شده
۱-۴-۱-۱	تکنیک مغناطیس کردن آب
۱-۴-۱-۲	تاثیر میدان مغناطیسی بر روی خواص فیزیکی آب
۱-۴-۱-۳	کاربرد حلال آب مغناطیس شده در سنتز آلی
۲۱	فصل دوم بحث و بررسی نتایج
۲-۲	بحث و بررسی نتایج
۱-۲-۲	مغناطیس کردن آب
۲-۲-۲	بهینه نمودن شرایط واکنش
۳-۲-۲	سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیتهای ۴و۱
۴-۲-۲	شواهد طیفی مشتقات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴و۱ در آب مقطر مغناطیس شده
۱-۴-۲-۱	ترکیب ۱-بنزیل-۴-((۴-نیتروفنوکی)متیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول
۲-۴-۲-۱	ترکیب ۲-((۴-نیتروفنوکی)متیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول
۳-۴-۲-۱	ترکیب ۱-((۴-نیتروفنوکی)متیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول
۴-۴-۲-۱	ترکیب ۲-((۱-بنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکی) بنزآلدهید
۵-۴-۲-۱	ترکیب ۲-((۲-کلروبنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکی) بنزآلدهید
۶-۴-۲-۱	ترکیب ۲-((۱-کلروبنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکی) بنزآلدهید
۷-۴-۲-۱	ترکیب ۴-((۱-بنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکی) بنزآلدهید
۸-۴-۲-۱	ترکیب ۳-((۱-بنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکی) بنزآلدهید

۳۹	بنزآلدئید	۹-۴-۲ ترکیب ۳-((۱-۲-کلروبنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی-۴-متوکسی
۴۰	بنزآلدئید	۹-۴-۲ ترکیب ۳-((۱-۴-کلروبنزیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی-۴-متوکسی
۴۲	۵-۲ نتیجه گیری	
۴۳	۶-۲ آینده گری	
۴۵	فصل سوم بخش تجربی	
۴۶	۳- بخش تجربی	
۴۶	۳-۱- دستگاه ها	
۴۶	۳-۲- مواد اولیه	
۴۶	۳-۳- سنتز آلدئید های پروپارژیل دار	
۴۷	۳-۴- تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول های استخلاف شده در موقعیت ۱ و ۴	
۵۱	مراجع	
۵۵	پیوستها	

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: سنتز α -آمینونیتریل با استفاده از واکنش چند جزئی ۳
- شکل ۲-۱: ساختار ایزومرهای ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۵
- شکل ۳-۱: حلقه افزایشی ۳،۱-دوقطبی هویزگن ۵
- شکل ۴-۱: مکانیسم حلقه افزایشی آزید - آلکین کاتالیز شده با مس(I) ۷
- شکل ۵-۱: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین ۹
- شکل ۶-۱: سنتز N-سولفونیل تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر (Cu₂O) ۱۰
- شکل ۷-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر (CuI) ۱۰
- شکل ۸-۱: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به کتون ها ۱۱
- شکل ۹-۱: سنتز ۴،۳،۱-بنزوآکسازین ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۱۲
- شکل ۱۰-۱: سنتز ۵،۱-دی‌آریل - ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۱۲
- شکل ۱۱-۱: ساختار مولکولهای آب قبل و بعد از مغناطیس شدن ۱۷
- شکل ۱۲-۱: سنتز مشتقات مختلف پیرانوپیریمیدین‌ها (۵۰) و پیریدوپیریمیدین‌ها (۵۲) در حلال آب مغناطیس شده ۱۸
- شکل ۱۳-۱: سنتز تتراهیدرو [b] بنزوپیرانها در شرایط ملایم و در حلال آب مغناطیس شده ۱۸
- شکل ۱۴-۱: سنتز پروپارژیل آمینها در شرایط بدون کاتالیزگر در حلال آب مغناطیس شده ۱۹
- شکل ۱۵-۱: سنتز مشتقات H-تترازول تک استخلافی در حلال آب مغناطیس شده در دمای پایین ۱۹
- شکل ۱-۲: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر مس (I) ۲۲
- شکل ۲-۲: دستگاه آب مغناطیس ۲۳
- شکل ۳-۲: واکنش مبنا برای بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۲۳
- شکل ۴-۲: خلاصه ای از عملکرد کاتالیزورهای فلزی در سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها ۲۵
- شکل ۵-۲: سنتز (۱-بنزیل-۴-فنیل-H₁-۳،۲،۱-تری‌آزول) با استفاده از کاتالیزگر مس(I) یدید ۲۷
- شکل ۶-۲: سنتز (۱-بنزیل-۵-یدو-فنیل-H₁-۳،۲،۱-تری‌آزول) در آب مغناطیس شده ۴۳
- شکل ۷-۲: سنتز مشتقات آریل آمین‌ها در آب مغناطیس شده و فنیل بورنیک اسید ۴۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۲: اثر حلال بر روی واکنش بنزیل کلرید با فنیل استیلن و سدیم آزید ۲۴
- جدول ۲-۲: اثر انواع کاتالیزگر بر روی واکنش بنزیلکلرید با فنیلاستیلن و سدیم آزید ۲۵
- جدول ۳-۲: اثر تغییر مقدار کاتالیزگر بر روی واکنش ۲۶
- جدول ۴-۲: بهره ی واکنش و نقطه ی ذوب مشتقات ۳،۲،۱ تری آزوهای استخلاف شده در موقعیت های
- ۴،۱ در دمای 80°C ۲۷

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- واکنش‌های چندجزئی^۱

واکنش‌های چندجزئی دسته‌ای خاص از واکنش‌های آلی سازگار با محیط زیست هستند، که در آن محصول موردنظر طی یک مرحله از ترکیب مواد اولیه ایجاد می‌شود. واکنش‌های تک ظرفی که در آن سه یا بیش از سه واکنش‌گر به عنوان مواد اولیه با هم واکنش می‌دهند را واکنش‌های چندجزئی می‌گویند. واکنش‌های چندجزئی مزایای متعددی دارد که میتوان به برخی از آنها اشاره کرد [۱]:

۱- در واکنش چندجزئی مواد اولیه در یک ظرف و در یک مرحله عملی با هم واکنش می‌دهند.

۲- از نظر تجربی عملکرد ساده‌ای دارند و معمولاً نیازی به شرایط خشک و جو بی اثر ندارند.

۳- بسیاری از ترکیبات پیچیده را می‌توان به وسیله این واکنش‌ها سنتز کرد.

۴- انجام این واکنش‌ها باعث صرفه‌جویی در زمان می‌شود.

۵- واکنش چندجزئی یک واکنش همگرا است؛ یعنی چندین قطعه از یک ترکیب سنتز می‌شوند و سپس این قطعات با هم ترکیب شده و محصول نهایی را تشکیل می‌دهند.

۶- واکنش‌های چندجزئی معمولاً بازده بالایی دارند.

واکنش‌های چندجزئی برای اولین بار در سال ۱۸۳۷ توسط لورنت^۲ و گرهارت^۳ انجام شد. آن‌ها از روغن بادام تلخ و آمونیاک به همراه بنزالدهید و هیدروژن سیانید، بنزوئیل‌آزوتید را به دست آوردند. اما شیمی واکنش‌های چندجزئی به‌طور رسمی در سال ۱۸۵۰ توسط استرکر^۴ پایه‌گذاری شد [۲]. در این واکنش هیدروژن سیانید

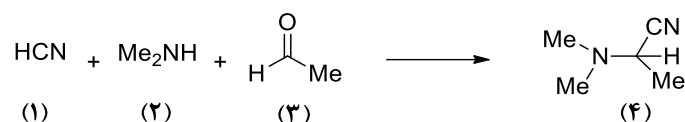
¹ Multi-component Reaction

² Laurent

³ Gerhart

⁴ Strecker

(۱) به عنوان هسته دوست با آمین (۲) و استالدهید (۳) واکنش داده و منجر به تشکیل α -آمینونیتریل (۴) می شود.



شکل ۱-۱: سنتز α -آمینونیتریل با استفاده از واکنش چند جزئی

توجه و علاقه مندی شیمیدان های آلی به واکنش های چندجزئی باعث توسعه و پیشرفت این واکنش ها در راستای واکنش پذیری بیشتر و بهینه سازی آن شده است. به همین علت واکنش های چندجزئی از تکنیک های برتر در شیمی سبز محسوب می شوند. این واکنش ها دارای اهمیت روزافزون در شیمی آلی و شیمی دارویی بوده و به یکی از مؤثرترین و اقتصادی ترین ابزار برای سنتز هم زمان ترکیبات تبدیل شده است.

۱-۲- شیمی کلیک^۱

شیمی کلیک یک اصطلاح و یک مفهوم است که توسط شارپلس^۲ و تیم تحقیقاتی وی، در سال ۲۰۰۱ برای یک سری از واکنش ها با هدف تسریع درسنتز مولکول های شبه دارویی معرفی شدند. [۳]. شرایط یک واکنش کلیک به صورت زیر بیان شده است [۴]:

۱- شرایط انجام واکنش ساده باشد و مراحل انجام واکنش به اکسیژن و آب حساس نباشند.

۲- فضاویژه و مکان گزین باشد.

۳- مواد اولیه و معرف ها باید در دسترس باشند.

^۱ Click chemistry

^۲ Sharpless

۴- مراحل انجام واکنش باید سریع باشد.

۵- واکنش باید فاقد محصولات جانبی باشد و یا اگر محصول جانبی در واکنش ایجاد می شود، باید بتوان آن را به روش های غیر کروماتوگرافی حذف کرد.

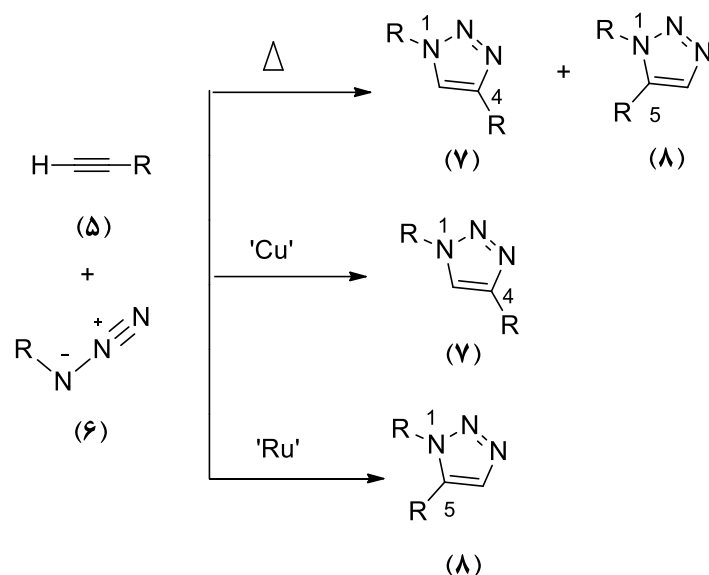
۷- برای انجام واکنش از هیچ حلالی استفاده نشود و اگر وجود حلال الزامی است، از یک حلال بی خطر و سبز (مانند آب و اتانول) استفاده شود.

انواع مختلفی از واکنش های کلیک تا به امروز معرفی شده است، که از آن جمله می توان به واکنش های نوکلئوفیلی باز شدن حلقه های اپوکسیدها و آزیردین ها، واکنش های کربونیلی غیرآلدولی مثل تشکیل هیدرازون ها و هتروسیکل ها، افزایش به پیوندهای چندگانه کربن-کربن مثل افزایش اکسایش اپوکسیدها و افزایش های مایکل و واکنش های حلقه افزایی اشاره کرد [۵].

از جمله واکنش های کلیک می توان به حلقه افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن^۱ و واکنش حلقه افزایی توسط کاتالیزگر مس و روتنیوم^۲ اشاره کرد (شکل ۱-۲). واکنش حلقه افزایی توسط کاتالیزگر مس از پرکاربردترین روش های شیمی کلیک است [۶]. در این واکنش حلقه افزایی، مس به عنوان کاتالیزگر بین یک آزید و آلکین انتهایی بوده و واکنش در دمای محیط با سرعت بالا و تشکیل محصول انتخابی ۴و۱ دواستخلافی (۷) انجام می شود [۷].

¹ Huisgen

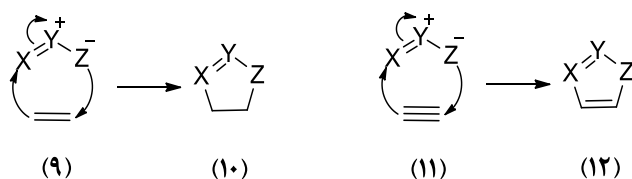
² Ruthenium



شکل ۱-۲: ساختار ایزومرهای ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها

۱-۲-۱- حلقه‌افزایی ۱،۳-دوقطبی آزید-آلکین هویزگن

از میان واکنش‌های مطرح شده، واکنش حلقه‌افزایی هویزگن که منجر به تشکیل حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول می‌شود از مهم‌ترین مباحث سنتز نوین در شیمی آلی می‌باشد. این واکنش شامل برهم‌کنش یک دوقطبی‌دوست با یک ترکیب ۱،۳-دوقطبی است که منجر به تشکیل حلقه پنج‌عضوی می‌شود. در اواخر سال ۱۹۶۳ میلادی رولف هویزگن متوجه شد که بسیاری از واکنش‌ها می‌توانند تحت یک الگوی یکسان انجام شوند. او این الگو را حلقه‌افزایی ۱،۳-دوقطبی نامید. هر ترکیب ۱،۳-دوقطبی شامل یک سیستم الکترونی با چهار الکترون π است که روی سه اتم به طور غیر مستقیم قرار گرفته است. طی واکنش حلقه‌افزایی، این سیستم به یک پیوند دوگانه یا سه‌گانه دوقطبی‌دوست افزوده شده و یک حلقه پنج‌عضوی را به وجود می‌آورد (شکل ۱-۳).



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

واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی گرمایی آزید و آلکین هویزگن مخلوطی از ایزومرهای ۴،۱-دواستخلافی (۷) و ۵،۱-دواستخلافی (۸) را تولید می‌کند (شکل ۱-۲). واکنش حلقه‌افزایی هویزگن به شدت گرمازا بوده، و سد فعال‌سازی بالای واکنش حتی در دماهای بسیار بالا باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود [۸].

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

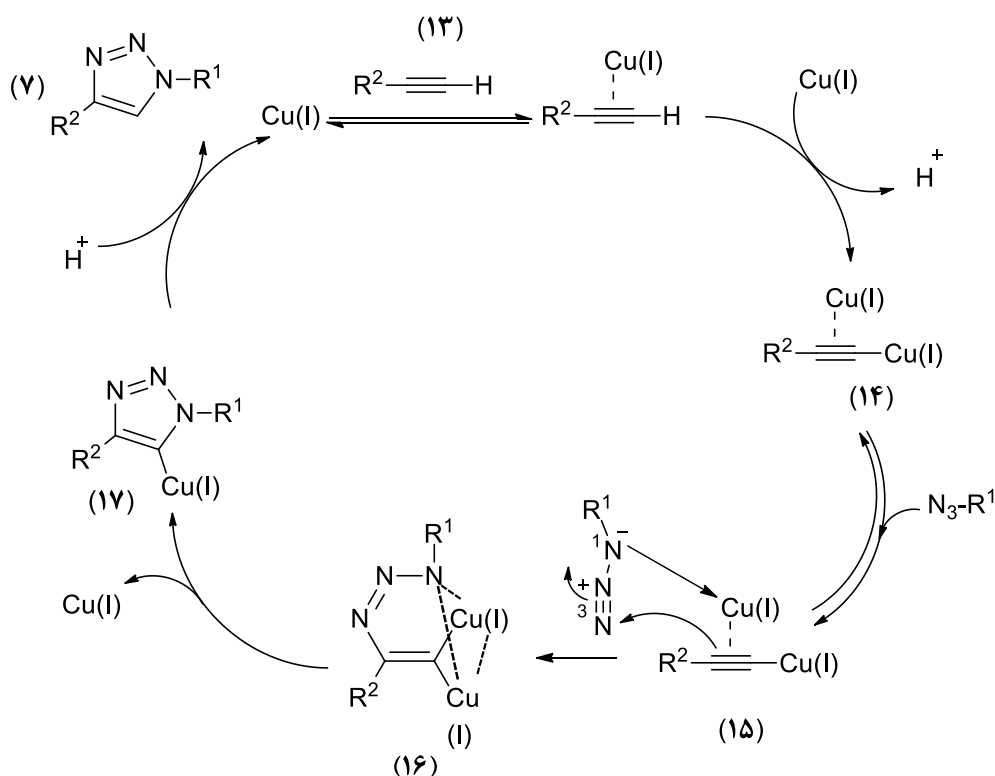
یکی از بهترین واکنش‌های کلیک تا به امروز، حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده توسط مس است که نسبت به واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی کاتالیز نشده ده میلیون بار سریع‌تر است [۹].

این واکنش به دلیل سادگی و گزینش پذیر بودن، یکی از پرکاربردترین روش‌های شیمی کلیک است. کاتالیزگر مس را می‌توان از نمک‌های مس (I)، همانند مس‌یدید، کاهش نمک‌های مس (II)، به‌ویژه سولفات مس (II) [۱۰] و تسهیم نامتناسب مس (II) و مس (0) تهیه کرد [۱۱].

۱-۲-۳- مکانیسم حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC)

در مکانیسم پیشنهاد شده برای حلقه‌افزایی بین آزید و آلکین، ابتدا مس (I) با الکترون‌های π آلکین انتهایی (۱۳) کمپلکس تشکیل می‌دهد. سپس پروتون زدایی هیدروژن استیلنی منجر به تشکیل ساختار مس-استیلید (۱۴) می‌گردد. این کمپلکس با اتم نیتروژن شماره‌ی ۱ آزید کئوردینه شده و منجر به تشکیل ساختار (۱۵) می‌گردد، با توجه به نزدیکی و اثرات الکترونی، اتم نیتروژن شماره‌ی ۳ می‌تواند به راحتی به اتم کربن ۴ آلکین حمله کرده و ساختار متالوسیکل (۱۶) تشکیل می‌شود. سپس در این حلقه جفت الکترون تنها روی اتم نیتروژن شماره‌ی ۱ به اتم کربن ۵ حمله کرده و به ساختار ۳،۲،۱-تری‌آزول مربوطه (۱۷) تبدیل می‌شود. با پروتون‌دار شدن ساختار (۱۷) منجر به رهاسازی کاتالیزگر مس (I) و ایجاد محصول ۳،۲،۱-تری‌آزول (۷) می‌شود (شکل ۴-۱) [۱۲].

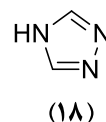
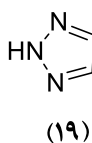
¹ Cupper Catalized Azid-Alkyne Cycloaddition



شکل ۴-۱: مکانیسم حلقه افزایی آزید - آلکین کاتالیز شده با مس (I)

۳-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری آزولها

در سال ۱۸۸۱ اولین مشتقات تری آزول از واکنش سیانوژن و فنیل هیدرازین و متعاقب آن حلقوی کردن ترکیب حاصل در محیط اسیداستیک به دست آمد. تری آزولها ترکیبات آلی هتروسیکلی هستند که حاوی حلقه پنج عضوی با سه اتم نیتروژن و دو اتم کربن هستند. که به دو شکل ایزومری $H^4-۳،۲،۱$ -تری آزولها (۱۸) و $H^۲-۳،۲،۱$ -تری آزولها (۱۹) وجود دارند. این ترکیب به علت داشتن سه اتم الکترون گاتیو دچار کمبود الکترون است.



یکی از جذاب ترین راه های تهیه این ترکیبات که از مهم ترین و مفیدترین روش سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول به شمار می رود، واکنش حلقه افزایی ۳،۱-دوقطبی آزیدها و آلکین های انتهایی می باشد. در این روش برای

تشکیل حلقه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول از گستره وسیعی از استخلاف‌ها بر روی ترکیبات آزید و آلکین استفاده می‌شود [۱۳].

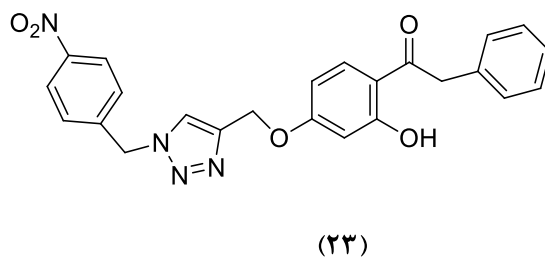
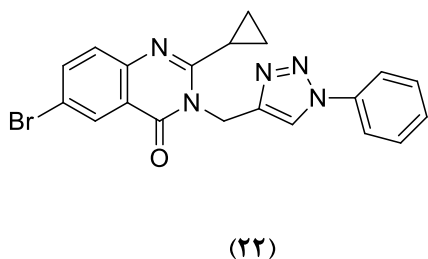
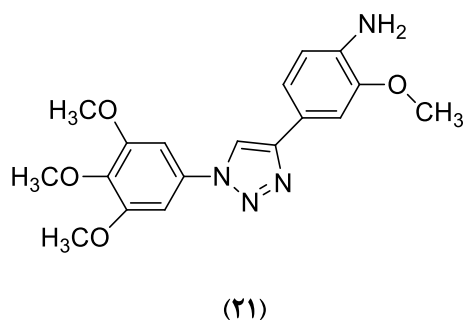
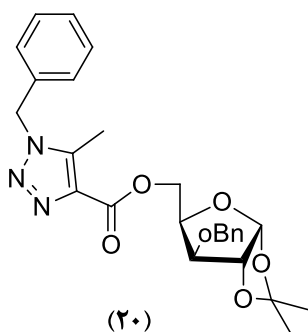
۱-۳-۱- کاربرد و خواص ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

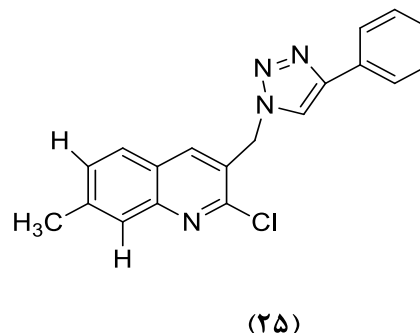
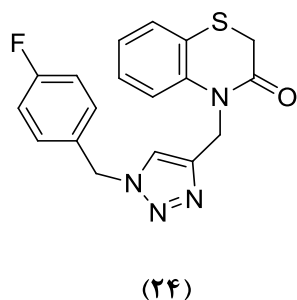
بخش‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها نمونه‌های جذابی هستند، زیرا پایداری بالایی در محیط اکسیدکننده و احیاکننده داشته و میل آنها به ایجاد پیوند هیدروژنی، حلالیت آنها را در آب افزایش می‌دهد [۱۴].

همچنین تعدادی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها کاربردهای دیگری مانند سنتز مواد شیمیایی کشاورزی [۱۵]، بازدارنده‌های خوردگی [۱۶]، افزودنی‌ها [۱۷]، پلیمرها [۱۸]، کریستال مایع [۱۹]، پایدارکننده نوری [۲۰] و رنگدانه [۲۱] دارند.

۱-۳-۲- خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

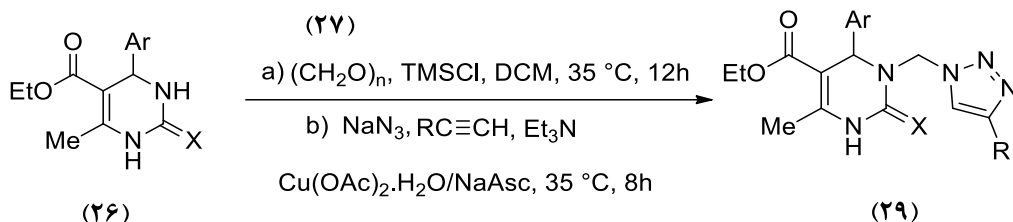
هتروسیکل‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها برای تولید بسیاری از ترکیبات دارویی که دارای فعالیت‌های ضد HIV (۲۰) ضد باکتری [۲۲،۲۳]، ضد سرطان (۲۱)، ضد میکروبی (۲۲)، ضدالتهاب (۲۳)، ضد سل (۲۴) [۲۴]، ضد قارچ (۲۵) [۲۵]، به‌خوبی مورد استفاده قرار گرفته است.





۱-۳-۳- سنتز ۱،۲،۳-تری آزولها به وسیله ی واکنش کلیک

کوان^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ یک واکنش چندجزئی تک ظرفی را برای سنتز یک سری از ۱،۲،۳-تری آزولها متصل به ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون (۲۹) از ۴،۳-دی هیدروپیریمیدیون (۲۶)، پارا فرمالدهید (۲۷)، سدیم آزید (۲۸) و آلکین (۱۳) گزارش کردند. این روش نیاز به دسترسی به آزید آلی یا هالید آلی را برطرف کرده زیرا به صورت درجا تولید می شود [۲۶].



X=O.S R=Phenyl, (4-Nitrophenoxy)Methyl, (4-Formylphenoxy)Methyl

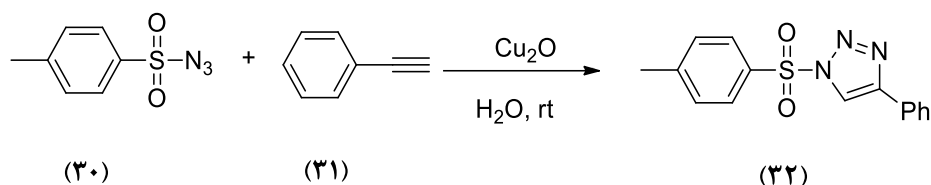
Ar= Phenyl, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-FC₄H₆

شکل ۱-۵: سنتز ۱،۲،۳-تری آزولهای متصل شده به پیریمیدین

در سال ۲۰۱۱ وانگ^۲ و همکارانش از واکنش توسیل آزید (۳۰) با فنیل استیلن (۳۱) در حضور کاتالیزگر Cu₂O و آب به عنوان حلال برای سنتز *N*-سولفونیل تری آزولها (۳۲) استفاده کردند [۲۷].

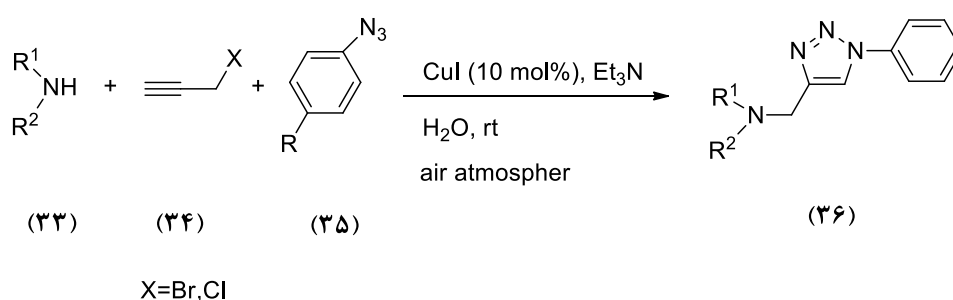
¹ Zheng-Jun Quan

² Dong Wang



شکل ۶-۱: سنتز *N*-سولفونیل تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر (Cu₂O)

در گزارشی دیگر یان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ واکنش تک ظرفی کارآمد و آسان از آمین‌ها (۳۳)، پروپارژیل هالید (۳۴) و آزیدها (۳۵) برای تولید مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها (۳۶) در حضور CuI در آب و در دمای اتاق را گزارش کردند. استفاده از آب به عنوان حلال سبز و سازگار با محیط زیست از مزایای این واکنش است [۲۸].

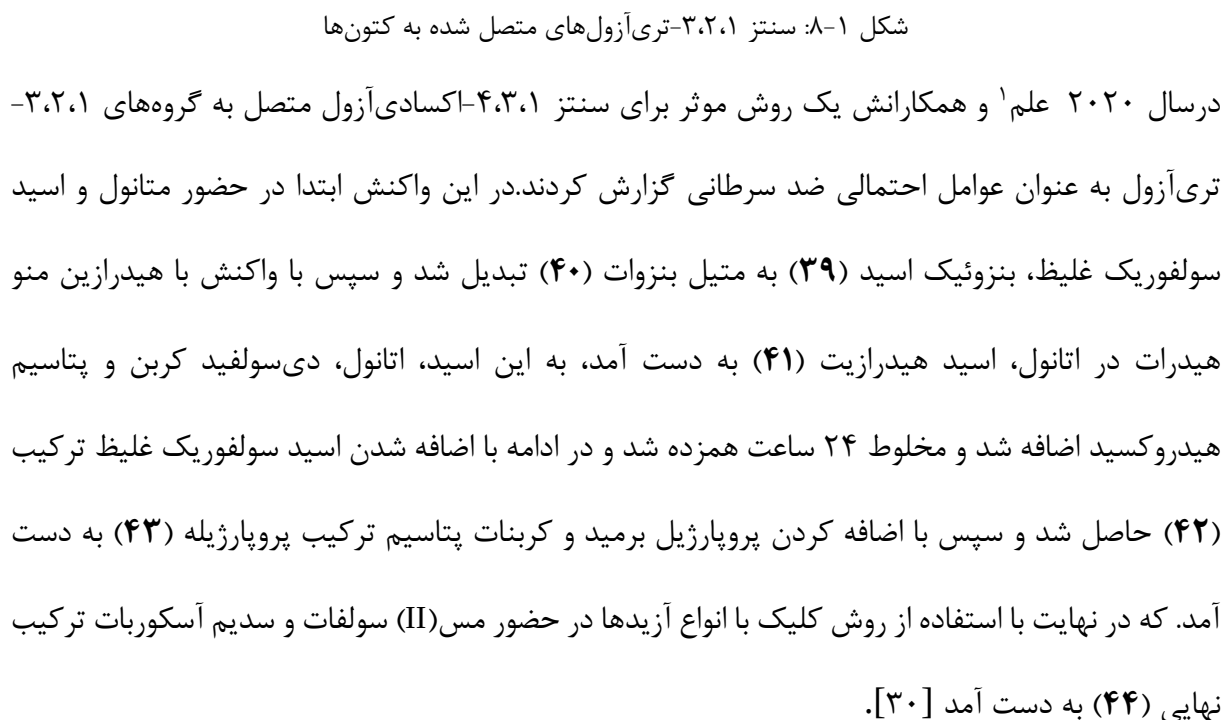


شکل ۷-۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر (CuI)

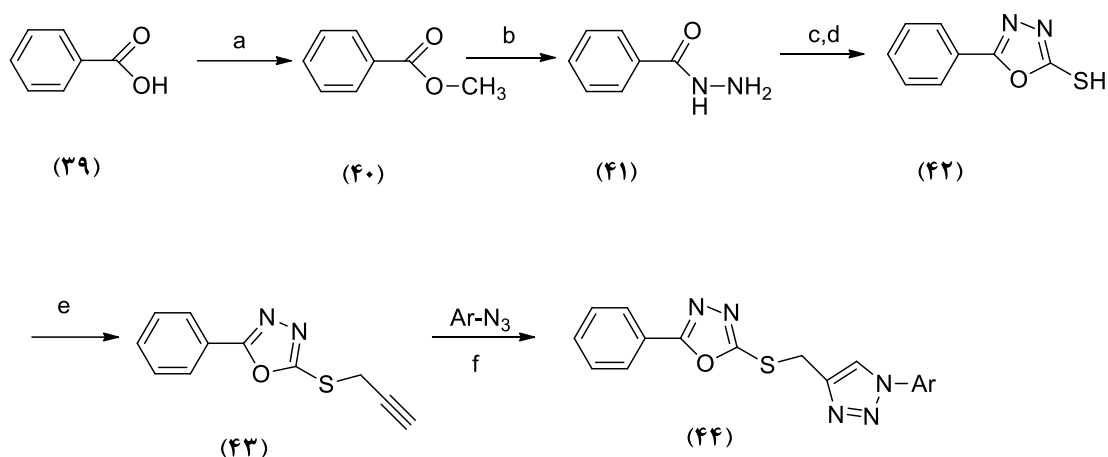
در سال ۲۰۱۰ ونتیکومو^۲ و همکاران یک روش کارآمد برای سنتز تک ظرفی کتوتتری‌آزول‌ها (۳۸) را با استفاده از α -برمو یا توسیلوکسی‌کتون‌ها (۳۷)، سدیم آزید (۲۸)، فنیل استیلن (۳۱) و در حضور کاتالیزگر CuI را به همراه ارزیابی سمیت سلولی آنها گزارش کردند [۲۹].

¹Ze- Yi Yan

² Jyothi Vantikommu



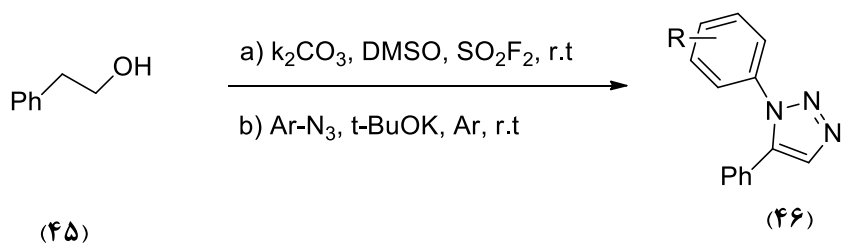
‘ ’



(a) Methanol, Conc. H_2SO_4 , reflux, 6h; (b) Etanol, $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$, reflux, 4h; (c) Etanol, CS_2 , KOH, stir, 24h, reflux, 24h; (d) reflux, 14h, Conc. HCL; (e) Aceton, K_2CO_3 , Propargyl bromide, stir, 50-60 °C, 6h; (f) tert. butanol:water(1:1), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, sodium ascorbate, stir, 6-12h.

شکل ۹-۱: سنتز ۴،۳،۱-بنزوآکسازین ۳،۲،۱-تری آزولها

در سال ۲۰۱۹ ژانگ^۱ و همکارانش یک روش ساده و کاربردی و در شرایط ملایم و مقرون به صرفه برای سنتز ۵،۱-دی آریل ۳،۲،۱-تری آزولها (۴۶) گزارش کردند. آنها با استفاده از حذف آسان آب از الکلها (۴۵) در دمای اتاق و بدون نیاز به استفاده از کاتالیزورهای فلزی ۳،۲،۱-تری آزولهای مربوطه را تولید کردند [۳۱].



R= CN, Me, Br, F, OCF_3 , CL, NO_2

شکل ۱۰-۱: سنتز ۵،۱-دی آریل - ۳،۲،۱-تری آزولها

¹Xu Zhang

۱-۴- شیمی سبز^۱

شیمی سبز که شیمی پایدار نیز نامیده می‌شود بخشی از شیمی و مهندسی شیمی است، که بر طراحی محصولات و فرآیندهایی متمرکز است که استفاده و تولید مواد خطرناک را به حداقل رسانده یا از بین می‌برد. درواقع اصطلاح شیمی سبز به طور رسمی در اوایل ۱۹۹۰ توسط آناستاز^۲ و همکارانش در آژانس حفاظت از محیط زیست ایالت متحده آمریکا تعریف شد. این مفهوم در ۱۲ اصل تجسم یافته است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

- ۱- در فرآیندهای صنعتی به جای اینکه به فکر راهی برای از بین بردن مواد زاید باشیم، از اول از تولید آنها جلوگیری کنیم.
- ۲- روش‌های ساخت محصولات صنعتی باید به نحوی طراحی شوند که تمام واکنش‌دهنده‌ها به محصولات تبدیل شوند و در طی فرآیند هیچگونه فرآورده جانبی ایجاد نشود.
- ۳- فرآیندهای صنعتی به گونه‌ای طراحی شوند که ضمن استفاده و تولید مواد غیر سمی، خطری را برای انسان و محیط زیست نداشته باشند.
- ۴- محصولات جدید باید علاوه بر دارا بودن بیشترین کیفیت و کارایی، کمترین میزان سمیت را داشته باشند.
- ۵- از مواد کمکی نظیر حلال‌ها، عوامل جداکننده و غیره تا جایی که ممکن است استفاده نشود و در صورت لزوم از حلال‌هایی مانند آب استفاده شود که کمترین خطر را دارد.
- ۶- انرژی مورد نیاز روش‌های ساخت و جداسازی، متناسب با شرایط اقتصادی و محیطی فراهم شود.
- ۷- در فرآیندهای شیمیایی از مواد اولیه خاصی استفاده شود که توانایی تولید مجدد در طبیعت را داشته باشند.

¹ Green chemistry

² Anastas

۸- از مشتق سازی‌های غیر ضروری جلوگیری شود زیرا باعث طولانی شدن زمان فرآیند، کاهش بازدهی واکنش و تولید فرآورده‌های بیهوده می‌شوند.

۹- از آن جایی که به کارگیری کاتالیزور باعث کاهش زمان و دمای واکنش، افزایش سرعت واکنش، کاهش محصولات جانبی و افزایش گزینش پذیری می‌شود، بهتر است از واکنش‌های دارای کاتالیزگر استفاده شود.

۱۰- محصولات حاصل از فرآیندهای شیمیایی باید طوری باشند که پس از استفاده، محیط زیست را تخریب نکنند و به راحتی بتوان آن‌ها را به مواد بی‌ضرر تجزیه کرد.

۱۱- زمان و شرایط انجام یک فرآیند شیمیایی به طوری کنترل شود که تولید مواد جانبی به حداقل ممکن کاهش پیدا کند.

۱۲- از واکنش‌گرهایی که کمترین احتمال را برای ایجاد حوادثی مانند نشت، انفجار و آتش‌سوزی داشته باشند استفاده شود [۳۲].

۱-۴-۱- حلال آب مقطر مغناطیس شده^۱

استفاده از حلال‌ها یک منبع نگران‌کننده در زمینه زیست محیطی است، زیرا منجر به تولید آلودگی و سمیت می‌شود. اغلب برای انجام یک واکنش وجود حلال ضروری است، زیرا انتقال جرم و گرما را تسهیل می‌کند. علاوه بر این انتخاب حلال مناسب در سرعت واکنش، انتخاب پذیری و موقعیت تعادل شیمیایی تأثیرگذار است. در سال‌های اخیر، استفاده از آب به عنوان حلال مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در واقع آب مزایای زیادی دارد زیرا ارزان، قابل دسترسی، غیرسمی و غیرقابل اشتعال است [۳۳]. یکی از اصول شیمی سبز، استفاده از آب به عنوان حلالی سبز و سازگار با محیط‌زیست برای سنتز ترکیبات آلی و طبیعی است. با این حال، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی نمی‌توانند در حلال آب بدون استفاده از کاتالیزگر انجام شوند. بررسی‌های انجام شده

¹ Magnetized distilled water (MDW)

نشان می‌دهد که با تغییر خواص فیزیکی آب از طریق مغناطیس کردن آن می‌توان از آب به عنوان حلالی جدید در واکنش‌های آلی استفاده کرد.

استفاده از آب مغناطیس در بسیاری از حوزه‌ها از جمله آبیاری، رشد گیاه، بهره‌وری گیاه، تصفیه‌ی فاضلاب، تصفیه‌ی آب، علوم دامی و پزشکی به سرعت توسعه یافته است [۳۴].

۱-۴-۱- تکنیک مغناطیس کردن آب

تکنیک مغناطیس کردن آب در زمانی که از یک آهنربا خارجی ثابت استفاده می‌شود، یک روش آسان و بدون مصرف انرژی اضافی است. چنین آهنربایی را می‌توان بر روی سیستم لوله‌ی آب از قبل نصب کرد، بنابراین هیچ انرژی اضافی مورد نیاز نیست. این فناوری یک روش تمیز و بدون هیچ گونه مصرف انرژی است. آب خالص به عنوان یک مایع قطبی می‌تواند پیوند بین مولکولی خود را در اثر اعمال یک میدان مغناطیسی قوی تغییر دهد و این حالت متغیر را تا مدت زمانی نگه دارد. میدان مغناطیس اعمال شده بر روی ساختار مولکول آب تأثیر می‌گذارد و این به دلیل دوقطبی بودن مولکول‌های آب است، این مولکول‌ها از طریق پیوند بین مولکولی ضعیف و اندروالسی و پیوند هیدروژنی به هم متصل هستند [۳۵].

۱-۴-۲- تأثیر میدان مغناطیسی بر روی خواص فیزیکی آب

هنگامی که آب در معرض یک میدان مغناطیس قرار می‌گیرد خواص فیزیکی مانند ثابت دی‌الکتریک، گرانشی، نیروی کشش سطح، نقطه‌ی انجماد و نقطه‌ی جوش و هدایت الکتریکی، در مقایسه با آب خالص تغییر می‌کند. در سال ۲۰۱۱ پنگ و دنگ^۱ تحقیقاتی بر روی خواص فیزیکی آب مغناطیس شده نسبت به آب خالص انجام دادند، در این تحقیق، آنها دریافتند که وقتی آب در میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد، خصوصیات فیزیکی آن مانند طیف جذب مادون قرمز تغییر می‌کند، و با افزایش زمان مغناطیس شدن آب، شدت طیف جذبی نیز افزایش می‌یابد، آنها همچنین تغییرات خصوصیات ترمودینامیکی، مکانیکی و الکترومغناطیسی آب مغناطیسی

¹ Pang and Deng

شده را اندازه‌گیری کردند، به عنوان مثال می‌توان به ظرفیت گرمایی ویژه، نیروی کشش سطح، زاویه تماس، ضریب شکست و رسانایی الکتریکی اشاره کرد. آزمایش‌ها نشان داد که ظرفیت گرمایی ویژه و زاویه‌های تماس-آب خالص، نیروی کششی سطح آب و آبگریزی مواد پس از مغناطیس شدن کاهش می‌یابد و همچنین از اندازه-گیری خاصیت الکترومغناطیسی آب مغناطیس شده دریافتند که میدان مغناطیسی ضریب شکست، ثابت دی‌الکتریک و هدایت الکتریکی آب را افزایش می‌دهد.

آنها دریافتند که آب مغناطیس شده کاربردهای گسترده‌ای در صنعت، زیست‌شناسی و پزشکی دارد به عنوان مثال، تغییرات نیروی کشش سطحی و آبگریزی آب می‌تواند به‌طور گسترده‌ای در صنعت بتن و دارو استفاده شود، همچنین از تغییرات ثابت الکتریک و هدایت الکتریکی آب می‌توان در صنعت آبکاری، و از تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه آب می‌توان در شیمی، صنایع برق، زیست‌شناسی و پزشکی و غیره استفاده کرد [۳۶].

در مطالعه‌ای که توسط تولدو^۱ و همکاران انجام شد با بررسی اثر یک میدان مغناطیسی استاتیک بر روی آب، پیشنهاد کردند که با مغناطیس کردن آب پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب شکسته می‌شود و پیوند هیدروژنی قوی‌تر که منجر به ویسکوزیته‌ی بالاتر شده، تشکیل می‌شود. شکل ۱-۱۱ (الف) آرایش مولکول‌های آب را در دمای طبیعی نشان می‌دهد. در این شکل مولکول‌های آب به‌صورت خوشه‌هایی با پیوند هیدروژنی را تشکیل می‌دهند. در حالی که در شکل ۱-۱۱ (ب) خوشه‌ها به دلیل وجود میدان مغناطیسی شکسته می‌شوند و فعالیت آب را افزایش می‌دهند [۳۷].

¹ Toledo



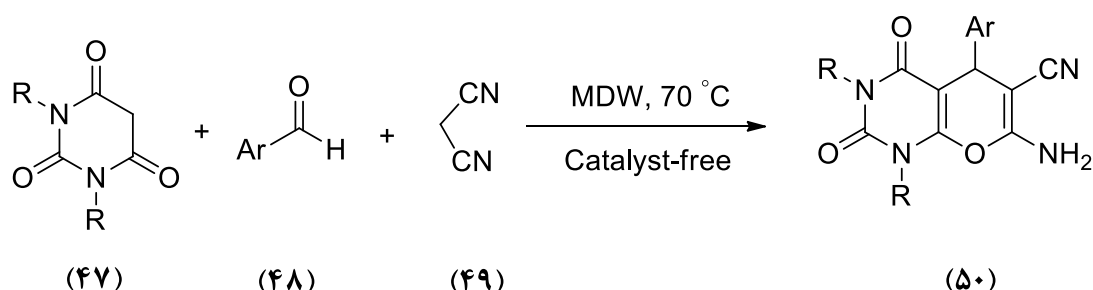
شکل ب: مولکول‌های آب بعد از مغناطیس شدن

الف: مولکول‌های آب قبل از مغناطیس شدن

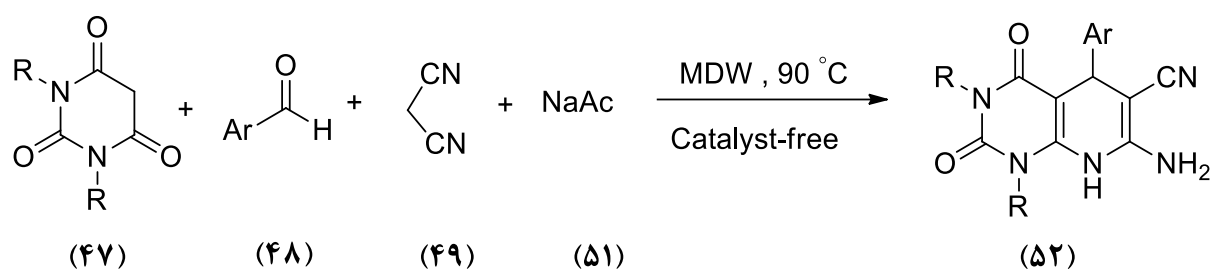
شکل ۱-۱۱: ساختار مولکول‌های آب قبل و بعد از مغناطیس شدن

۱-۴-۳- کاربرد حلال آب مغناطیس شده در سنتز آلی

در سال ۲۰۲۰ باخرد^۱ و همکاران توانستند با استفاده از یک روش سبز مشتقات ترکیبات پیرانوپیریمیدین (۵۰) را از واکنش ۳،۱-دی متیل پیریمیدین-۶،۴،۲-تریون ($H\delta, H\gamma, H\alpha$) (۴۷) با آلدهیدهای آروماتیک (۴۸) و مالونیتریل (۴۹)، و پیریدوپیریمیدین‌ها (۵۲) را با استفاده از آمونیوم استات (۵۱) طی یک واکنش چندجزیی و تک‌ظرف، با استفاده از حلال سبز آب مقطر مغناطیس شده (MDW) و در شرایط بدون کاتالیزگر سنتز کنند. از مزایای این روش، بازدهی بالا، فرآورده‌های سنتز شده، هزینه کم، استفاده از حلال سبز و بی‌خطر برای انجام این روش گزارش شده است. در این روش سنتزی جهت مقایسه تفاوت واکنش بین آب مغناطیس شده و آب مقطر با استفاده از روش طیف‌گیری ماوراء بنفش-مرئی روند پیشرفت واکنش مورد بررسی قرار گرفته است [۳۸].

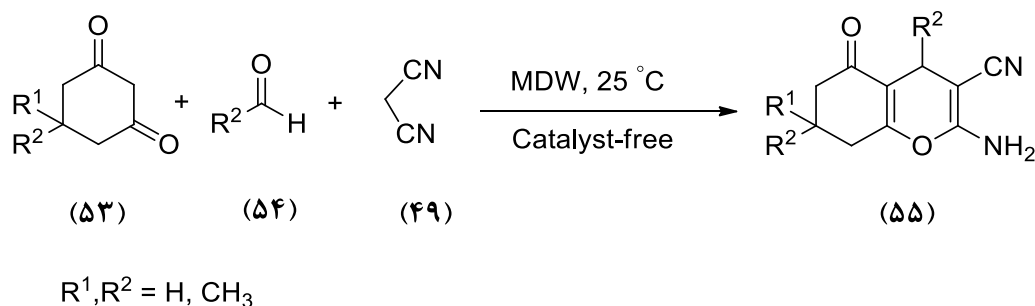


¹ Bakherad



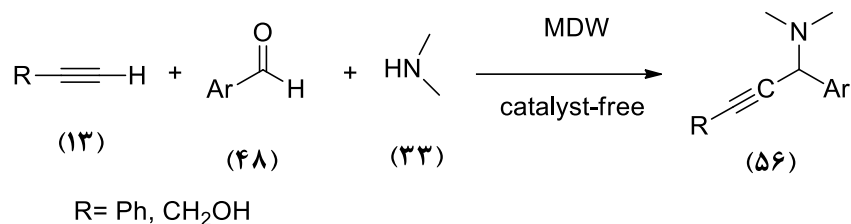
شکل ۱-۱۲: سنتز مشتقات مختلف پیرانوپیریمیدین‌ها (۵۰) و پیریدوپیریمیدین‌ها (۵۲) در حلال آب مغناطیس شده

در سال ۲۰۱۹، باخرد و همکاران توانستند مشتقات مختلفی از تتراهیدرو [b] بنزوپیران‌ها (۵۵) را در شرایط دمای محیط، طی انجام یک واکنش سه‌جزئی و تک‌ظرف و با استفاده از ترکیبات دیمیدون (۵۳)، آلدهیدهای مختلف (۵۴) و ترکیب مالونونیتрил (۴۹) بدون استفاده از کاتالیزگر و با استفاده از حلال سبز آب مقطر مغناطیس شده سنتز کنند. از جمله مزایای این روش نسبت به روش‌های قبل، استفاده از حلال سبز و سازگار با محیط زیست، زمان کوتاه واکنش، هزینه کم و مقرون به صرفه بودن یک فرآیند بدون کاتالیزگر و مواد افزودنی بوده است [۳۹].



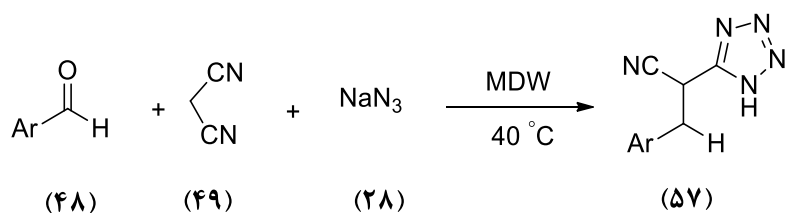
شکل ۱-۱۳: سنتز تتراهیدرو [b] بنزوپیران‌ها در شرایط ملایم و در حلال آب مغناطیس شده

در سال ۲۰۱۸ باخرد و همکاران توانستند با استفاده از یک روش جدید و سبز، سنتز مشتقات مختلف و پرکاربرد و مهم پروپارژیل‌آمین‌ها (۵۷) را از واکنش سه‌جزئی و تک ظرف، با استفاده از آلکین‌ها (۵۶)، آلدهیدها (۴۸) و آمین‌های مختلف (۳۳) در شرایط بدون استفاده از کاتالیزگر و با استفاده از حلال سبز آب مقطر مغناطیس شده سنتز کنند. از مزایای این روش، بازده بالای فرآورده‌های سنتز شده، انجام واکنش در شرایط ملایم، استفاده از حلال سبز، عدم تشکیل محصولات جانبی و استخراج ساده و راحت فرآورده‌ها گزارش شده است [۴۰].



شکل ۱-۱۴: سنتز پروپارژیل آمین‌ها در شرایط بدون کاتالیزگر در حلال آب مغناطیس شده

در سال ۲۰۱۷ باخرد و همکاران با استفاده از واکنش چندجزئی و بدون کاتالیزگر از آلدهیدها (۴۸)، مالونیتریل (۴۹) و سدیم آزید (۲۸)، در دمای پایین و در بازده بسیار عالی مشتقات H -تترازول تک استخلافی (۵۸) را سنتز کردند. که هزینه کم، زمان واکنش کوتاه و بازده عالی واکنش، سنتز سبز و بدون نیاز به حلال آلی از مزایای این واکنش است [۴۱].



شکل ۱-۱۵: سنتز مشتقات H -تترازول تک استخلافی در حلال آب مغناطیس شده در دمای پایین

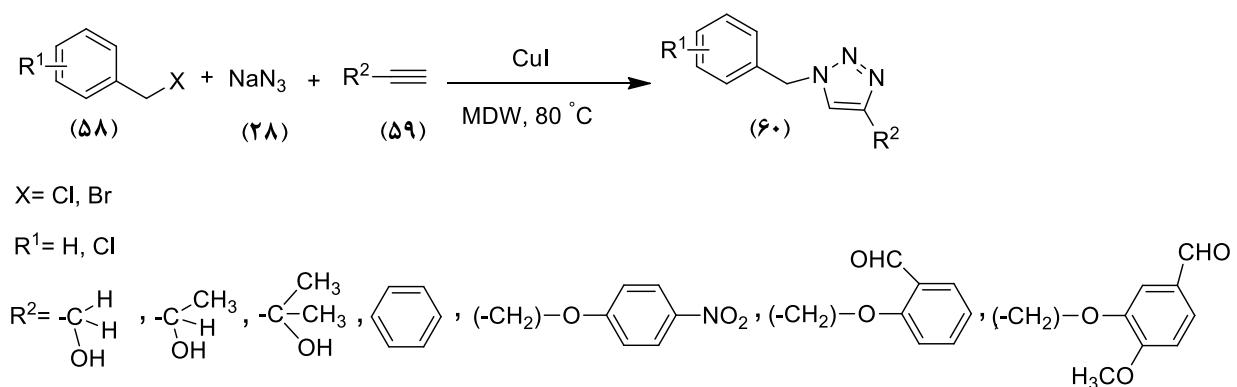
فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

۲- بحث و بررسی نتایج

۳،۲،۱-تری آزول ها دسته‌ی مهمی از هتروسیکل‌های نیتروژن دار هستند که به طور گسترده‌ای در بسیاری از مولکول‌های فعال بیولوژیکی و دارویی وجود دارند. ۳،۲،۱-تری آزول‌ها دارای فعالیت‌های آنتی‌بیوتیک، ضد ویروس، ضد تومور، ضد HIV بوده و همچنین این ترکیبات نقش اساسی در علم مواد، علم پلیمر و ترکیبات بیولوژیکی دارند. با توجه به اهمیت این ترکیبات طیف وسیعی از روش‌ها برای سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها توسعه یافته است. [۴۲].

با توجه به اهمیت روزافزون ۳،۲،۱-تری آزول‌ها، تصمیم گرفتیم که مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول‌ها را به وسیله‌ی شیمی کلیک با روشی ساده، با حداقل کاتالیزگر و با استفاده از حلال سبز (آب مقطر مغناطیس شده) را سنتز کنیم. در این پژوهش از واکنش مشتقات بنزیل کلراید (۵۹) با سدیم آزید (۲۸) و آلکین‌ها (۶۰) با کمترین مقدار از کاتالیزگر مس (I) یدید، مشتقات گوناگونی از تری آزول‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴،۱ با بهری بالا سنتز گردید. (شکل ۱-۲)



شکل ۱-۲: سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها با استفاده از کاتالیزگر مس (I)

۲-۱- مغناطیس کردن آب

دستگاه مغناطیس کننده‌ی آب شامل دو قطعه آهنربا با ابعاد ۵×۴×۱۰ سانتی متر است، که به صورت موازی و به فاصله‌ی ۱/۲ سانتی متر از هم قرار گرفته است. لوله‌ی آزمایش دارای آب مقطر در مرکز دو قطعه آهنربا (با قدرت ۰/۸ تسلا) قرار داده شده است و به مدت زمان ۱۵ دقیقه تحت میدان مغناطیس تولید شده، قرار گرفته

و با همزن مکانیکی که به صورت مجزا در کنار دستگاه تعبیه شده است به صورت مداوم هم زده می شود. (شکل

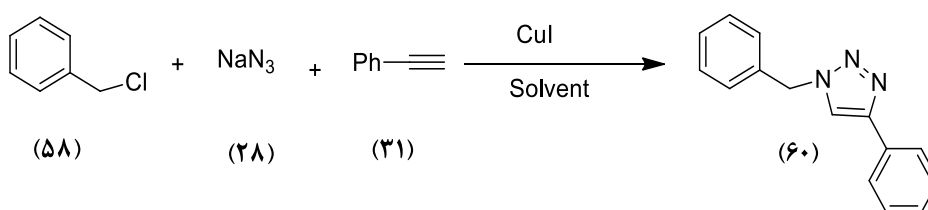
۲-۲)



شکل ۲-۲: دستگاه آب مغناطیس

۲-۲- بهینه نمودن شرایط واکنش

برای بهینه نمودن شرایط واکنش، از واکنش بنزیل کلرید (۵۹)، سدیم آزید (۲۸)، فنیل استیلن (۳۱) به عنوان واکنش مبنا استفاده شد و اثر حلال، مقدار کاتالیزگر، زمان و دما بر روی بهره واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج به دست آمده، بیشترین بهره واکنش مربوط به استفاده از (۱۰ ppm) مس (I) دید، به عنوان کاتالیزگر در شرایط حلال آب مقطر مغناطیس شده و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد می باشد. در مرحله بعد با استفاده از شرایط بهینه مشتقات بنزیل کلراید (۶۱) سنتز گردید.



شکل ۲-۳: واکنش مبنا برای بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز ۳،۲،۱-تری آزول ها

جدول ۱-۲: اثر حلال بر روی واکنش بنزیل کلرید با فنیل استیلن و سدیم آزید

ردیف	حلال	دما (°C)	بازدهی واکنش (%)
۱	اتانول	۸۰	۶۵
۲	متانول	۶۵	۶۱
۳	آب مقطر	۸۰	۷۰
۴	آب مقطر مغناطیس شده (MDW)	۸۰	۹۵
۵	DMF	۸۰	۲۴
۶	دی اکسان	۸۰	۲۹
۷	استونیتریل	۸۰	۴۰

شرایط واکنش: بنزیل کلراید (۱ mmol)، سدیم آزید (۱/۱ mmol)، فنیل استیلن (۱ mmol)، حلال (۴ ml)، کاتالیز گرمس

یدید (۵۰۰ ppm)

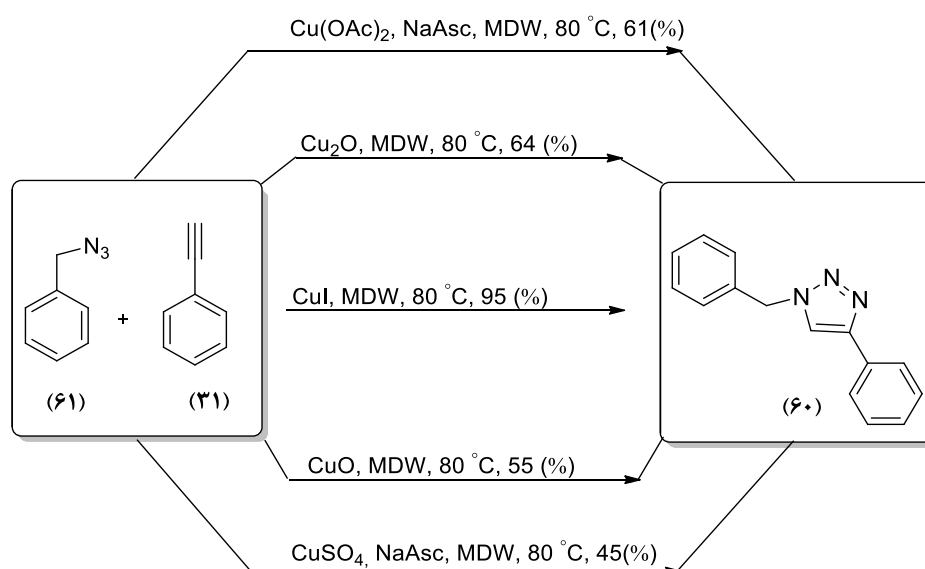
با توجه به جدول بالا شرایط بهینه برای سنتز (۱-بنزیل-۴-فنیل-۳،۲،۱-تری آزول) استفاده از حلال آب مقطر مغناطیس شده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و در زمان ۳ ساعت می باشد. همان طور که در فصل ۱ اشاره شد، مغناطیس شدن آب باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی آب شده و حلالیت مواد اولیه در آن افزایش یافته و بهره ی واکنش افزایش چشم گیری پیدا می کند و همچنین در بین حلال ها، حلال های قطبی پروتیک بهره های بهتری را نشان می دهند. سپس سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول ها با استفاده از کاتالیزگرهای مختلف انجام شده که نتایج آن در جدول (۲-۲) آورده شده است. در این جدول واکنش با کاتالیزگر مس (I) یدید در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آب مقطر مغناطیس شده بهره بالاتری نسبت به سایر کاتالیزگرها دارد.

جدول ۲-۲: اثر انواع کاتالیزگر بر روی واکنش بنزیل کلرید با فنیل استیلن و سدیم آزید

ردیف	نوع کاتالیزگر	دما (°C)	زمان واکنش (h)	بهره واکنش (%)
۱	Cu ₂ O	۸۰	۳	۶۴
۲	CuO	۸۰	۳	۵۵
۳	CuSO ₄ , (NaAsc)	۸۰	۳	۴۵
۴	Cu(OAc) ₂ , (NaAsc)	۸۰	۳	۶۱
۵	CuI	۸۰	۳	۹۵

شرایط واکنش: بنزیل کلراید (۱ mmol)، سدیم آزید (۱/۱ mmol)، فنیل استیلن (۱ mmol)، حلال (۴ ml)، کاتالیزگر

(۵۰۰ ppm)، سدیم آسکوربات (۱۰۰۰ ppm)



شکل ۲-۴: خلاصه‌ای از عملکرد کاتالیزورهای فلزی در سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

از آنجا که فلزات با سمیت سلولی در سیستم‌های بیولوژیکی مرتبط هستند، در علم شیمی به دنبال روشی هستیم که در آن مقدار کمتری از فلزات استفاده شود، تا کمترین خطر را برای محیط زیست داشته باشد. به

همین منظور جهت بررسی اثر مقدار کاتالیزگر مس(I) دید بر روی واکنش مقدارهای متفاوتی از کاتالیزگر مس(I) دید مورد آزمایش قرار گرفت. همانطور که در جدول ۲-۳ مشاهده می‌شود؛ مقدار بهینه مس(I) دید (۱۰ ppm) بود، که کمتر از این مقدار باعث کاهش بهره واکنش می‌گردد و همچنین اثر دما در واکنش مورد بررسی قرار گرفته که با کاهش دما تا ۵۰ درجه بازده واکنش کاهش پیدا کرده و از طرفی با افزایش دما تا ۹۰ درجه باعث افزایش بازده واکنش نگردید. بنابراین شرایط بهینه واکنش جهت سنتز مشتقات ۱، ۲، ۳-تری آزول‌های ۴، ۱ دو استخلافی استفاده از مس(I) دید (۱۰ ppm) و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

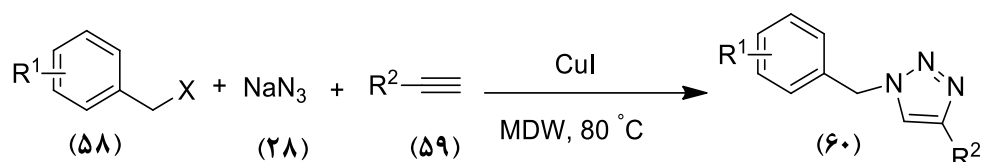
جدول ۲-۳: اثر تغییر مقدار کاتالیزگر بر روی واکنش

بازده (%)	زمان واکنش (h)	دما (°C)	مقدار کاتالیزگر (ppm)	ردیف
۹۵	۳	۸۰	۵۰۰ (۱۰ mol%)	۱
۹۵	۳	۸۰	۴۰۰ (۸ mol%)	۲
۹۵	۳	۸۰	۲۰۰ (۴ mol%)	۳
۹۴	۳	۸۰	۱۰۰ (۲ mol%)	۴
۹۴	۳	۸۰	۱۰ (۰/۲ mol%)	۵
۸۵	۳	۸۰	۱ (۰/۰۲ mol%)	۶
۷۵	۳	۵۰	۵۰۰ (۱۰ mol%)	۷
۹۵	۳	۹۰	۵۰۰ (۱۰ mol%)	۸

شرایط واکنش: بنزیل کلراید (۱ mmol)، سدیم‌آزید (۱/۱ mmol)، فنیل‌استیلن (۱ mmol)، حلال (۴ ml)

۳-۲- سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴و۱

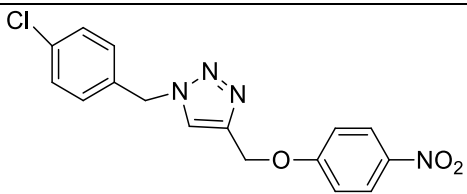
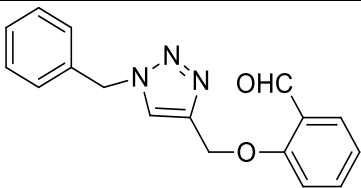
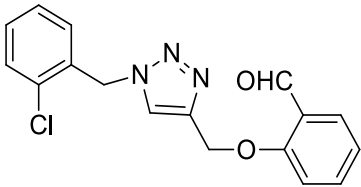
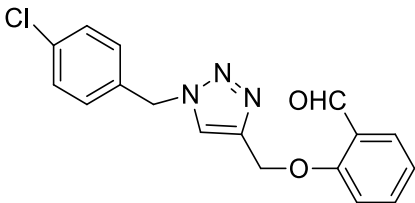
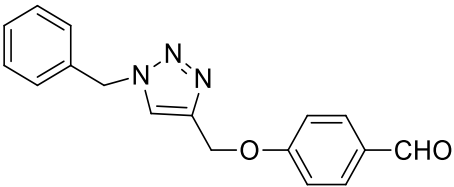
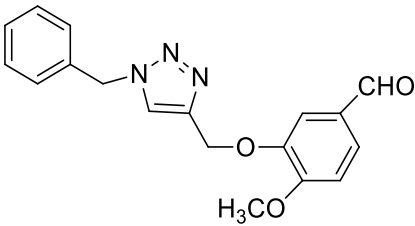
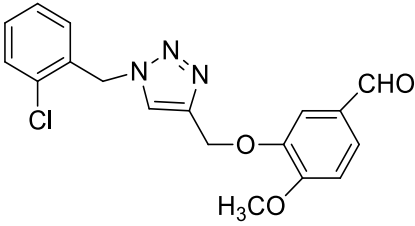
با استفاده از شرایط بهینه مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴و۱ سنتز گردید. نتایج در جدول (۲-۴) نشان داده است.

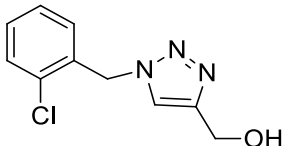
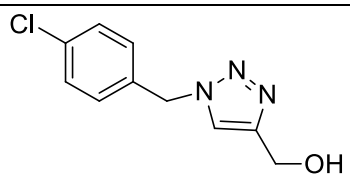
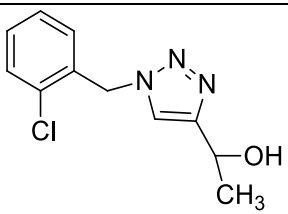
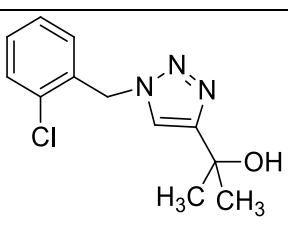
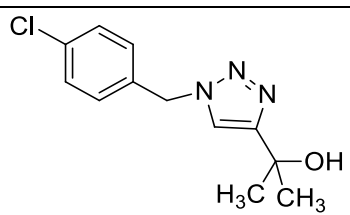


شکل ۲-۵: سنتز (۱-بنزیل-۴-فنیل-۳،۲،۱-تری آزول) با استفاده از کاتالیزگر مس(I) یدید

جدول ۲-۴: بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴و۱ در دمای ۸۰°C

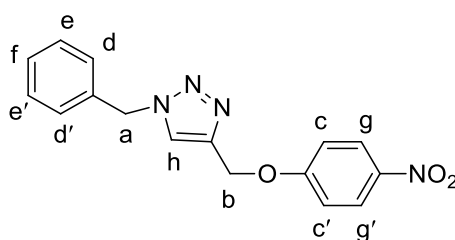
ترکیب	ساختار	زمان (h)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)	دمای ذوب مرجع (°C)
۶۰a		۳	۹۵	۱۲۵-۱۲۷	۱۲۸-۱۲۹ [۴۷]
۶۰b		۴	۸۱	۸۶-۸۸	۸۸-۸۹ [۴۸]
۶۰c		۳	۸۸	۱۳۰-۱۳۲	۱۳۲-۱۳۴ [۴۹]
۶۰d		۵	۹۰	۹۳-۹۵	۹۴-۹۶ [۴۹]

ترکیب	ساختار	زمان (h)	بهره واکنش (%)	دمای ذوب (°C)	دمای ذوب مرجع (°C)
۶۰f		۵	۹۰	۹۸-۱۰۰	جدید
۶۰g		۵	۹۴	۱۲۸-۱۳۰	۱۳۰-۱۳۲ [۴۹]
۶۰h		۳	۸۸	۱۰۰-۱۰۲	جدید
۶۰i		۳	۹۰	۱۱۸-۱۲۰	جدید
۶۰j		۵	۹۱	۸۵-۸۷	۸۵-۸۷ [۵۰]
۶۰k		۵	۷۰	۱۲۱-۱۲۳	جدید
۶۰l		۵	۷۹	۹۵-۹۷	جدید

ترکیب	ساختار	زمان (h)	بهره واکنش (%)	دمای ذوب (°C)	دمای ذوب مرجع (°C)
۶۰n		۵	۹۳	۱۰۹-۱۱۱	۱۱۰-۱۱۲ [۵۱]
۶۰o		۴	۷۶	۷۶-۷۸	۷۹-۸۰ [۵۱]
۶۰p		۴	۷۰	۵۸-۶۰	۵۹-۶۱ [۵۱]
۶۰q		۵	۹۱	۹۸-۱۰۰	۱۰۰-۱۰۲ [۵۱]
۶۰r		۵	۸۵	۹۵-۹۷	۹۷-۹۹ [۵۱]

۲-۴- شواهد طیفی مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری آزول های استخلاف شده در موقعیت ۱و۴ در آب مقطر مغناطیس شده

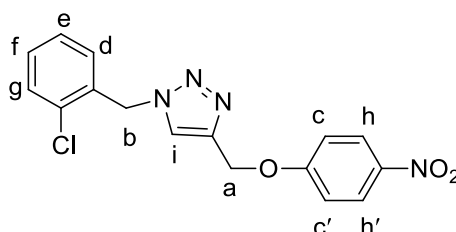
۲-۴-۱- ترکیب ۱-بنزیل-۴-((۴-نیترو فنوکسی) متیل)-H۱-۱،۲،۳-تری آزول (d ۰۶)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون های گروه CH_2 موقعیت a متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۳۳ ppm مشاهده می شود. پروتون های گروه CH_2 موقعیت b متصل به نیتروژن حلقه ی تری آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۶۴ ppm ظاهر شده است. در این ترکیب پروتون های حلقه ی آروماتیک در چهار دسته ظاهر می شود؛ پروتون های موقعیت c و c' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی -دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۰۵ Hz و ۲/۱ Hz در ۷/۲۷ ppm و پروتون های موقعیت d و d' و e و e' و f با سطح زیر پیک پنج پروتون به صورت چندتایی در محدوده ی ۷/۴۱ - ۷/۳۳ ppm و پروتون های موقعیت g و g' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی - دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۱۷ Hz و ۲/۱ Hz در ۸/۲۳ ppm مشاهده می شود. پروتون گروه CH حلقه ی تری آزول (موقعیت h) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۸/۳۶ ppm ظاهر می گردد.

۲-۴-۲- ترکیب (دوکلروبنزیل)-۴-(۴-نیتروفنوکسی)متیل-H۱-۳،۲،۱-تری آزول

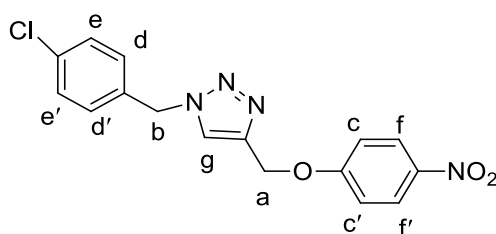
(۶۰e)



در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن CH_2 موقعیت a در ۵۱/۱ ppm، ۶۲/۳ ppm دیده می‌شوند. همچنین پیک‌های آروماتیک در ۱۱۵/۸، ۱۲۵/۹، ۱۲۶/۳، ۱۲۸/۲، ۱۳۰/۱، ۱۳۱/۰، ۱۳۳/۱، ۱۳۳/۶، ۱۴۱/۵، ۱۴۲/۳ و ۱۶۳/۷ ppm مشاهده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره ی ۴) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیر اشباع، در 3134 cm^{-1} ، جذب های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1595 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن مربوط به NO_2 به ترتیب در 1340 و 1502 cm^{-1} ظاهر شده اند و جذب های کششی مربوط به C-O در 1111 و 1255 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به C-Cl در 1057 cm^{-1} دیده می شود.

۲-۴-۳ ترکیب ۱- (۴-کلروبنزیل)-۴-((۴-نیترو فنوکسی)متیل)-۱،۲،۳-H-تری آزول (۶۰f)



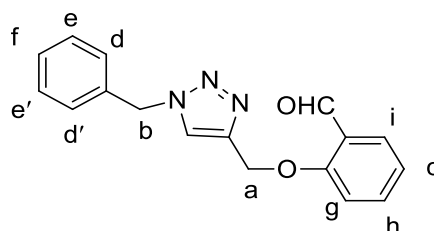
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۵) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون های گروه CH_2 موقعیت a متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5/33\text{ ppm}$ مشاهده می شود. پروتون های گروه CH_2 موقعیت b متصل به نیتروژن حلقه ی تری آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5/65\text{ ppm}$ ظاهر شده است. پروتون های حلقه ی آروماتیک در چهار دسته ظاهر می شود؛ پروتون های موقعیت c و c' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 9 Hz در $7/27\text{ ppm}$ و پروتون های موقعیت d و d' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $7/27\text{ ppm}$ در $8/4\text{ ppm}$ و پروتون های موقعیت e و e' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/4\text{ Hz}$ در $7/47\text{ ppm}$ و پروتون های موقعیت f و f' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $9/3\text{ Hz}$ در $8/23\text{ ppm}$ مشاهده می شود. همچنین پروتون گروه CH حلقه تری آزول (موقعیت g) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در $8/37\text{ ppm}$ ظاهر می گردد.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن CH_2 موقعیت a در ۵۲/۵ ppm و کربن CH_2 موقعیت b در ۶۲/۳ ppm ظاهر شده و همچنین پیک‌های آروماتیک در ۱۱۵/۸، ۱۲۵/۶، ۱۲۶/۳، ۱۲۹/۲، ۱۳۰/۴، ۱۳۳/۴، ۱۳۵/۳، ۱۴۱/۵، ۱۴۲/۵ و ۱۶۳/۷ ppm مشاهده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیراشباع، در 3153 cm^{-1} ، جذب کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1597 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن مربوط به NO_2 به ترتیب در 1338 و 1504 cm^{-1} ظاهر شده‌اند و جذب‌های کششی مربوط به C-O در 1109 و 1261 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به C-Cl در 1055 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۴-۴- ترکیب ۲-((۱-بنزیل-۱- H -۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-یل)متوکسی) بنزالدهید

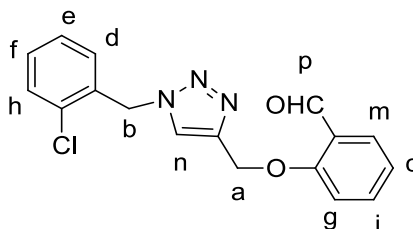
(۶۰g)



در طیف ^1H -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۸) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت a متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۳۷ ppm مشاهده و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۶۴ ppm دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک درشش دسته ظاهر شده است؛ پروتون موقعیت c با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن ۷/۳۵ Hz در ۷/۱۲ ppm و پروتون‌های موقعیت‌های d و d'، e و e'، f با سطح زیر پیک پنج پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm

۷/۴۰ - ۷/۳۱ و پروتون موقعیت g با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۴ Hz در ۷/۴۵ ppm و پروتون‌های موقعیت h و i با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm ۷/۷۳ - ۷/۶۶ مشاهده می‌شود. همچنین پروتون گروه CH حلقه‌ی تری‌آزول (موقعیت k) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۸/۴۰ ppm ظاهر گردیده است. در نهایت پروتون گروه CHO موقعیت n با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۱۰/۳۶ ppm مشاهده می‌شود.

۲-۴-۵- ترکیب ۲-((۱-کلروبنزیل)-(H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-یل)متوکسی)بنز-آلدهید (h، ۶۰)



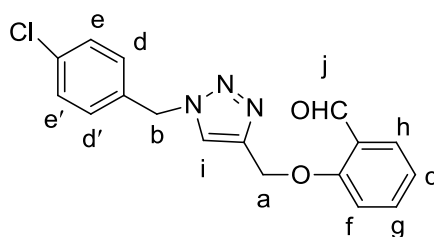
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت a متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۳۸ ppm مشاهده و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۷۴ ppm ظاهر می‌شود. برای پروتون‌های حلقه آروماتیک هشت دسته پیک ظاهر شده است؛ پروتون موقعیت c با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن ۷/۳۵ Hz در ۷/۱۲ و پروتون موقعیت d با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یک دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۲ Hz و ۲/۱ Hz در ۷/۲۱ ppm و پروتون‌های موقعیت e و f با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm ۷/۴۲ - ۷/۳۵ و پروتون موقعیت g با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ Hz در ۷/۴۵ ppm و پروتون موقعیت h با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یک دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۵ Hz و ۱/۵ Hz در ۷/۵۴ ppm و پروتون‌های موقعیت i و m با سطح زیر پیک

دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm ۷/۷۳ - ۷/۶۶ مشاهده می‌شوند. پروتون گروه CH حلقه تری‌آزول (موقعیت n) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ppm ۸/۳۷ ظاهر و همچنین پروتون گروه CHO موقعیت p با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ppm ۱۰/۳۵ مشاهده می‌شوند.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۰) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن CH_2 موقعیت a در ppm ۵۱/۱ و کربن CH_2 موقعیت b در ppm ۶۲/۶ مشاهده شده و پیک‌های آروماتیک در ۱۱۴/۸، ۱۲۱/۶، ۱۲۵/۰، ۱۲۵/۷، ۱۲۸/۱، ۱۲۸/۲، ۱۳۰/۱، ۱۳۳/۰، ۱۳۳/۷، ۱۳۶/۸، ۱۴۲/۹، ۱۶۰/۸ و ۱۸۹/۶ ppm مشاهده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۱) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیر اشباع، در 3153 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به پیوند C-H آلدهیدی، در ۲۸۷۱ و جذب کششی مربوط به C=O در 1680 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در ۱۵۴۰ و 1595 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به C-O در ۱۰۴۷ و 1248 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به C-Cl در 1047 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۴-۶ - ترکیب ۲-((۱-۴-کلروبنزیل)-(H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)بنز-آلدهید (۶۰i)

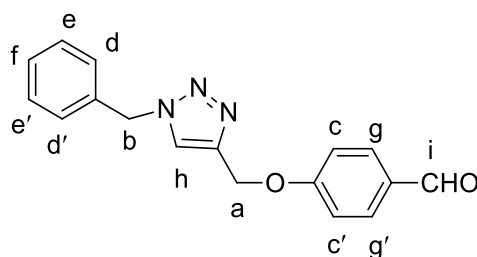


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۲) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت a متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۳۷ ppm مشاهده و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۶۵ ppm ظاهر شده است. برای پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک شش دسته پیک ظاهر شده است؛ پیک پروتون موقعیت c با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن ۷/۰۵ Hz در ۷/۰۵ ppm و پروتون‌های موقعیت d و d' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۳۷-۷/۱۲ ppm و پروتون‌های موقعیت (e,e',f) با سطح زیر پیک سه پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۳۴-۷/۴۴ ppm و پروتون موقعیت h و g هرکدام با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در موقعیت ۷/۴۴-۷/۷۳ ppm مشاهده می‌شوند. همچنین پروتون گروه CH حلقه‌ی تری‌آزول (موقعیت i) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۸/۴۰ ppm ظاهر و پروتون گروه CHO موقعیت z با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۱۰/۳۵ ppm مشاهده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۳) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیر اشباع، در 3105 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوند C-H آلدهیدی، در 2877 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به C=O در 1676 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1450 و 1595 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به C-O در 1157 و 1242 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به C-Cl در 1049 cm^{-1} دیده می‌شود.

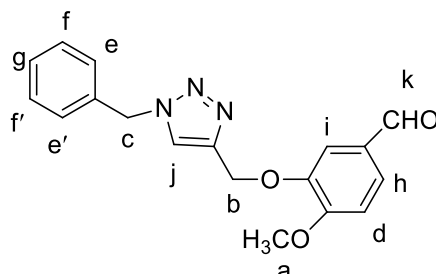
۲-۴-۷- ترکیب ۴-((۱-بنزیل-۱H-۱،۲،۳-تری آزول-۴-یل)متوکسی) بنزالدهید

(۶۰j)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۴) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت a متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5/30 \text{ ppm}$ مشاهده شده و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5/64 \text{ ppm}$ دیده می‌شود. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در پنج دسته ظاهر شده است؛ پروتون‌های موقعیت c و c' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7 \text{ Hz}$ در محدوده‌ی $7/25 \text{ ppm}$ و پروتون‌های موقعیت‌های d, d', e, e', f با سطح زیر پیک پنج پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی $7/41 - 7/33 \text{ ppm}$ و پروتون‌های موقعیت g و g' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7 \text{ Hz}$ در $7/89 \text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند. از طرفی پروتون گروه CH حلقه‌ی تری‌آزول (موقعیت h) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در $8/35 \text{ ppm}$ ظاهر و پروتون گروه CHO (موقعیت i) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در $9/89 \text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۸- ترکیب ۳-((۱-بنزیل-۱H-۱،۲،۳-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴-متوکسی بنزالدهید (۶۰k)



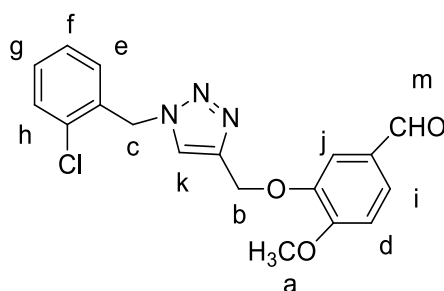
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۵) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_3 موقعیت a به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۳/۸۶ ppm و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۲ ppm مشاهده و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت c متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۶۴ ppm ظاهر می‌شوند. در این ترکیب پروتون‌های حلقه آروماتیک در پنج دسته ظاهر می‌شود؛ که پروتون موقعیت d با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ۷/۲۰ ppm، پروتون‌های موقعیت‌های e, e', f, f', g با سطح زیر پیک پنج پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۴۰-۷/۳۳ ppm و پروتون‌های موقعیت h, i با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی با در ۷/۶۱ ppm-۷/۵۷ مشاهده می‌شوند. همچنین پروتون گروه CH حلقه‌ی تری‌آزول (موقعیت j) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۸/۳۰ ppm و پروتون آلدهیدی موقعیت k با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ۹/۶۶ ppm ظاهر می‌گردند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۶) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن CH_2 موقعیت a در ۵۳/۳ ppm، کربن CH_2 موقعیت b در ۵۶/۳ ppm و کربن CH_2 موقعیت c در ۶۲/۱ ppm دیده می‌شوند. پیک‌های آروماتیک در ۱۱۲/۰، ۱۱۲/۱، ۱۲۵/۴، ۱۲۶/۱، ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۶،

۱۲۹/۲، ۱۳۰/۰، ۱۳۶/۴، ۱۴۳/۰، ۱۴۸/۲، ۱۵۴/۹ ppm و همچنین کربن گروه آلدهید در ۱۹۱/۷ ppm ظاهر شده‌اند.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۷) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیر اشباع، در 3086 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به پیوند C-H آلدهیدی، در ۲۸۳۷ و جذب کششی مربوط به C=O در 1687 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1435 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به C-O در ۱۱۳۰ و 1261 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۴-۹- ترکیب ۳-((۱-((۲-کلروبنزیل)-H۱، ۲، ۳-تری‌آزول-۴-ایل) متوکسی)-۴-متوکسی بنز آلدهید (۶۰۱)

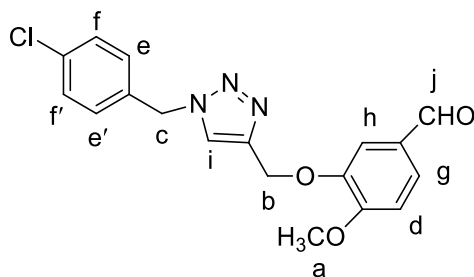


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۸) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_3 موقعیت a به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۳/۸۶ ppm و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۳ ppm مشاهده و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت c متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۷۴ ppm ظاهر می‌شوند. همچنین در این ترکیب پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در شش دسته ظاهر شده است؛ پروتون‌های موقعیت d و e با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۲۶ ppm-۷/۲۰ ppm، پروتون‌های موقعیت f و g با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۴۵ ppm-۷/۴۰ ppm.

۷/۳۶ و پروتون‌های موقعیت h و او z با سطح زیر پیک سه پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm ۷/۵۳-۷/۶۱ مشاهده می‌شوند. در نهایت پروتون گروه CH حلقه تری‌آزول (موقعیت k) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ppm ۸/۲۶ و پروتون گروه CHO موقعیت m با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در ppm ۹/۸۶ مشاهده می‌شوند.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۹) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن CH_2 موقعیت a در ppm ۵۱/۰، کربن CH_2 موقعیت b در ppm ۵۶/۳ و کربن CH_2 موقعیت c در ppm ۶۲/۰ دیده می‌شوند. پیک‌های آروماتیک در ۱۱۲/۱، ۱۱۲/۲، ۱۲۵/۸، ۱۲۶/۶، ۱۲۸/۲، ۱۳۰/۰، ۱۳۰/۱، ۱۳۰/۷، ۱۳۱/۰، ۱۳۳/۱، ۱۳۳/۷، ۱۴۲/۷، ۱۴۸/۱، ۱۵۴/۹ و ppm ۱۹۱/۸ مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۱۰- ترکیب ۳-((۱-۴-کلروبنزیل)-H۱-۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل) متوکسی)-
۴-متوکسی بنزآلدهید (۶۰m)



در طیف ^1H -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۰) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_3 موقعیت a به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ppm ۳/۸۶ و پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت b متصل به اکسیژن به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ppm ۵/۲۲ مشاهده و همچنین پروتون‌های گروه CH_2 موقعیت c متصل به نیتروژن حلقه‌ی تری‌آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ppm ۵/۶۴ ظاهر می‌شوند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در پنج دسته ظاهر می‌شود؛ که پروتون‌های

موقعیت d با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7 \text{ Hz}$ در $7/20 \text{ ppm}$ و پروتون‌های موقعیت e و e' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7 \text{ Hz}$ در $7/37 \text{ ppm}$ و پروتون‌های موقعیت f و f' با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7 \text{ Hz}$ در $7/46 \text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند. همچنین پروتون‌های موقعیت g و h با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یک چندتایی در محدوده $7/61 - 7/58 \text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند. در نهایت پروتون گروه CH حلقه تری‌آزول (موقعیت i) با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در $8/31 \text{ ppm}$ ظاهر و پروتون گروه CHO موقعیت j با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در $9/96 \text{ ppm}$ مشاهده می‌شود.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۱) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن CH_2 موقعیت a در $52/5 \text{ ppm}$ ، کربن CH_2 موقعیت b در $56/3 \text{ ppm}$ و کربن CH_2 موقعیت c در $62/1 \text{ ppm}$ دیده می‌شوند. همچنین پیک‌های آروماتیک در $112/0$ ، $112/1$ ، $125/4$ ، $126/8$ ، $129/2$ ، $130/0$ ، $130/4$ ، $133/3$ ، $135/4$ ، $143/1$ ، $148/2$ ، $154/9 \text{ ppm}$ و همچنین کربن کربونیل گروه آلدهیدی در $191/8 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۲) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیر اشباع، در 3138 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به پیوند C-H آلدهیدی، در 2835 و 2958 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به C=O در 1685 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1435 و 1591 cm^{-1} ، جذب‌های کششی مربوط به C-O در 1132 و 1265 cm^{-1} ، و جذب کششی مربوط به C-Cl در 1011 cm^{-1} دیده می‌شود.

۲-۵- نتیجه‌گیری

۳،۲،۱- هتروسیکل‌های نیتروژن دار به دلیل داشتن خواص بیولوژیکی زیاد گروه مهمی از هتروسیکل‌ها می‌باشند. تری‌آزول‌ها دسته مهمی از هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار هستند که به طور گسترده در بسیاری از مولکول‌های فعال بیولوژیکی و دارویی وجود دارند. چندین روش برای تهیه ۳،۲،۱- تری‌آزول‌ها و مشتقات آن گسترش یافته است، دراین بین حلقه‌افزایی بین آزید و آلکین تحت کاتالیزگر مس(I) از مهم‌ترین روش‌های سنتز ۳،۲،۱- تری‌آزول‌ها است. در این پژوهش مشتقات مختلفی از ۳،۲،۱- تری‌آزول‌ها از واکنش آلکیل هالید با آلکین انتهایی در حضور سدیم‌آزید با استفاده از مقدار حداقلی کاتالیزگر مس(I) دیده و حلال آب مقطر مغناطیس شده سنتز شد، که از ویژگی‌های این واکنش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) هزینه کم واکنش

(۲) بهره بالای واکنش

(۳) تک ظرفی بودن واکنش

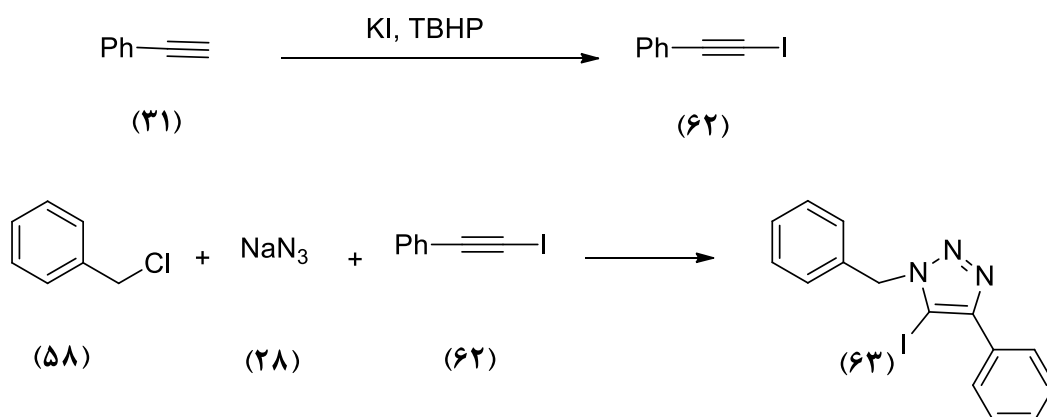
(۴) استفاده از حلال آب مقطر مغناطیس شده به عنوان حلال سبز و سازگار با محیط زیست

(۵) جداسازی آسان کاتالیزگر

۲-۶- آینده گری

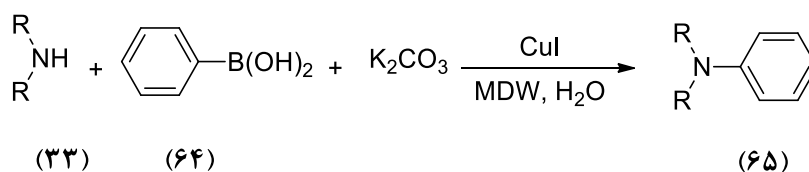
با توجه به کارایی خوب آب مغناطیس شده در سنتز مشتقات مختلف ۳،۲،۱-تری آزول ها می توان از آب مغناطیس شده به عنوان یک حلال سبز و مقرون به صرفه و کارآمد برای سنتز ترکیبات آلی دیگر استفاده کرد.

۱- سنتز (۱-بنزیل-۵-یدو-فنیل - $H1$ - ۳،۲،۱-تری آزول) در آب مغناطیس شده و با استفاده از کاتالیزگر CuI



شکل ۲-۶: سنتز (۱-بنزیل-۵-یدو-فنیل - $H1$ - ۳،۲،۱-تری آزول) در آب مغناطیس شده

۲- سنتز مشتقات آریل آمین ها در آب مغناطیس شده و فنیل بورنیک اسید



شکل ۲-۷: سنتز مشتقات آریل آمین ها در آب مغناطیس شده و فنیل بورنیک اسید

فصل سوم

بخش تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌های رزونانس مغناطیس هسته‌ای ^1H -NMR با میدان ۳۰۰ MHz و ^{13}C -NMR با میدان ۷۵ MHz به‌وسیله بخش آنالیز دستگاهی پژوهشکده بوعلی سینا مشهد انجام شده است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته به‌صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، دوتایی-دوتایی (dd) و چندتایی (m) مشخص شده‌اند. از (TMS) نیز به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. نقطه ذوب ترکیبات با استفاده Bamstead/Electrothermal اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت سیگما^۱ و مرک^۲ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل کنترل شد و ترکیبات به وسیله‌ی تابش‌دهی با نور فرابنفش (UV) با طول‌موج ۲۵۴ nm مشاهده شدند. فرآورده‌های واکنش به‌وسیله روش‌های صاف کردن، متبلور کردن، شستشو با حلال جداسازی و خالص‌سازی شد.

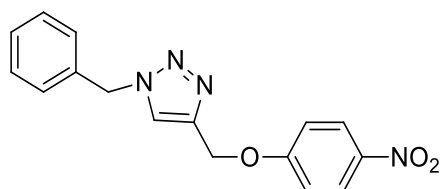
۳-۳- سنتز آلدهیدهای پروپارژیل دار

مشتق هیدروکسی بنزآلدهید (۱ mmol) در (۴ ml) استونیتریل حل شد. سپس پروپارژیل برمید (mmol) ۱/۲ و پتاسیم کربنات (۲ mmol) اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت رفلاکس گردید. پایان واکنش به‌وسیله (TLC) بررسی شد، پس از پایان واکنش حلال تبخیر و رسوب به دست آمده با آب شستشو داده و برای خالص‌سازی بیشتر در حلال اتانول متبلور گردید.

۳-۴- تهیه مشتقات ۱،۲،۳-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴و

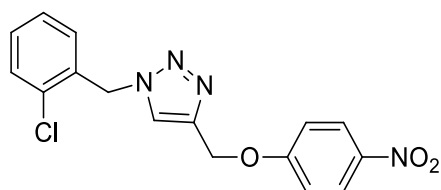
مخلوطی از مشتقات بنزیل کلراید (۱ mmol)، آلکین انتهایی (۱ mmol)، سدیم‌آزید (۱/۱ mmol) و کاتالیزگر مس(I) (۱۰ pmm) در (۴ ml) حلال آب مقطر مغناطیس شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هم‌زده شد. پس از کامل شدن واکنش (پایان واکنش با TLC مشخص گردید). رسوب به دست آمده صاف و با آب شستشو داده شد. در انتها رسوب در اتانول متبلور گردید. نقطه ذوب، بهره واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده‌ی جدید به صورت زیر است:

d ۶۰- ترکیب ۱-بنزیل-۴-((۴-نیترو فونوکسی) متیل)-۱،۲،۳-تری آزول



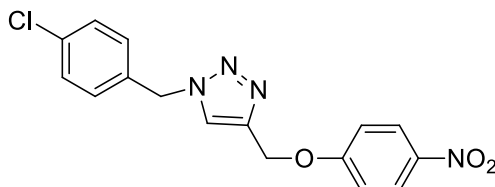
Yellow solid (90%): mp, (93-95 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.33 (s, 2H, CH₂), 5.64 (s, 2H, CH₂), 7.27 (dd, *J*= 7.05 Hz, 2.1Hz, 2H, ArH), 7.33-7.41(m, 5H, ArH), 8.23 (dd *J*=7.17 Hz, 2H, ArH), 8.36 (s, 1H, CH of triazole) ppm.

e ۶۰- ترکیب (دوکلرو بنزیل)-۴-((۴-نیترو فونوکسی) متیل)-۱،۲،۳-تری آزول



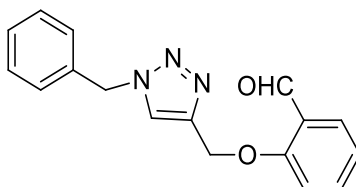
Yellow solid (85%): mp, (100-102 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.34 (s, 2H, CH₂), 5.75 (s, 2H, CH₂), 7.25-7.30 (m, 3H, ArH), 7.36-7.45 (m, 2H, ArH), 7.54 (dd, *J*= 7.5 Hz, 1.8 Hz, 1H, ArH), 8.23 (dd, *J*= 9.3 Hz, 2H, ArH), 8.34 (s, 1H, CH of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 51.1, 62.3, 115.8, 125.9, 126.3, 128.2, 130.1, 131.0, 133.1, 133.6, 141.5, 142.3, 163.7 ppm; IR (KBr): 3134, 1595, 1502, 1255, 1340, 1111 cm⁻¹.

۶۰f - ترکیب ۱-(۴-کلروبنزیل)-(۴-نیتروفنوکسی)متیل-۳،۲،۱-H-تری آزول



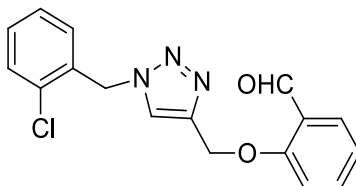
Yellow solid (90%): mp, (98-105 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.33 (s, 2H, CH₂), 5.64 (s, 2H, CH₂), 7.27 (d, *J* = 9 Hz, 2H, ArH), 7.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 8.23 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, ArH), 8.37 (s, 1H, CH triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 52.55, 62.35, 115.81, 125.61, 126.34, 129.27, 130.45, 133.41, 135.39, 141.53, 142.56, 163.73 ppm; IR (KBr): 3153, 1597, 1504, 1338, 1261, 1109 cm⁻¹.

۶۰g - ترکیب ۲-(۱-بنزیل-۳،۲،۱-H-تری آزول-۴-ایل)متوکسی بنز آلدهید



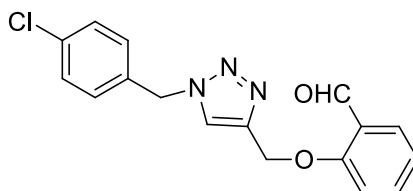
White solid (94%): mp, (128-130 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.37 (s, 2H, CH₂), 5.64 (s, 2H, CH₂), 7.12 (t, *J* = 7.35 Hz, 1H, ArH), 7.31-7.43 (m, 5H, ArH), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.66-7.73 (m, 2H, ArH), 8.40 (s, 1H, CH of triazole), 10.36 (s, 1H, CHO) ppm.

۶۰h - ترکیب ۲-(۱-(۴-کلروبنزیل)-۳،۲،۱-H-تری آزول-۴-ایل)متوکسی بنز آلدهید



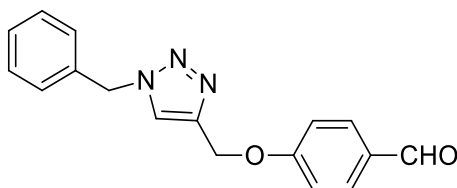
White solid (88%): mp, (100-102 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.38 (s, 2H, CH₂), 5.74 (s, 2H, CH₂), 7.12 (t, *J* = 7.35 Hz, 1H, ArH), 7.21 (dd, *J* = 7.2, 2.1 Hz, 1H, ArH), 7.35-7.42 (m, 2H, ArH), 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.54 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, ArH), 7.66-7.73 (m, 2H, ArH), 8.37 (s, 1H, CH of triazole), 10.35 (s, 1H, CHO) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 51.1, 62.6, 114.8, 121.6, 125.73, 128.1, 130.1, 133.0, 133.7, 136.8, 142.9, 160.8, 189.6 ppm; IR (KBr): 3153, 2925, 2871, 1680, 1595, 1450, 1248, 1047 cm⁻¹.

۶۰i - ترکیب ۲-((۱-کلروبنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی) بنز-آلدهید



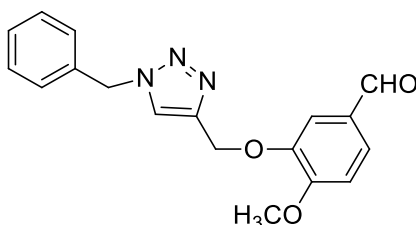
White solid (90%): mp, (118-120 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.37 (s, 2H, CH₂), 5.65 (s, 2H, CH₂), 7.12 (t, *J* = 7.05 Hz, 1H, ArH), 7.34-7.37 (m, 2H, CH₂), 7.44-7.47 (m, 3H, ArH), 7.66-7.73 (m, 2H, ArH), 8.40 (s, 1H, CH of triazole), 10.35 (s, 1H, CHO) ppm; IR (KBr): 3105, 2877, 1676, 1595, 1450, 1242, 1157, 1049 cm⁻¹.

۶۰j - ترکیب ۴-((۱-بنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی) بنز آلدهید



White solid (91%): mp, (85-87 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5.30 (s, 2H, CH₂), 5.64 (s, 2H, CH₂), 7.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.33-7.41 (m, 5H, ArH), 7.89 (d, *J* = 8.7, 2H, ArH), 8.35 (s, 1H, CH of triazole), 9.89 (s, 1H, CHO) ppm.

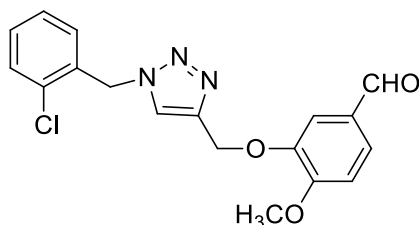
۶۰k - ترکیب ۳-((۱-بنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی) -۴-متوکسی بنز آلدهید



Brown solid (70%): mp, (121-123 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.86 (s, 3H, CH₃), 5.22 (s, 2H, CH₂), 5.64 (s, 2H, CH₂), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, ArH), 7.33-7.40 (m, 5H, ArH), 7.57-7.61 (m, 2H, ArH), 8.30 (s, 1H, CH of triazole), 9.66 (s, 1H, CHO) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 53.3, 56.3, 62.1, 112.0, 125.4, 126.6, 128.4, 129.2, 130.0, 136.4, 143.0, 148.2, 154.9, 191.7 ppm; IR (KBr): 3086, 2927, 2837, 1687, 1595, 1435, 1261, 1130 cm⁻¹.

۶۰l - ترکیب ۳-((۱-((۲-کلروبنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی)-۴-

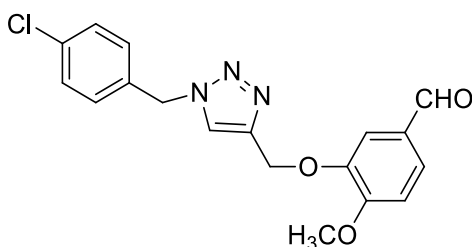
متوکسی بنزآلدهید



Brown solid (79%): mp, (95-97 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.86 (s, 3H, CH₃), 5.23 (s, 2H, CH₂), 5.74 (s, 2H, CH₂), 7.20-7.26 (m, 2H, ArH), 7.36-7.45 (m, 2H, ArH), 7.53-7.61 (m, 3H, ArH), 8.26 (s, 1H, CH of triazole), 9.86 (s, 1H, CHO) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 51.0, 56.3, 62.0, 112.1, 112.2, 125.8, 126.8, 128.2, 130.0, 130.1, 131.0, 133.1, 133.7, 142.9, 148.1, 154.9, 191.8 ppm.

۶۰m - ترکیب ۳-((۱-((۴-کلروبنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی)-۴-

متوکسی بنزآلدهید



Brown solid (75%): mp, (84-86 °C); ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.86 (s, 3H, CH₃), 5.22 (s, 2H, CH₂), 5.64 (s, 2H, CH₂), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, ArH), 7.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, CH₂), 7.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, CH₂), 7.58-7.61 (m, 2H, ArH), 8.31 (s, 1H, CH of triazole), 9.96 (s, 1H, CHO) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 52.5, 56.3, 62.1, 112.0, 112.1, 125.4, 126.6, 129.2, 130.0, 130.4, 133.3, 135.4, 143.1, 148.2, 154.9, 191.7 ppm; IR (KBr): 3138, 2958, 2835, 1685, 1591, 1435, 1265, 1132, 1011 cm⁻¹.

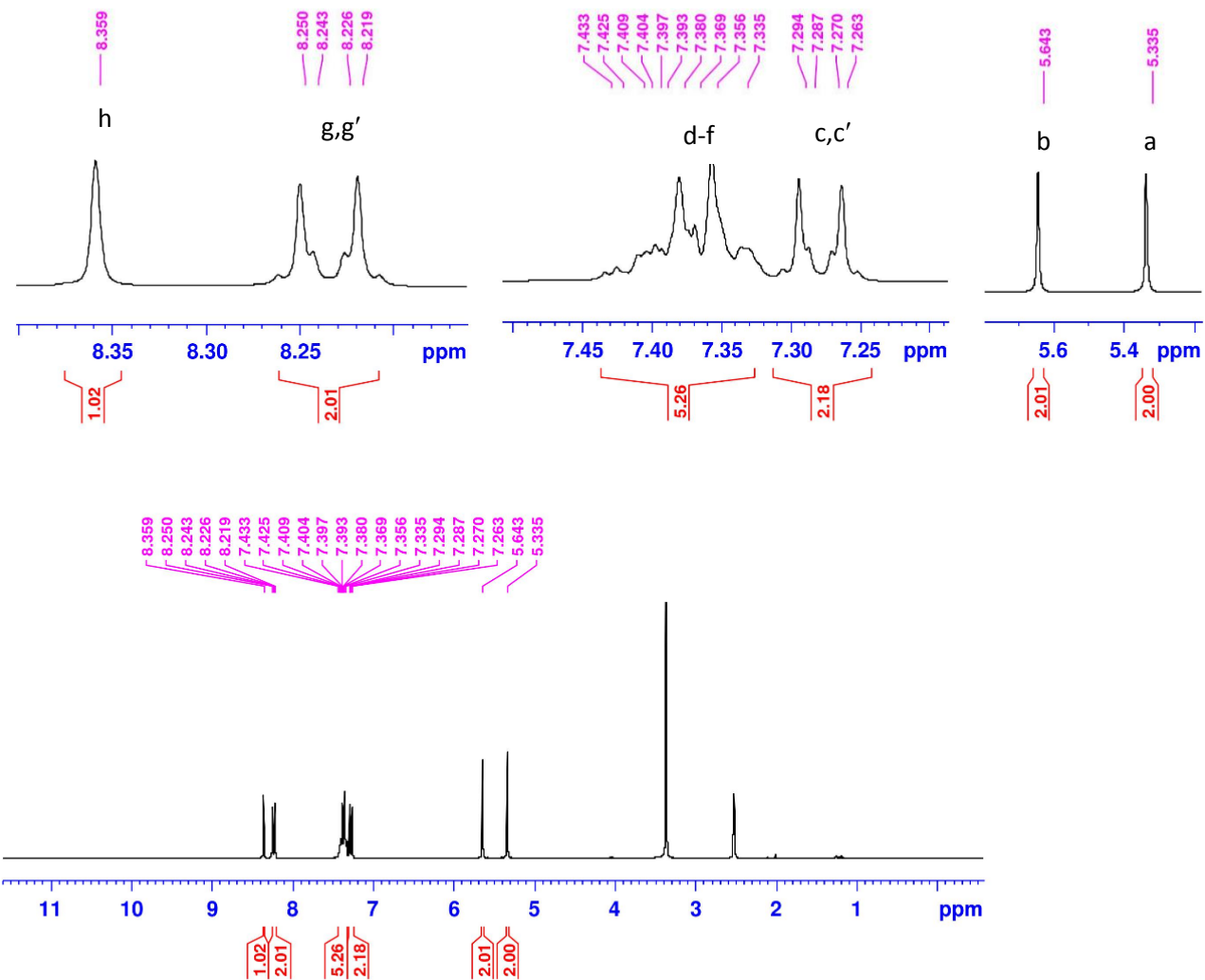
مراجع

1. Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Angew Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900-4908.
2. Dabiri, M.; Salehi, P.; Otokesh, S.; Baghbanzadeh, M.; Kozehgary, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6123-6126.
3. Kolb, H. C.; Finn, M.G.; Sharpless, B. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
4. Liang, L.; Astruc, D. *Coord. chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
5. Moses, J. E.; Moorhouse, A.D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249-1262
6. Totobenazara, J.; Burke, A. J. *Tetrahedron lett.* **2015**, *56*, 2853-2859.
7. Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
8. Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
9. Appukkuttan, P.; Dehaen, W.; Fokin, V. V.; van der Eycken, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223-4225.
10. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
11. Kacprzak, K.; Skiera, I.; Piasecka, M.; Paryzek, Z. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5689-5743.
12. Spitere, C.; Moses, J. E. *Angew Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 31-33.
13. Dheer, D.; Singh, V.; Shankar, R. *Bioorg Chem.* **2017**, *71*, 30-54.
14. Lv, J. S.; Peng, M. S.; Kishore, B.; Zhou, C. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 308-313.
15. Borgati, T. F.; Alves, R. B.; Teixeira, R.R.; Rossimiriam, P. F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 953-961.
16. Desai, P. S.; Indorwala, N. S. *J. Curr. Microbiol. App. Sci.* **2015**, *4*, 928-938.
17. McNeill, K. S.; Cancilla, D. A.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, *82*, 265-269.
18. Arseneault, M.; Wafer, C.; Morin, J. F. *Molecules*. **2015**, *20*, 9263-9294.
19. Srividhya, D.; Manjunathan, S.; Thirumaran, S.; Saravanan, C.; Senthil, S. *J. Mol. Struc.* **2009**, *927*, 7-13.
20. Miladinova, P. M.; Konstantinova, T. N. *J. Chem. Tech. Metall.* **2015**, *50*, 229-239.
21. Rajalekshmi, K. M.; Jaleel, C. A.; Azooz, M. M. *Adv. Bio. Res.* **2009**, *3*, 117-122.
22. Abdel-Wahab, B. F.; Mohamed, H. A.; Awad, G. E. A. *Eur. Chem. Bull.* **2015**, *4*, 106-109.

23. Giffin, M. J.; Heaslet, H.; Brik, A.; Chuan Lin, Y.; Cauvi, G.; Wong, C. H.; McRee, D. E.; Elder, J. H.; Stout, C. D; Torbett, B. E. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6263–6270.
24. Kategaonkar, A. H.; Shinde, P. V.; Shingare, M. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3142
Arseneault, M.; Wafer, C.; Morin, J. F. *Molecules*.**2015**, *20*, 9263-9294.
25. Srividhya, D.; Manjunathan, S.; Thirumaran, S.; Saravanan, C.; Senthil, S. *J. Mol. Struc.* **2009**, *927*, 7–13.
26. Quan, Z. J.; Xu, Q.; Zhang, Z.; Da, Y. X.; Wang, X. C. *Tetrahedron lett.* **2013**, *69*, 881-887.
27. Wang, K.; Xing, S.; Fang, Z.; Liao, P. *Green Chem.*, **2011**, *13*, 562–565.
28. Yan, Z.; Zhao, Y. B.; Fan, M. J.; Liu, W. M.; Liang, Y. M. *Tetrahedron Lett*, **2005**, *61*, 9331-9337.
29. Vantikommu, J.; Palle, S. *Eur. J. Med.Chem.* **2010**, *45*, 5044-5050.
30. Alam, M.; Almalki, A. S.; Neamatallah, T.; Ali, N. M.; Malebari, A. M. *Pharmaceuticals*. **2020**, *13*, 390-405.
31. Zhang, X.; Rakesh, K. P.; Qin, H.L. *Chem. Commun.* **2019**,*55*, 2845-2848.
32. Sheldon, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437–1451.
33. Simon, M. O.; Li, C. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1415–1427.
34. Esmaeilnezhad, E.; Choi, H. J.; Schaffie, M.; Gholizadeh, M.; Ranjbar, M. *J. Clen. Prod.* **2017**, *161*, 908-921.
35. Pang, X. F.; Deng, B.; Tang, B. *Modern Physics Letters B.* **2012**, *26*, 1250069-1250082.
36. Abdel-Magida, T.; Hamdanb, R. M.; Abdelgader, A. A. *Procedia Engineering.* **2017**, *193*, 494 – 500.
37. Bakherad, M.; Bagherian, G.; Rezaeifard, A.; Mosayebi, F.; Shokoohi, B.; Keivanloo, A. *J. Iran. Chem. Soc.* **2020**, *18*, 839-852.
38. Bakherad, M.; Moosavi, F.; Doosti, R.; Keivanloo, A.; Gholizadeh, M. *New J. Chem.* **2019**, *45*, 2981-2997.
39. Bakherad, M.; Moosavi, F.; Doosti, R.; Keivanloo, A.; Gholizadeh, M. *New J. chem.* **2018**, *42*, 4559-4566.
40. Bakherad, M.; Doosti, R.; Keivanloo, A.; Gholizadeh, M.; Jadidi, K. *J. Iran. Chem. Soc.* **2017**, *14*, 2591-2597.

41. Wang, X.; Xin, Y.; Li, Y.; Xia, W. J.; Zhou, B; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 3576–3586.
42. Anil Kumar, B. S. P.; Reddy, K. H. V.; Madhav, B.; Ramesh, K.; Nageswar, Y. V. D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4595-4599.
43. Otvos, S. B.; Hatoss, G.; Georgiades, A.; Kovacs, S.; Mandity, I. M.; Novak, Z.; Fulop, F. *RSC Adv.* **2014**, 4, 46666–46674.
44. Sasikala, R.; Rani, S. K.; Easwaramoorthy, D.; Karthikeyan, K. *RSC Adv.* **2015**, 5, 56507-56517.
45. Lal, K.; Yadav, P. Kumar, A. *Med Chem Res.* **2016**, 25, 644–652.
46. Bakherad, M.; Doosti, R.; Qasemifar, Z. *J. Appl. Chem. Res.* **2020**, 14, 8-20.

پیوست‌ها

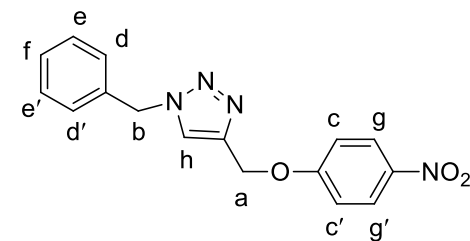


Current Data Parameters
NAME Farvardin
EXPNO 435
PROCNO 1

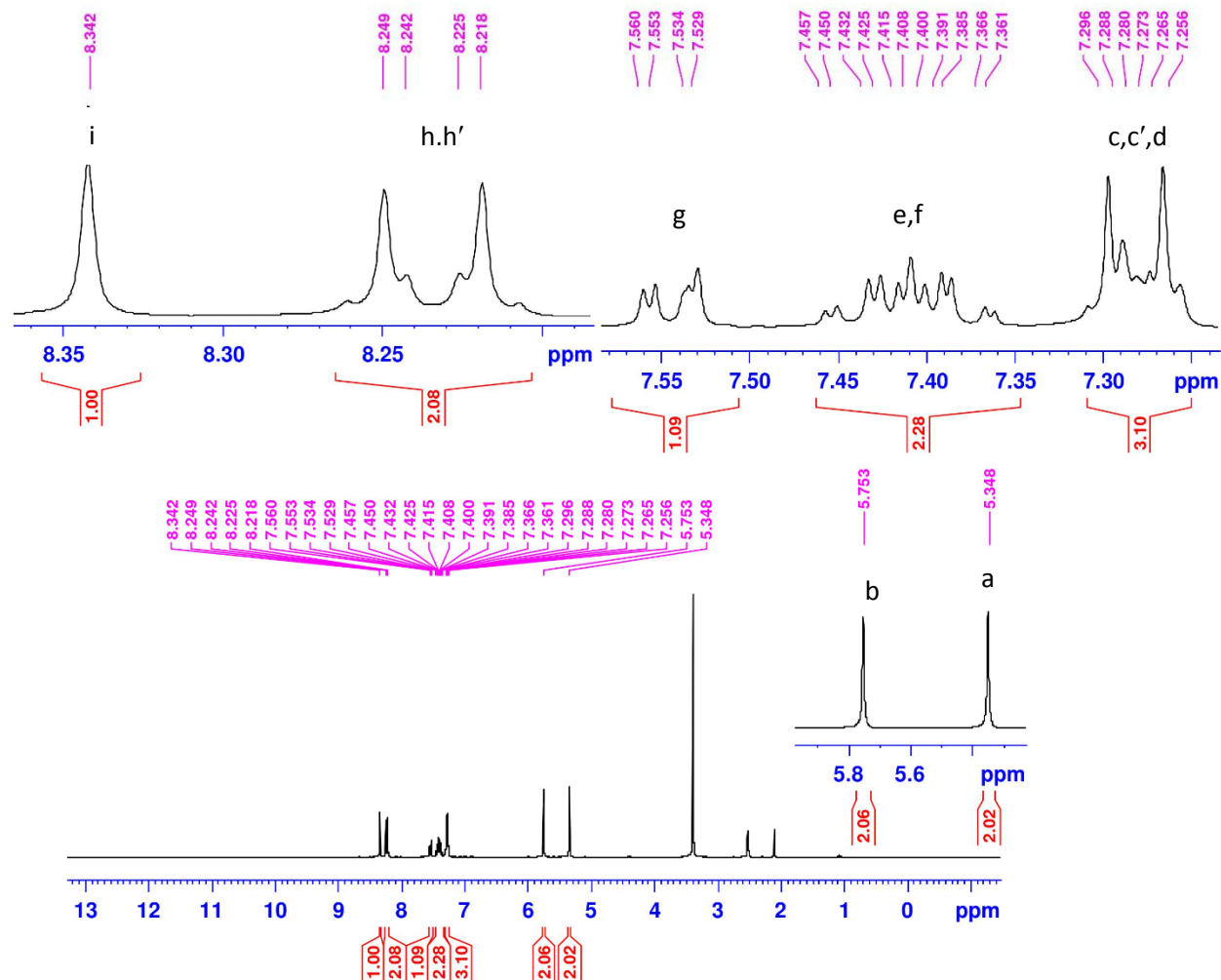
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210407
Time 12.17
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 24
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 181.26
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 297.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SF01 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

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



طیف شماره ی ۱: ۱- بنزیل ۴-((۴-نیترو فنوکسی) متیل)-۳،۲،۱-H-تری آزول



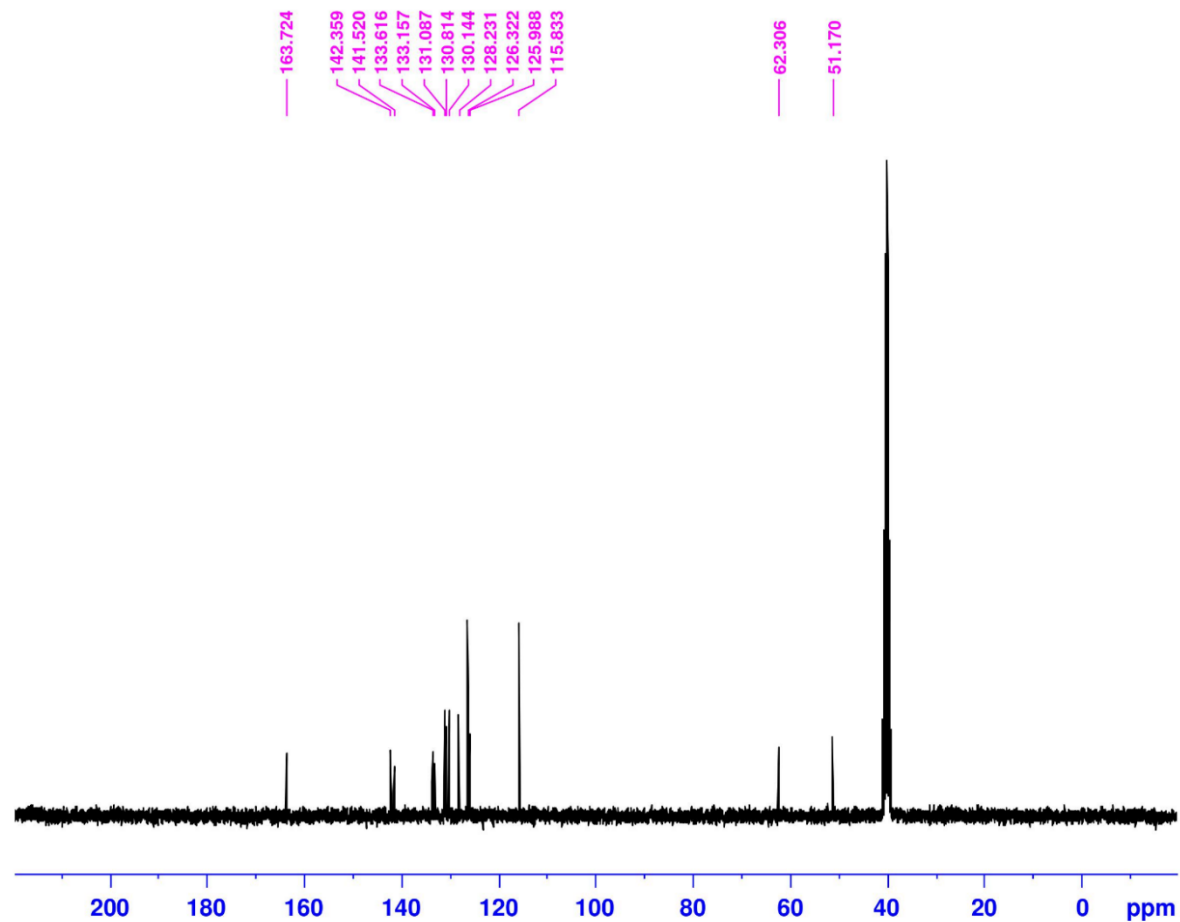
Current Data Parameters
NAME Day
EXPNO 446
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210105
Time 1.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 158.22
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

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

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

طیف شماره‌ی ۲: (دوکلو بنزیل)-۴-((۴-نیترو فنوکسی) متیل)-۳،۲،۱-H-تری آزول



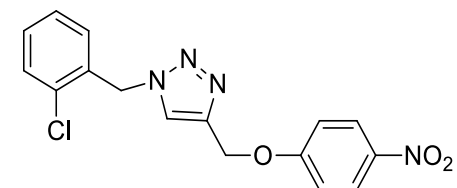
Current Data Parameters
NAME Day
EXPNO 447
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210105
Time 1.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 128
DS
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
CW 27.600 usec
DK 6.50 usec
TE 296.2 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
ZDC 5

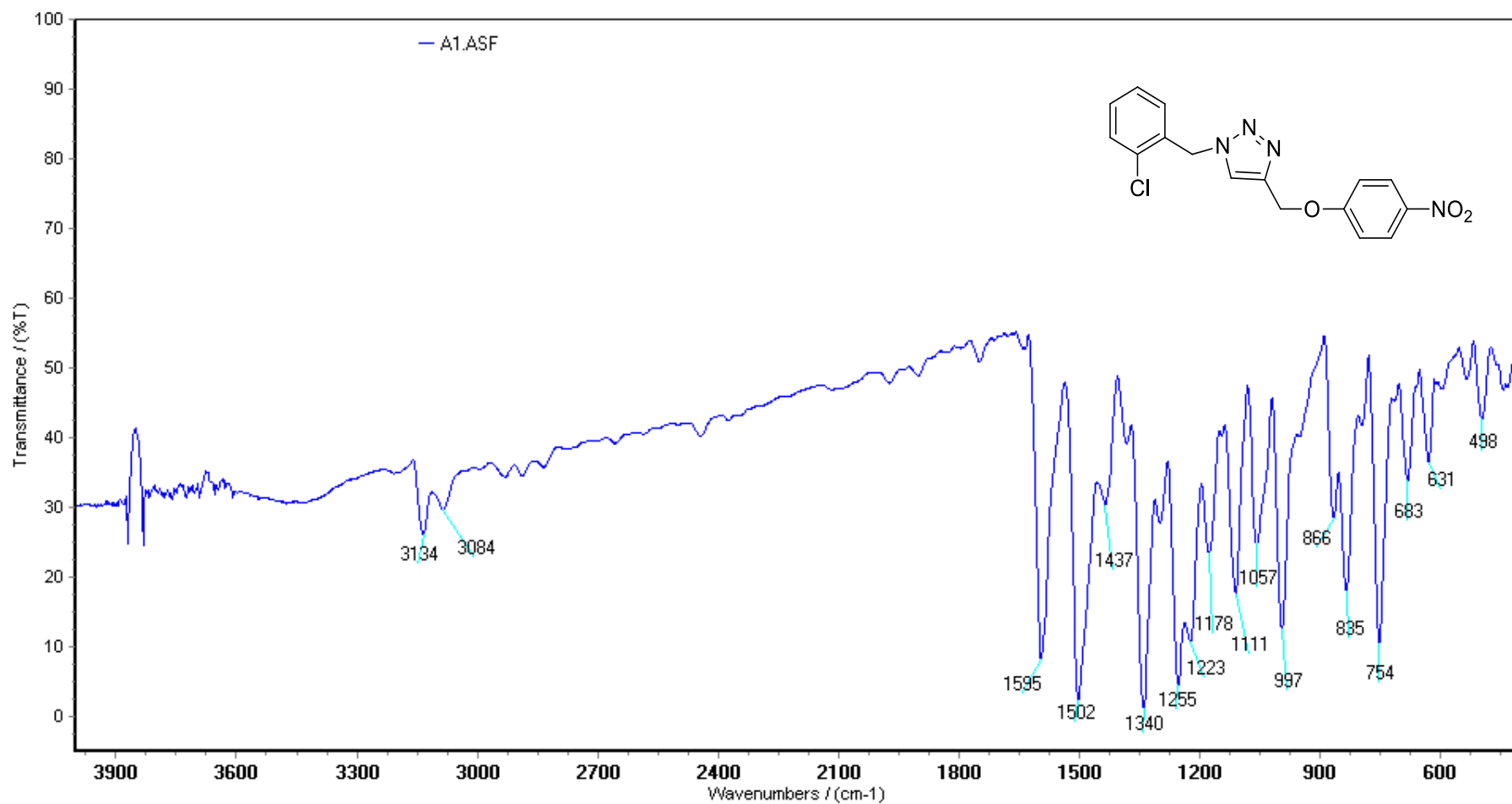
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462882 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.11339999 W

F1 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.40

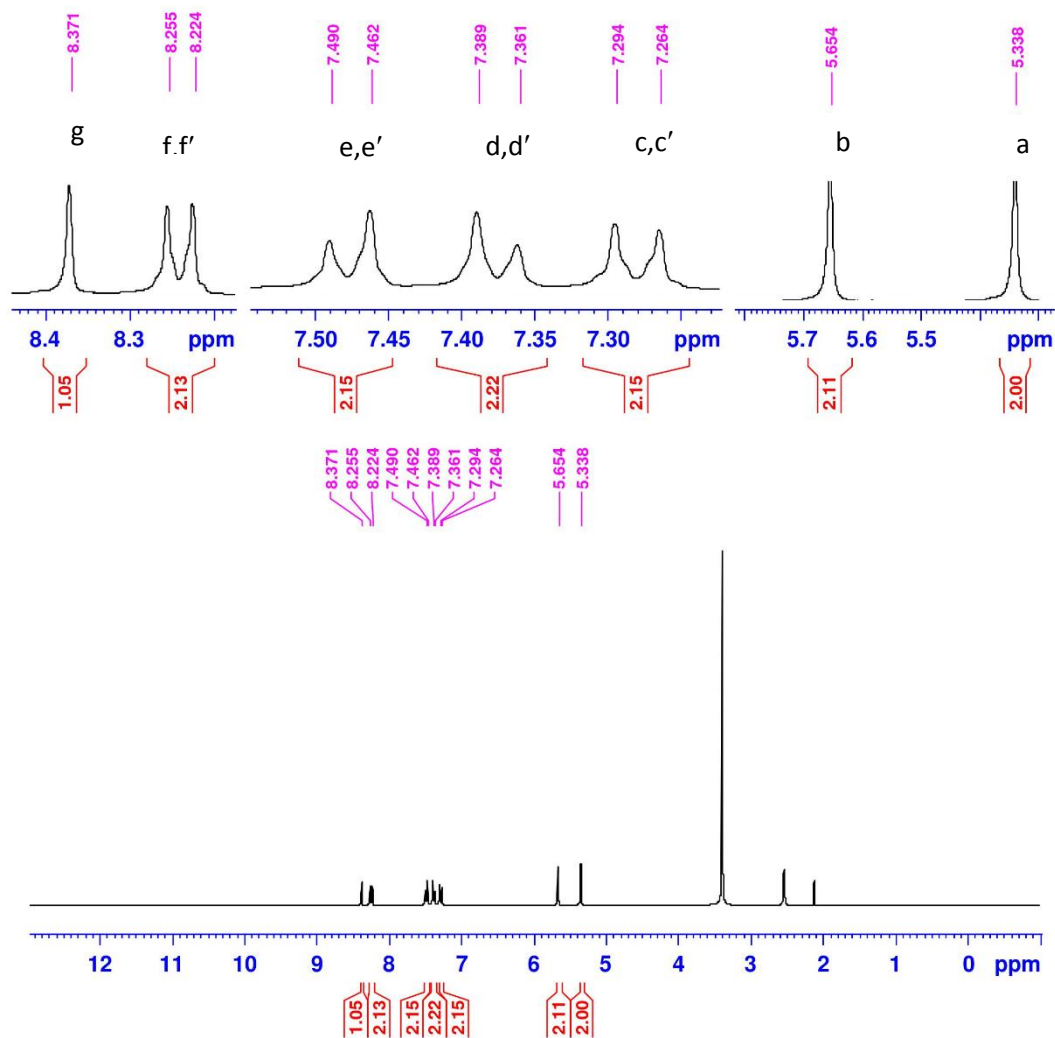


طیف شماره‌ی ۳: (دوکلرو بنزیل) ۴-((۴- نیترو فنوکسی) متیل)-H^۱-۳،۲،۱-تری‌آزول



2002/4/12 4:52 A1.ASF

طیف شماره ۴: (دوکلو بنزیل) ۴-((۴- نیترو فنوکسی) متیل)-۱-*H*-۳،۲،۱-تری آزول

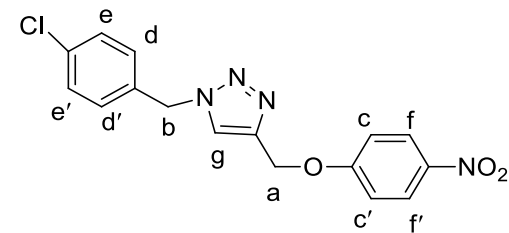


Current Data Parameters
NAME Day
EXPNO 448
PROCNO 1

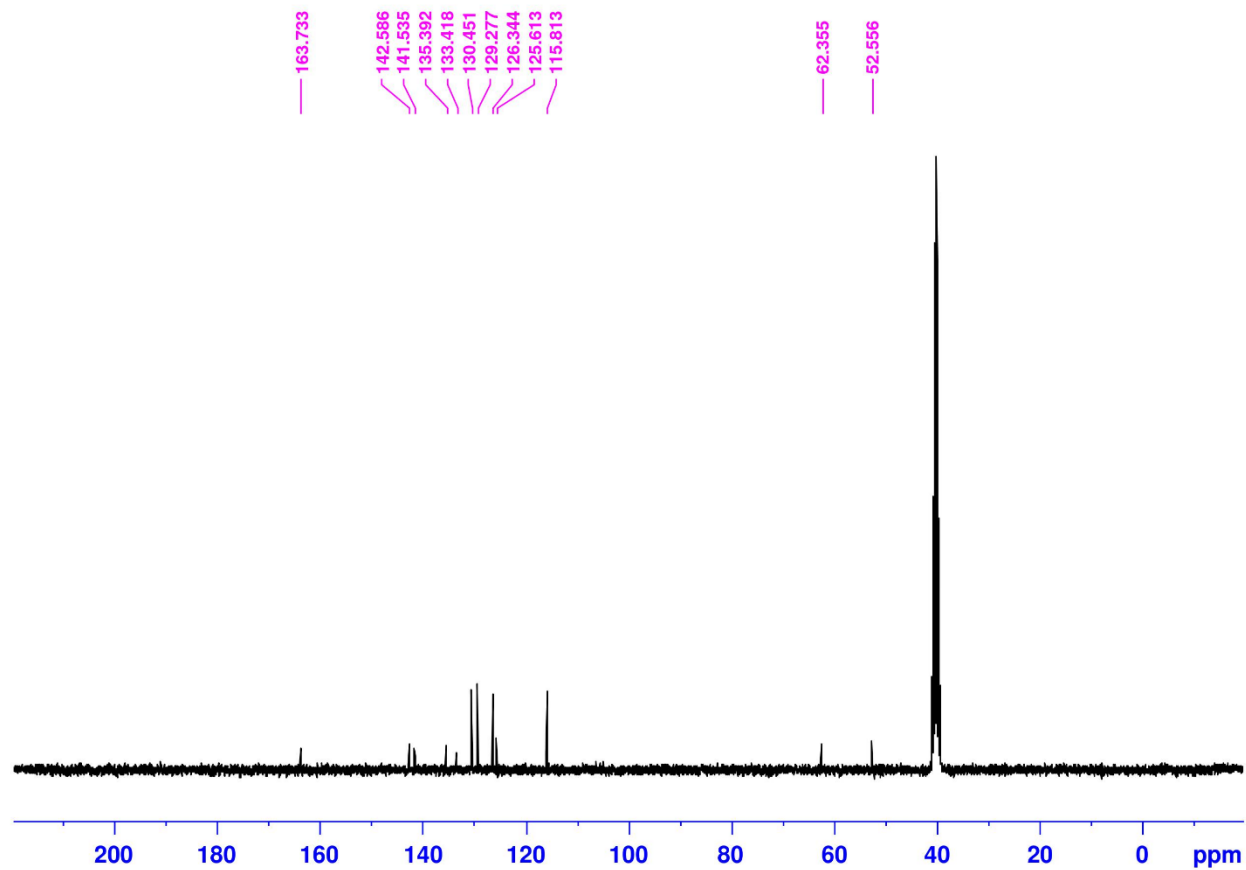
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210103
Time 1.24
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 181.36
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W

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



طیف شماره ی ۵: ۱-(۴-کلروبنزیل)-(۴-نیتروفنوکسی) متیل-۱-۲،۳-تری آزول



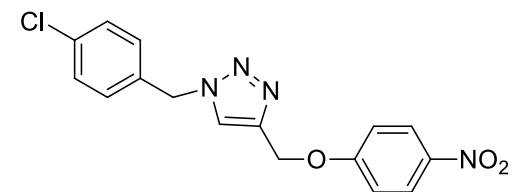
Current Data Parameters
NAME Day
EXPNO 449
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210105
Time 1.44
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 300
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.216427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.1 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

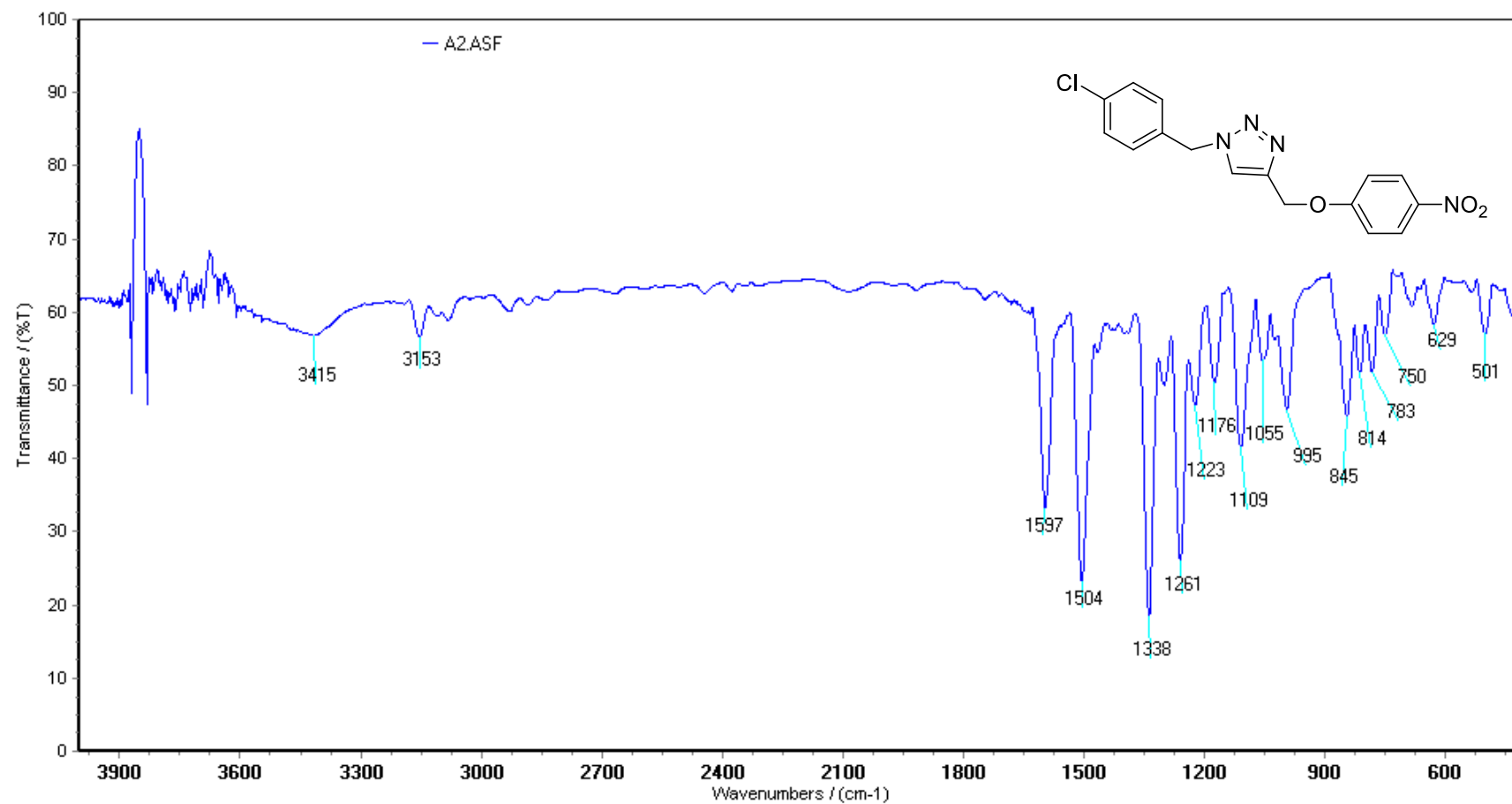
----- CHANNEL f1 -----
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.0000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 50.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14299999 W

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



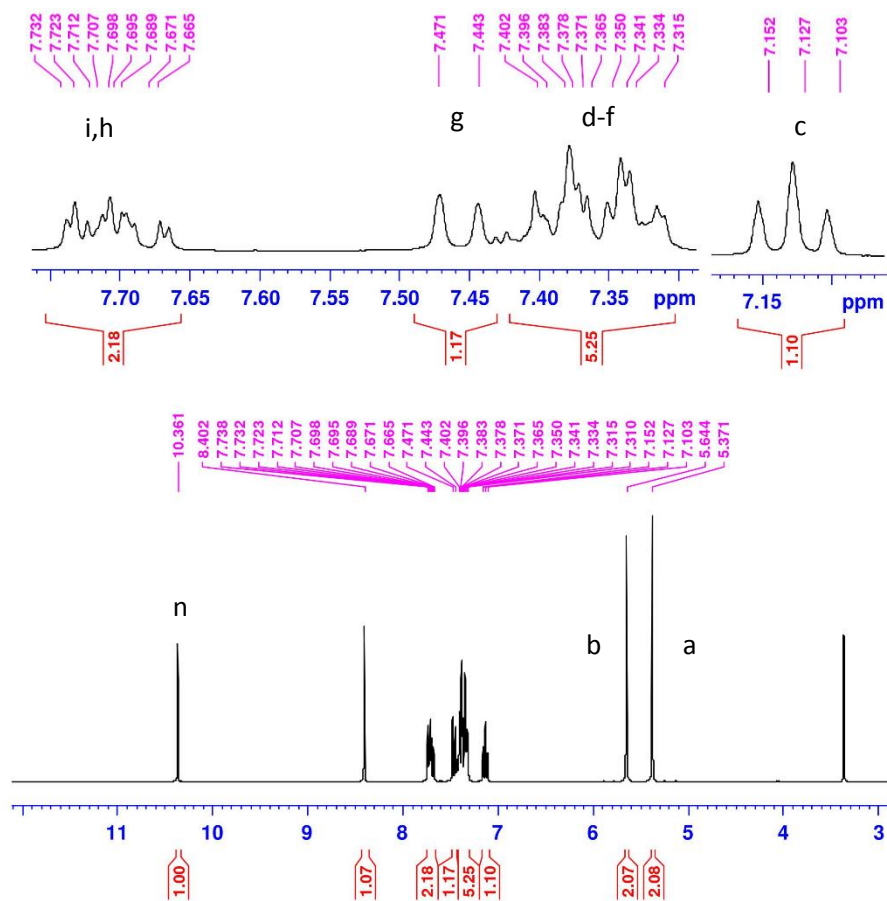
طیف شماره ی ۶: ۱-(۴- کلروبنزیل)-۴-((۴- نیتروفنوکسی) متیل)-۳،۲،۱-H-تری آزول



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/4/12 4:44 A2.ASF

طیف شماره‌ی ۷: ۱-(۴- کلروبنزیل)-۴-(۴- نیتروبنوکسی) متیل-۱-*H*-۳,۴-تری‌آزول



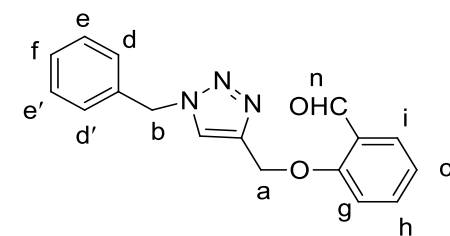
```

Current Data Parameters
NAME      Esfand
EXPNO     260
PROCNO    1

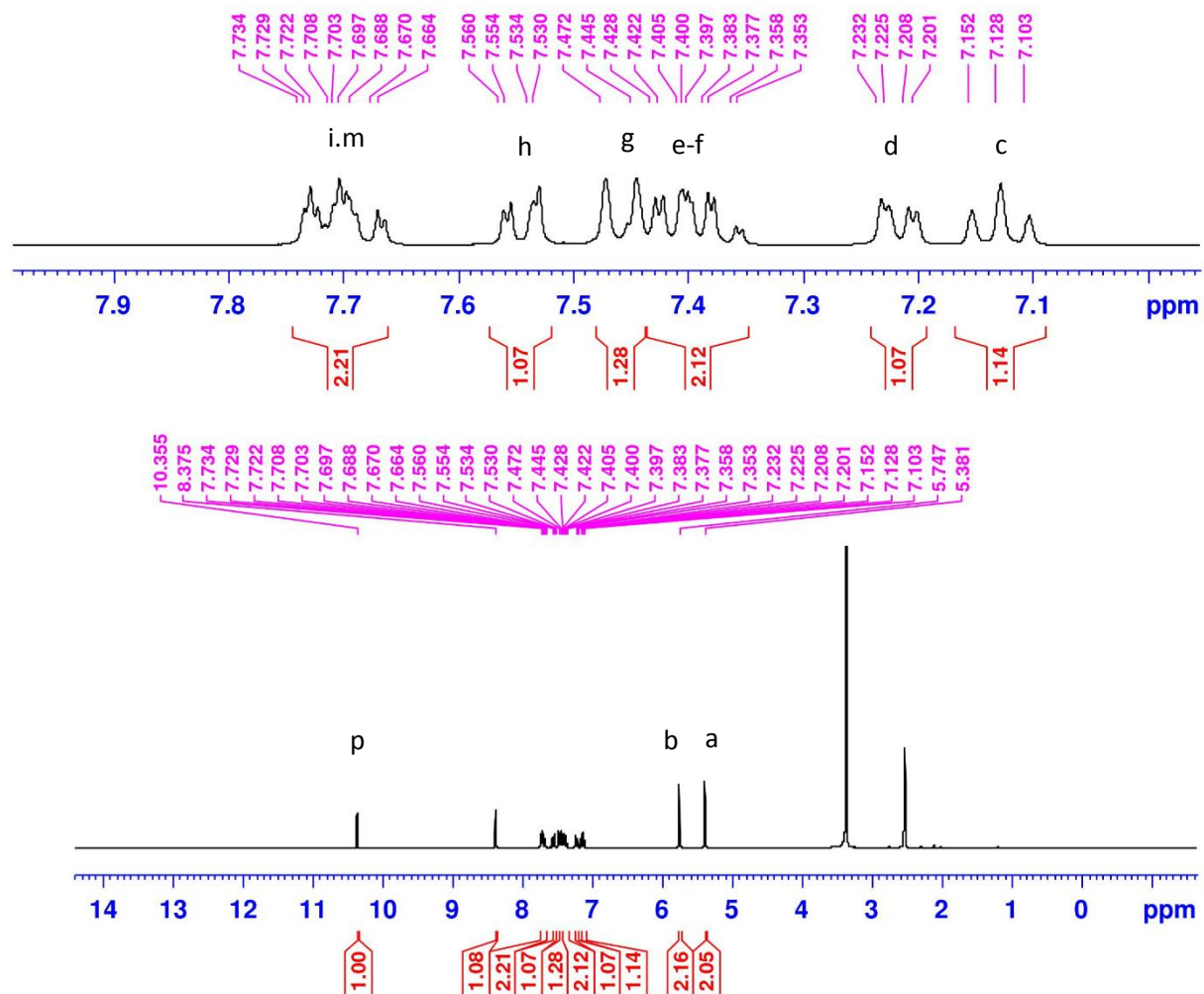
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210303
Time      0.33
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         24
DS         2
SWH        6009.615 Hz
FIDRES     0.091699 Hz
AQ         5.4525952 sec
RG         202
DW         83.200 usec
DE         6.50 usec
TE         296.9 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

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

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



طیف شماره‌ی ۸: ۲-((۱-بنزیل-۳,۴,۱-H-تری‌آزول-۴-یل) متوکسی) بنزالدهید

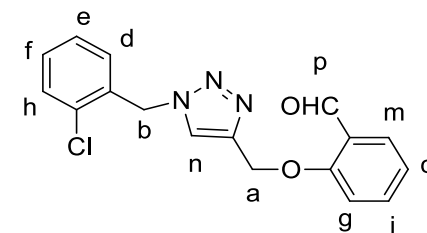


Current Data Parameters
NAME Farvardin
EXPNO 437
PROCNO 1

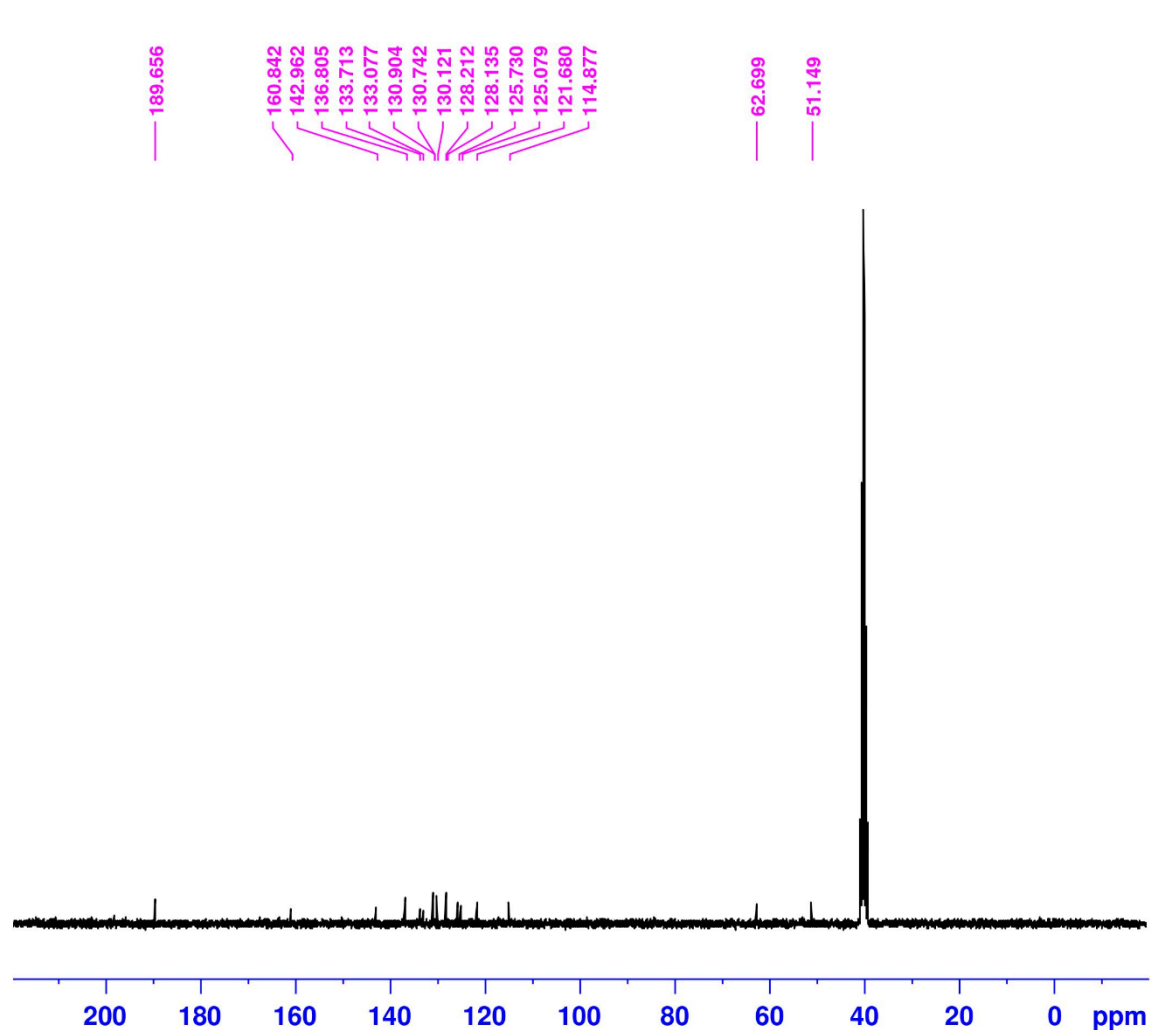
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210407
Time 1.12
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4825932 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
DL 1.00000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.4000010 W

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



طیف شماره‌ی ۹: ۲-((۱-کلوپنزیل)-(۳،۲،۱-H)-تری‌آزول-۴-یل) متوکسی) بنزالدهید



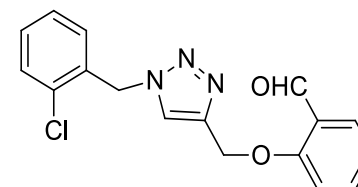
Current Data Parameters
 NAME Farvardin
 EXPNO 438
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20210407
 Time 1.46
 INSTRUM spect
 PULPROG 5 mm FAMSPO B3-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 512
 DS 4
 SWH 1813.941 Hz
 FIDRES 0.276427 Hz
 AQ 1.8087935 sec
 RG 202
 DW 27.600 usec
 DE 6.30 usec
 TE 298.7 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 ID0 1

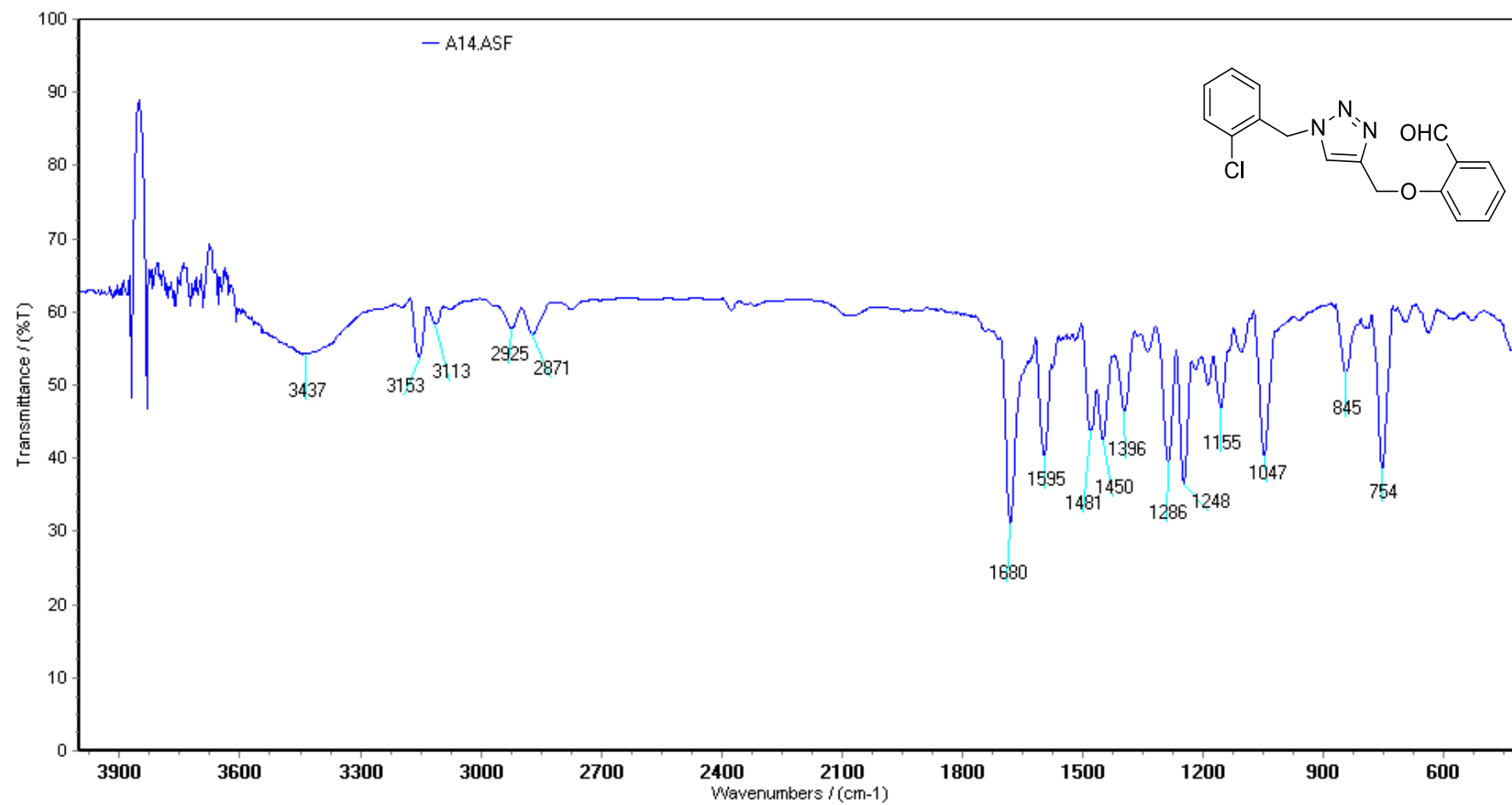
===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 75.6462992 MHz
 NUC1 13C
 P1 10.00 usec
 PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 300.8112032 MHz
 NUC2 1H
 CPODPRG2 waltz16
 PCPD2 90.00 usec
 PLW2 6.40000010 W
 PLW12 0.17778000 W
 PLW13 0.14399999 W

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



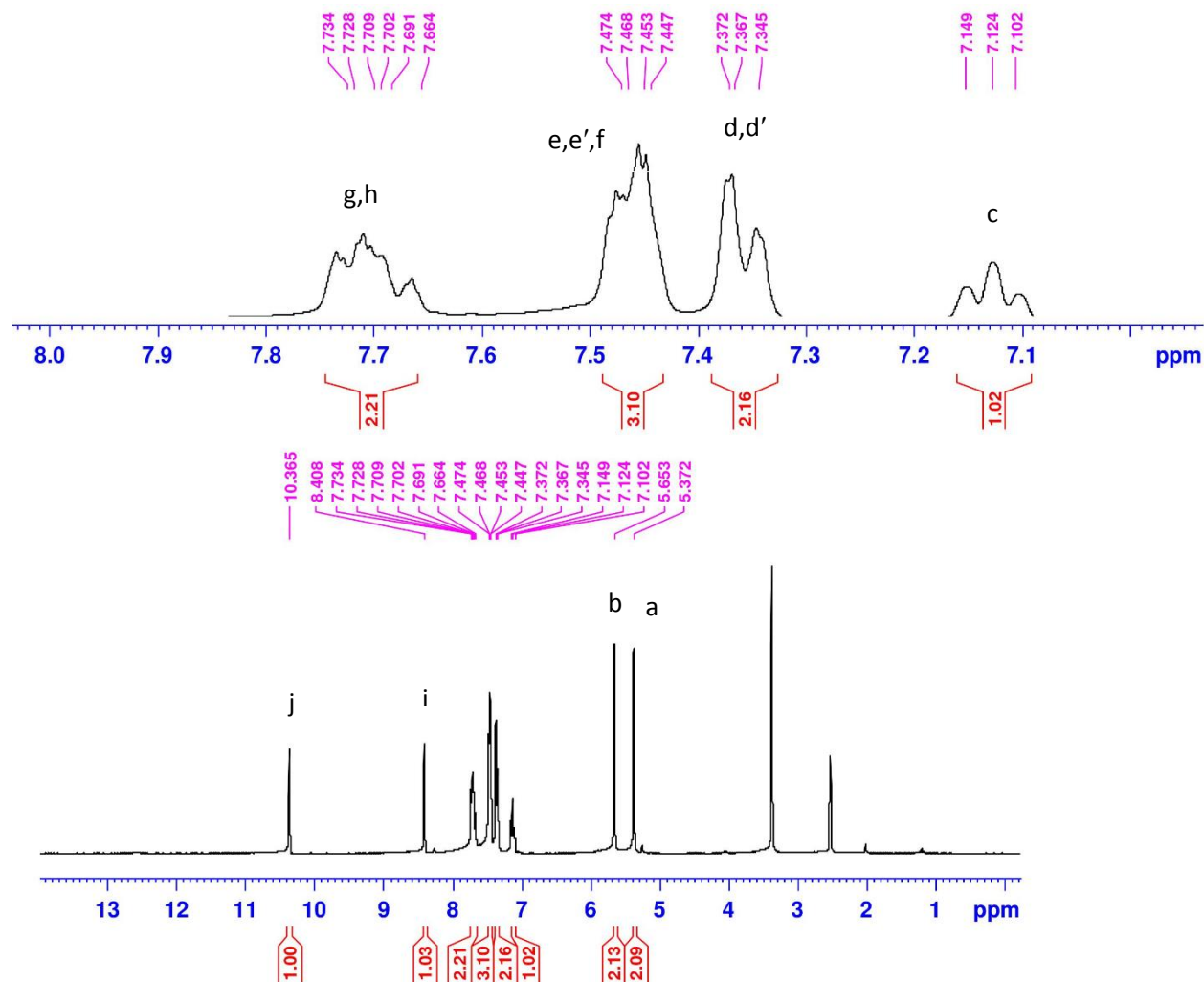
طیف شماره‌ی ۱۰: ۲-((۱-((۲-کلروبنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری‌آزول-۴-یل) متوکسی) بنزآلدهید



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/4/12 4:26 A14.ASF

طیف شماره ی ۱۱: ۲-((۱-(۲-کلروبنزیل)-۱H-۳،۴،۵-تریآزول-۴-یل) متوکسی) بنزآلدهید

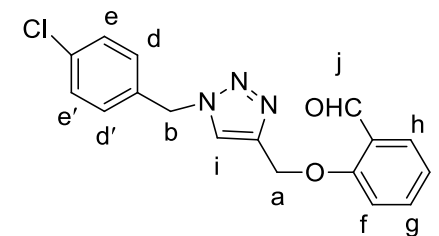


Current Data Parameters
NAME Farvardin
EXPNO 439
PROCNO 1

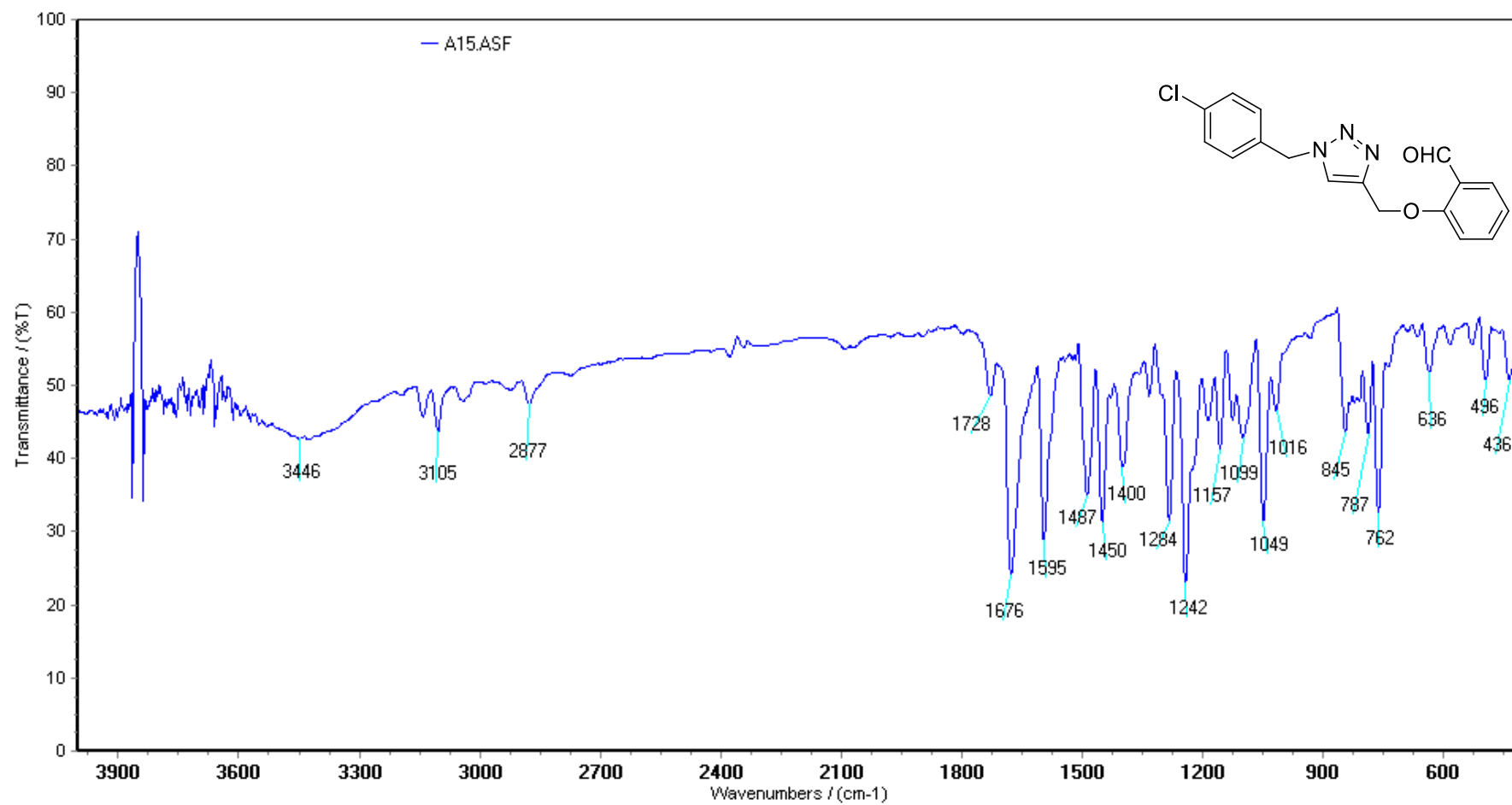
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210407
Time 1.52
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 158.22
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TDO 1

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

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



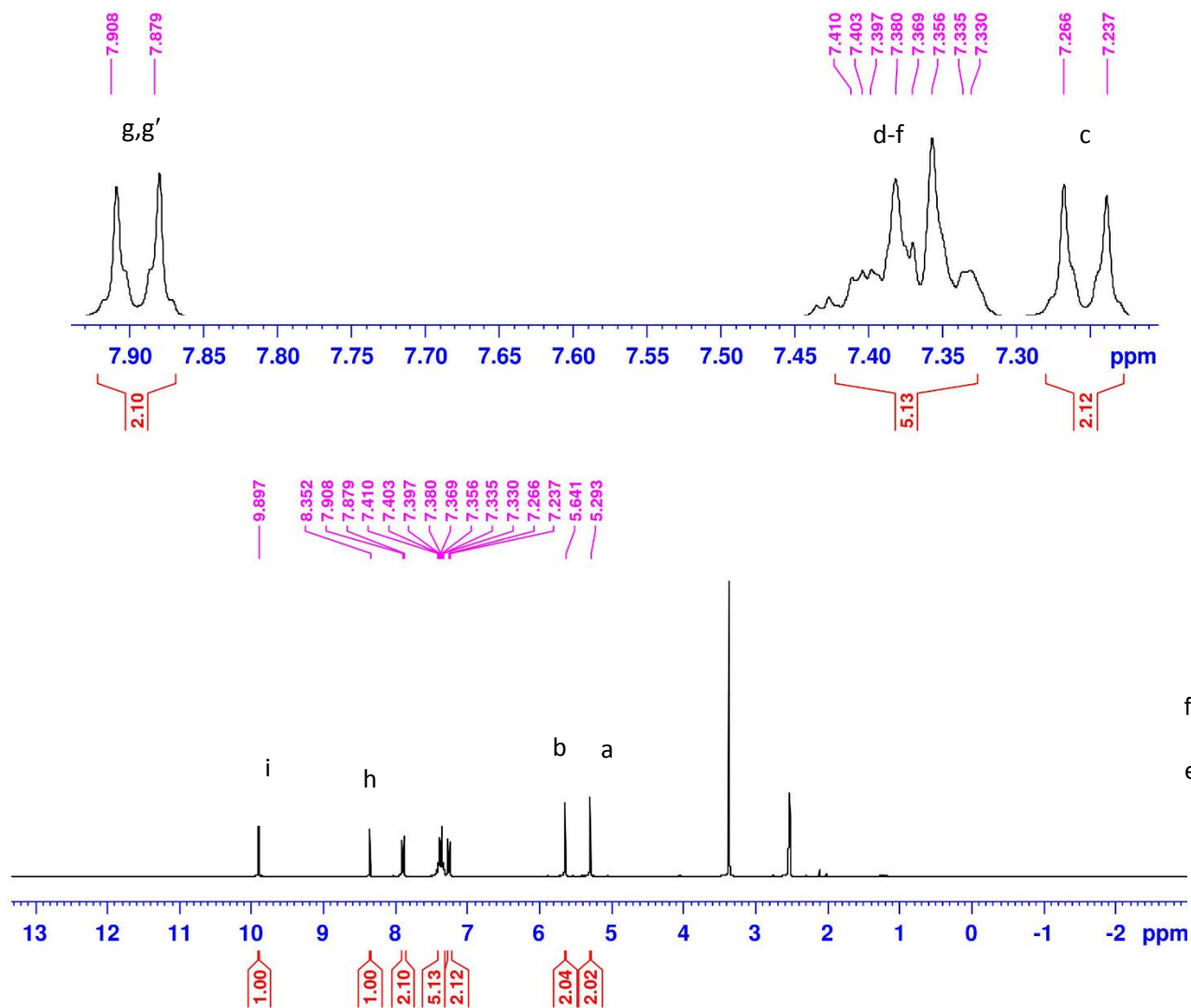
طیف شماره‌ی ۱۲: ۲-(۱-(۴-کلروبنزیل)-(H-۱,۲,۴-تریآزول-۴-یل) متوکسی) بنزآلدهید



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/4/12 4:17 A15.ASF

طیف شماره‌ی ۱۳: ۲-((۱-(۴-کلروبنزیل)-H-۱,۲,۳-تری‌آزول-۴-یل) متوکسی) بنزآلدهید



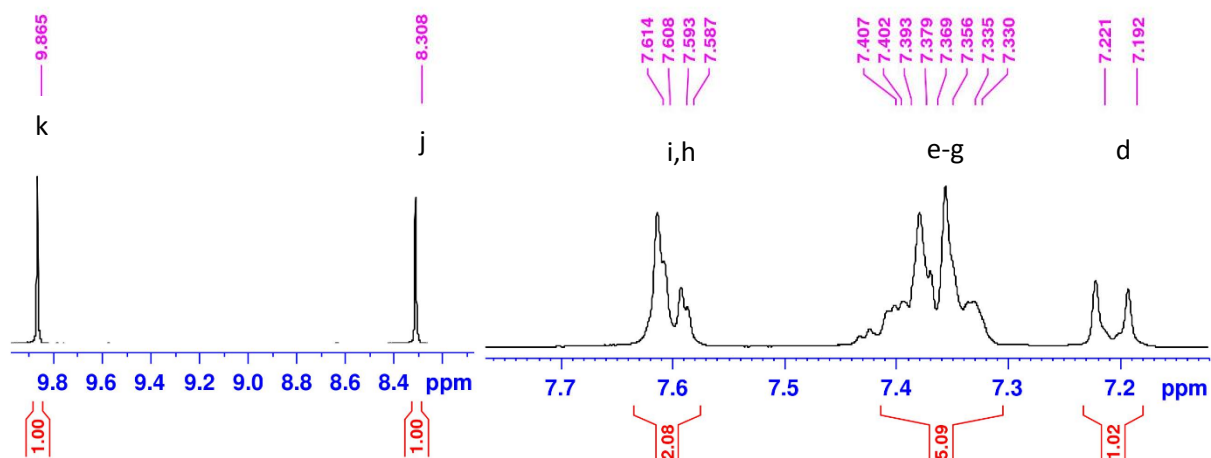
Current Data Parameters
NAME Esfand
EXPNO 254
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210302
Time 23.15
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PARHO HX-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 40
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

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

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

طیف شماره‌ی ۱۴: ۴-((۱-بنزیل-۱H-۱,۲,۴-تری‌آزول-۳-یل)متوکسی) بنزالدهید

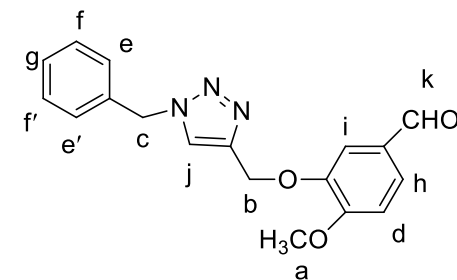
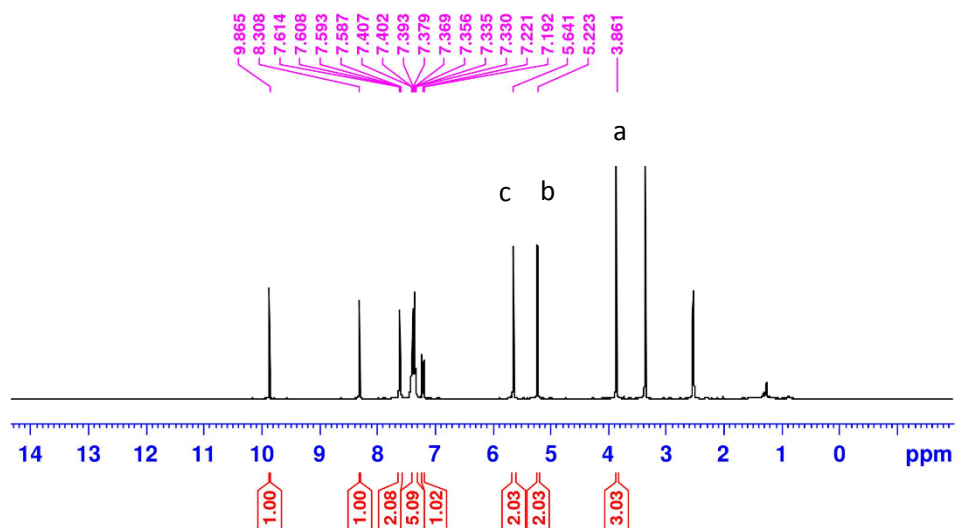


Current Data Parameters
NAME Esfand
EXPNO Z56
PROCNO 1

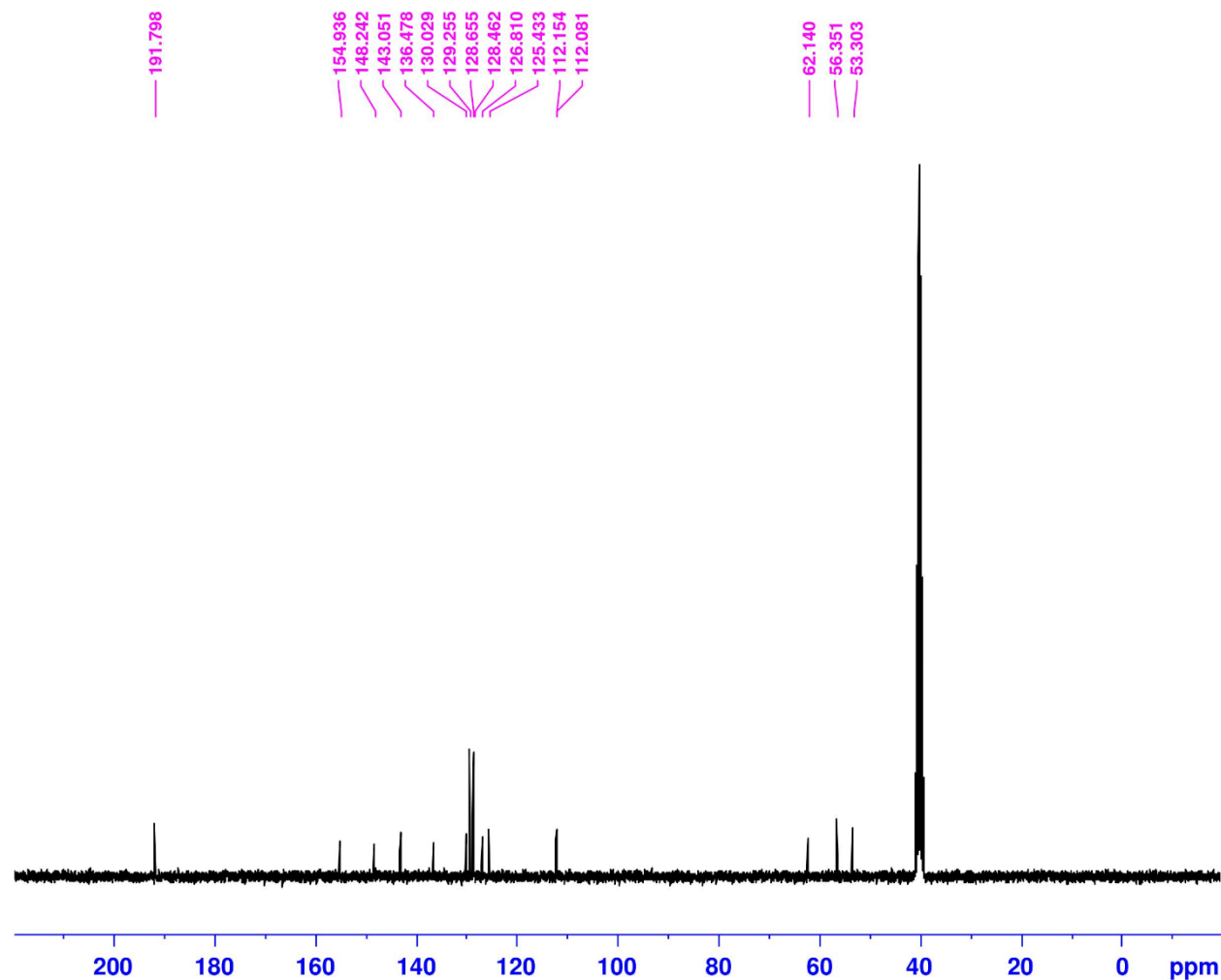
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210302
Time 23:56
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO B3-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4523952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.5 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W

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



طیف شماره ی ۱۵: ۳-((۱-بنزیل-۱H-۱,۲,۳-تریازول-۴-یل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزآلدهید



```

Current Data Parameters
NAME      Estand
EXPNO     257
PROCNO    1

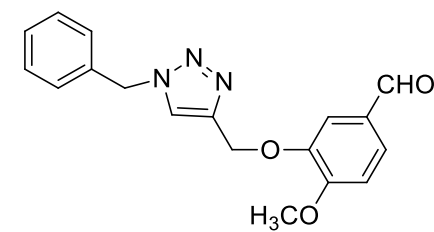
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210303
Time      0.12
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F400 DD-
PULPROG   zgpg30
TD        65536
SOLVENT   DMSO
NS        250
DS        4
SWH       18115.941 Hz
FIDRES    0.276427 Hz
AQ        1.8087933 sec
RG         202
DN        27.600 usec
DE        6.50 usec
TE        297.3 K
D1        2.0000000 sec
D11       0.0300000 sec
TD0       1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      75.6462982 MHz
NUC1      13C
P1        10.00 usec
PL1       0.0000000 W

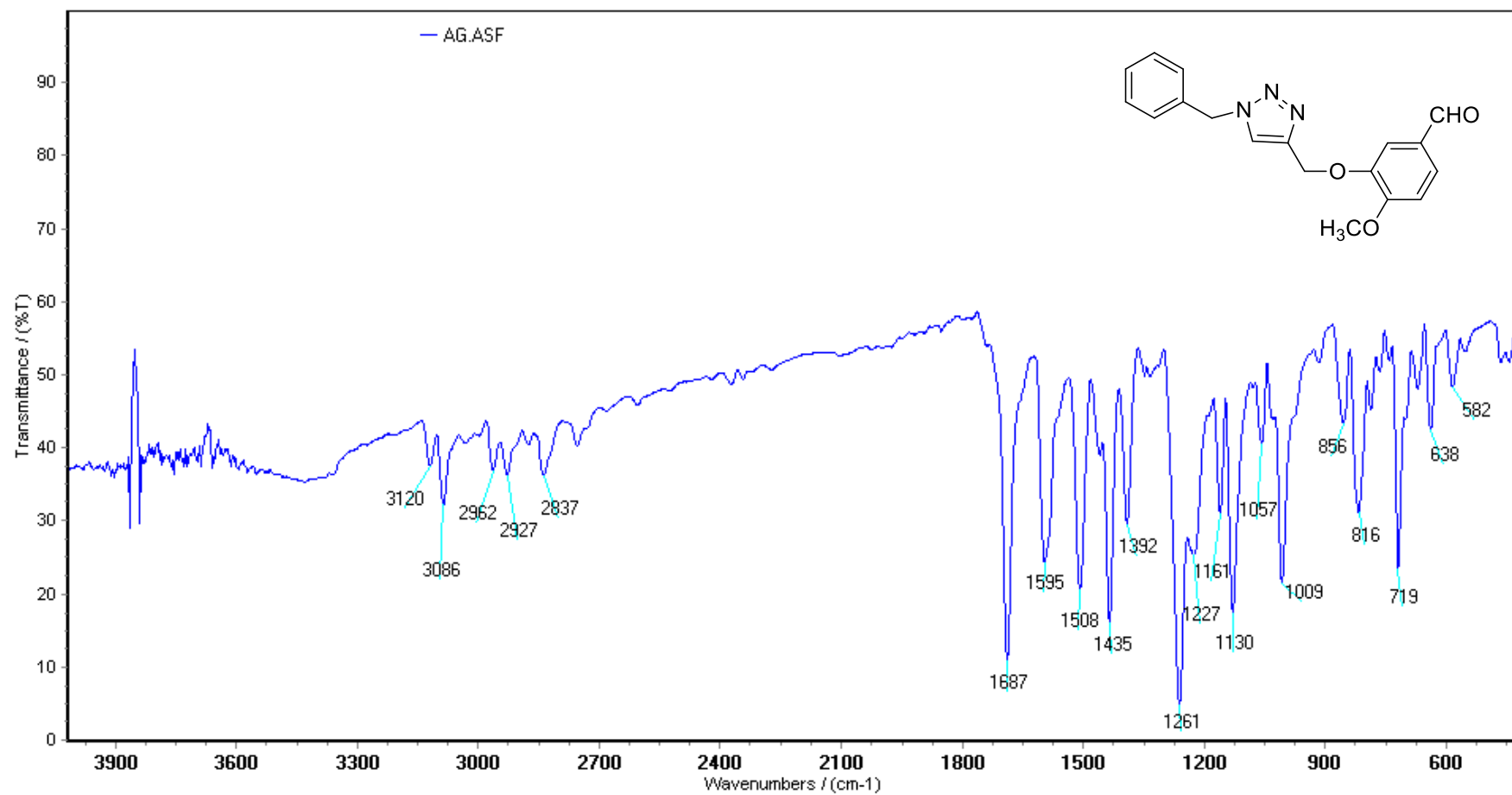
===== CHANNEL f2 =====
SFO2      300.8112032 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2   waltz16
PCPD2     90.00 usec
PLW2      0.0000010 W
PLW12     0.17778000 W
PLW13     0.14399999 W

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

```



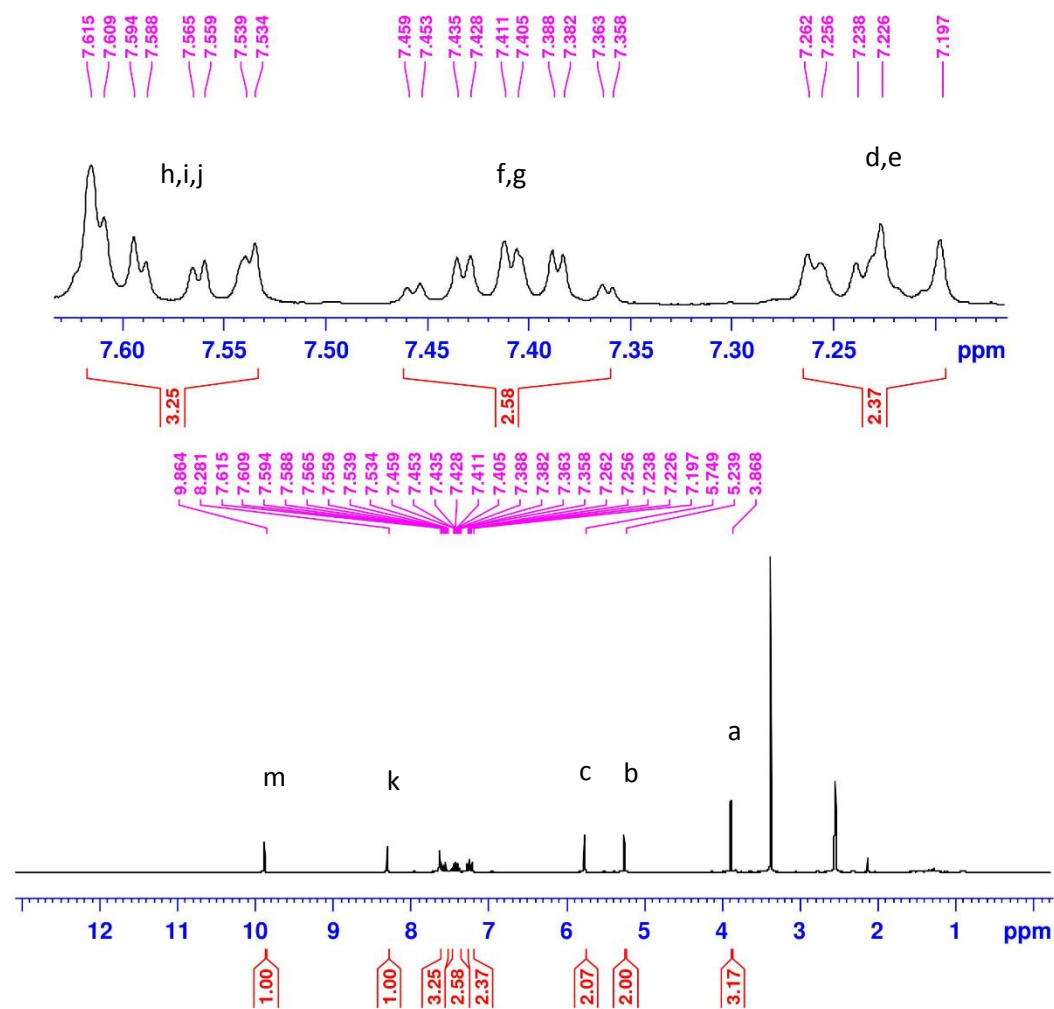
طیف شماره‌ی ۱۶: ۳-((۱-بنزیل-۳,۴,۵-تری‌آزول-۴-یل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزآلدهید



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/4/12 4:9 AG.ASF

طیف شماره‌ی ۱۷: ۳-((۱-بنزیل-۱H-۳،۴،۵-تری‌آزول-۴-یل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزالدهید



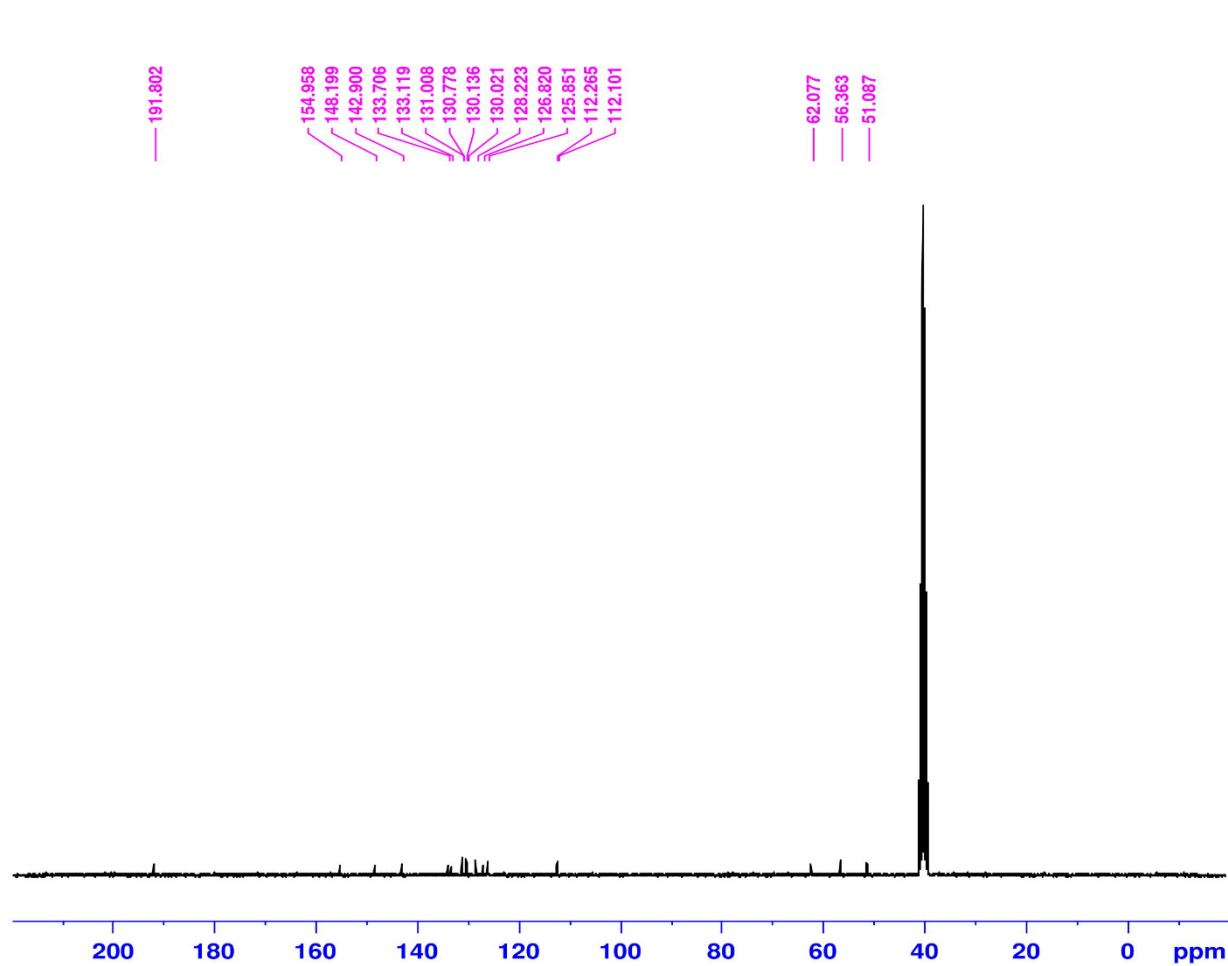
Current Data Parameters
NAME Esfand
EXPNO 258
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210303
Time 0.18
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BH-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 20
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

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

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

طیف شماره ی ۱۸: ۳-((۱-(۲-کلروبنزیل)-۲-تری آزول-۴-ایل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزآلدهید



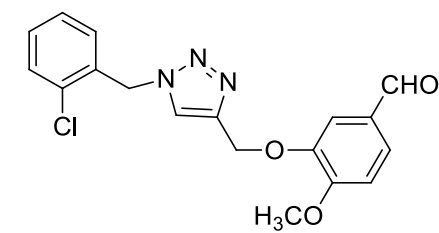
Current Data Parameters
 NAME Rafand
 EXPNO 412
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20210310
 Time 6.37
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm FABBO BB-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 2120
 DS 4
 SWH 18115.941 Hz
 FIDRES 0.276427 Hz
 AQ 1.8087935 sec
 RG 202
 DW 27.600 usec
 DE 6.50 usec
 TE 297.1 K
 D1 7.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TDO 1

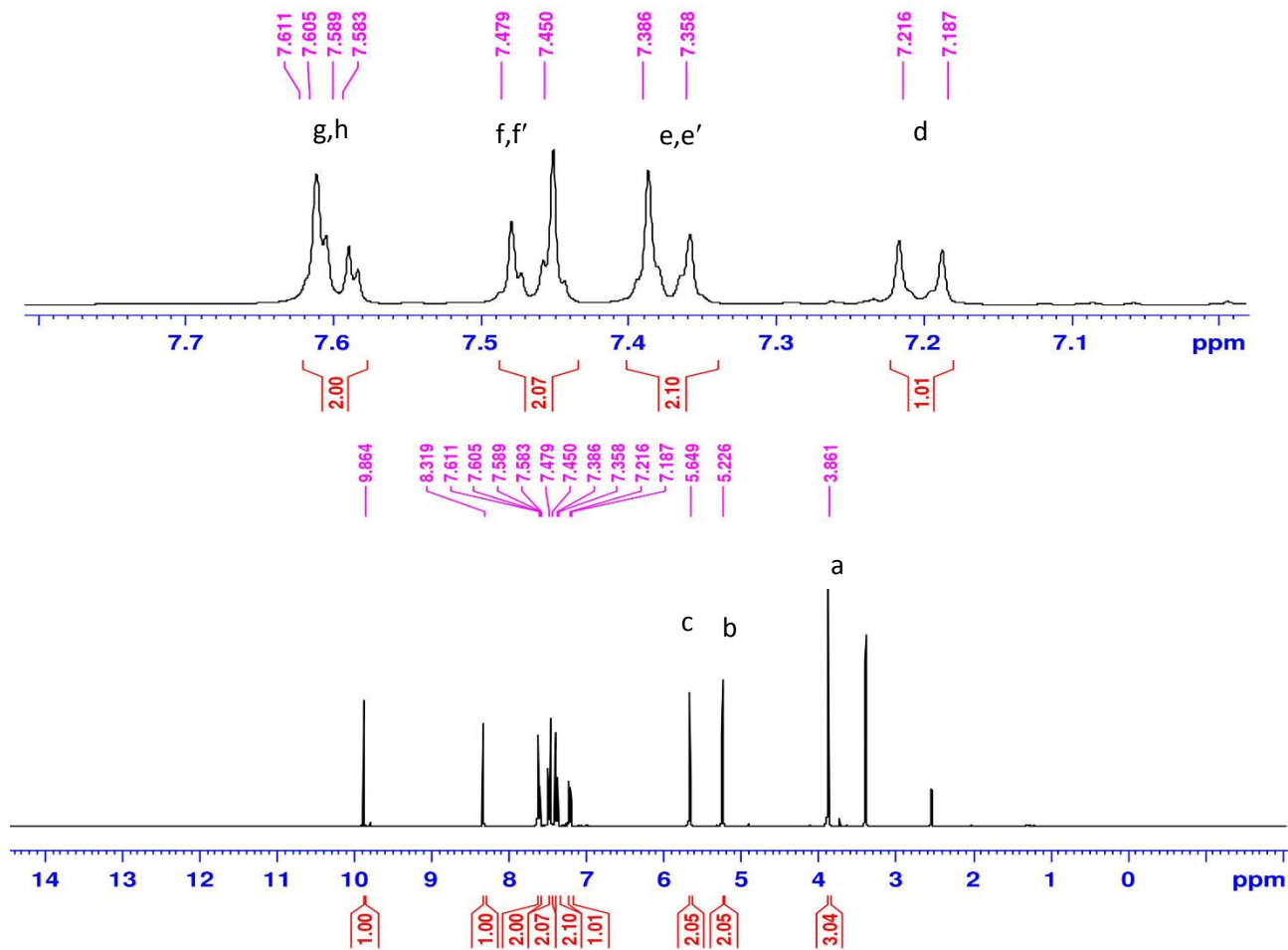
===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 75.6462982 MHz
 NUQ1 13C
 P1 10.00 usec
 PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 300.8112032 MHz
 NUQ2 1H
 CPDPRG2 waltz16
 FPCPD2 60.00 usec
 PLW2 6.40000000 W
 PLW12 0.17778000 W
 PLW13 0.14389999 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 75.6387380 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40



طیف شماره ی ۱۹:۳-((۱-۲-کلروبنزیل)-(H۱-۱،۲،۳-تری آزول-۴-ایل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزآلدهید

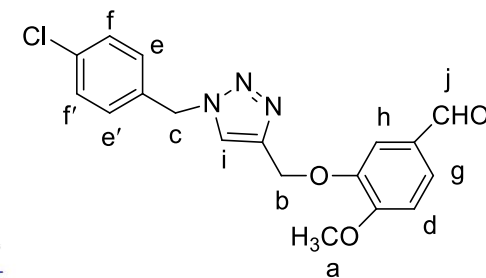


Current Data Parameters
NAME Farvardin
EXPER 439
PROCNO 1

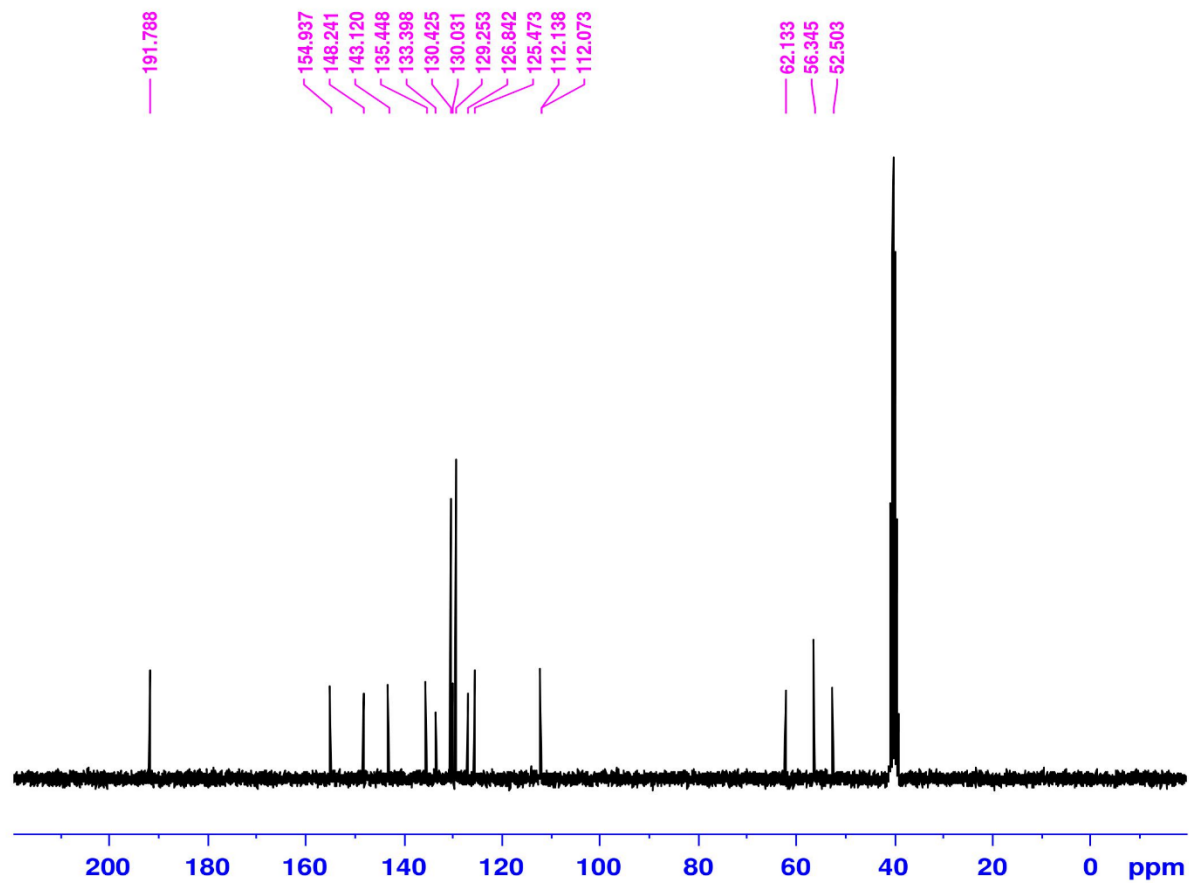
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20210407
Time 1.52
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091659 Hz
AQ 5.4525922 sec
RG 158.22
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TDC 1

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

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



طیف شماره ی ۲۰: ۱-((۴-کلروبنزیل)-(۱H-۱,۲,۴-تری آزول-۴-یل) متوکسی)-۴-متوکسی بنز آلدهید



```

Current Data Parameters
NAME: Fervordia
EXPNO: 434
PROCNO: 1

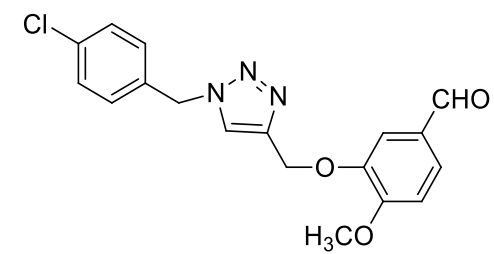
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20210107
Time: 0.41
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB-
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 105
DS: 4
SWH: 18115.961 Hz
FIDRES: 0.276427 Hz
AQ: 1.8087935 sec
RG: 202
DR: 27.600 usec
DE: 6.50 usec
TE: 296.3 K
D1: 2.00000000 sec
d11: 0.03000000 sec
TDC: 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PL1: 0.00000000 W

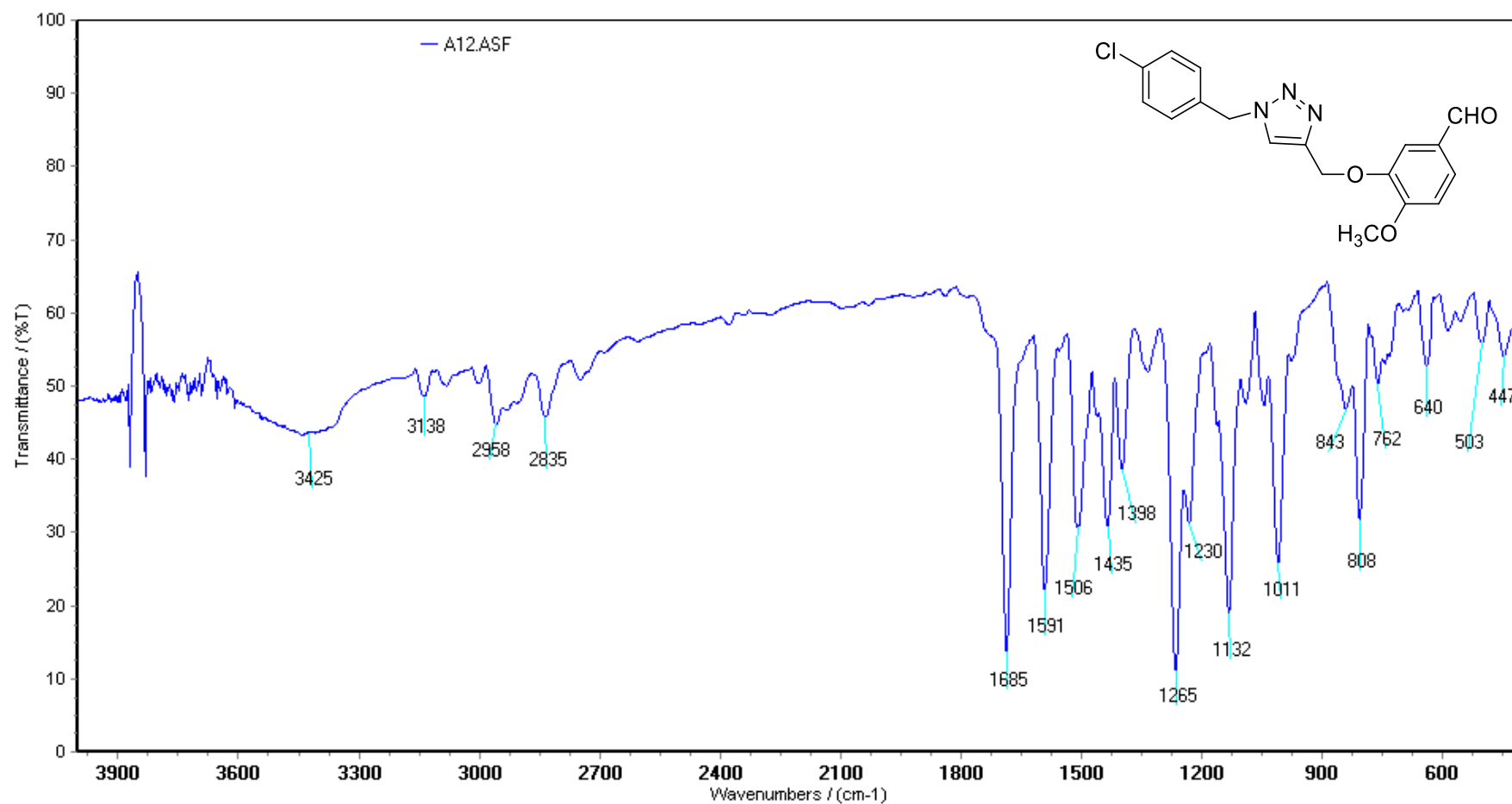
===== CHANNEL f2 =====
RF02: 300.8112632 MHz
NUC2: 1H
CPDPRG2: waltz16
PCPD2: 30.00 usec
PLW2: 5.40000010 W
PLW12: 0.17778000 W
PLW13: 0.14339999 W

F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 75.6387350 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.60

```



طیف شماره ی ۲۱: ۳-((۱-((۴-کلروبنزیل)-H۱-۳,۲,۱-تری آزول -۴-ایل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزآلدهید



طیف شماره ی ۲۲: ۳-(۱-(۴-کلروبنزیل)-H-۱,۲,۴-تری آزول-۴-یل) متوکسی)-۴-متوکسی بنزآلدهید

Abstract

1,2,3-Triazoles have attracted interest over the past few years as their moieties have been widely used in pharmaceuticals, agrochemicals and industrial chemistry. Their importance is illustrated by the immense efforts that have been invested in the development of synthetic routes to such compounds. In this study, 1,4-disubstituted-1*H*-1,2,3-triazoles were synthesized by reaction of organic halides, sodium azide, terminal alkynes, and CuI (10 ppm) in magnetized distilled water at 80 °C. This green method offers the advantages of short reaction times, green solvent, and use a very small amount of catalyst. The structure of all new compound were identified by ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectra.

Keywords: 1,2,3-Triazole, Copper(I)iodide, Terminal alkyne, Magnetized distilled water.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

Synthesis of 1,2,3-triazoles derivatives in magnetized water

By: Atefeh M. Abdi

Supervisor:

Dr. Mohammad Bakherad

Advisor:

Dr. Hossein Nasr Isfahani

October, 2021