



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز مشتقات یورازول با استفاده از کاتالیزگر نانو بوهمیت

نام دانشجو:

سکینه عبادی صوفلو

استاد راهنما:

دکتر محمد باخرد

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که شوق آموختن را از آن ها به یادگار دارم.

تشکر و قدردانی

به ثمر نشستن این تحقیق مرهون الطاف بیکران الهی است، خداوند را شاکرم که این منت را بر من نهاد.

با نهایت سپاس از زحمات و پشتیبانی بی‌دریغ و بی‌شائبه‌ی استاد راهنمای محترم جناب آقای دکتر محمد باخرد و استاد مشاور ارجمند دکتر علی کیوانلو که وقت پر ارزش خودشان را در طی انجام این تحقیق در اختیار اینجانب گذاشته و همواره با روی گشاده پذیرای بنده بوده اند. بی‌شک بدون حمایت و پشتیبانی ایشان انجام این تحقیق مقدور نمی‌بود.

سپاس گزارم از کلیه دوستان و عزیزانی که در مراحل مختلف تحصیلی مرا یاری نمودند؛ لیکن همیشه خود را مرهون لطف و مهربانی آن‌ها دانسته و امیدوارم به لطف الهی روزی توان جبران محبت هایشان را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب سکینه عبادی صوفلو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز مشتقات یورازول با استفاده از کاتالیزگر نانو بوهمیت تحت راهنمایی دکتر محمد باخرد متعهد می‌شوم.

- 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

در میان ترکیبات هتروسیکل حاوی هترو اتم نیتروژن آن دسته از ترکیباتی که در ساختارشان بخش هیدرازینی دارند بدلیل داشتن خواص دارویی و بیولوژیکی مورد توجه می‌باشند.

از واکنش یورازول، دیمدون و آلدهیدهای آروماتیک در حضور نانوبوهمیت-فسفریک‌اسید به عنوان کاتالیزگر در شرایط بدون حلال، مشتقات تری‌آزولو [a-2,1] ایندازول-8,3,1-تری‌اون تهیه گردید. از ویژگی‌های این روش، زمان کوتاه و بهره‌ی واکنش بالا و تک‌ظرفی بودن واکنش می‌باشد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۵-۱-۱	واکنش چند جزئی
۵-۱-۲	واکنش تراکمی نووناگل
۷-۱-۳	یورازول
۸-۱-۳-۱	کاربرد یورازولها
۹-۱-۴	کاتالیزگرها و تقسیم‌بندی آنها
۱۰-۱-۵	مقایسه کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن
۱۱-۱-۶	نانو بوهمیت
۱۲-۱-۶-۱	کاربردهای نانو بوهمیت آلومینیم
۱۳-۱-۷	سنتز مشتقات ایندازول با استفاده از انواع کاتالیزگرها
	فصل دوم: بحث و بررسی نتایج
۱۶-۱-۲	بحث و بررسی نتایج
۱۶-۲-۲	سنتز نانو بوهمیت
۱۶-۲-۲-۱	سنتز نانو ذرات بوهمیت-فسفریک اسید
۱۷-۲-۳	بهینه نمودن شرایط واکنش
۱۹-۲-۴	مکانیسم واکنش

۲-۵-شواهد طیفی مشتقات تری آزولو [a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱ تری اون ۲۱

۲-۵-۱) ۷,۶-دی هیدرو ۶,۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۲-کلروفنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون ۲۱

۲-۵-۲) ۷,۶-دی هیدرو ۶,۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-متوکسی فنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون ۲۱

۲-۵-۳) ۷,۶-دی هیدرو ۶,۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۳-نیتروفنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون ۲۲

۲-۶-نتیجه گیری ۲۳

۲-۷-آینده نگری ۲۳

فصل سوم: بخش تجربی

۳-۱- دستگاه ها ۲۵

۳-۲- مواد اولیه ۲۵

۳-۳- تهیه ی کاتالیزگر نانوبوهمیت-فسفریک اسید ۲۵

۳-۴- روش عمومی برای تهیه ی مشتقات تری آزولو [a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱ تری اون ۲۵

۳-۴-۱) ۷,۶-دی هیدرو ۶,۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۲-کلروفنیل)-[۴-۲-۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون ۲۶

۳-۴-۲) ۷,۶-دی هیدرو ۶,۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-متوکسی فنیل)-[۴-۲-۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

[a] ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون ۲۶

۳-۴-۳) ۷,۶-دی هیدرو ۶,۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۳-نیتروفنیل)-[۴-۲-۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون ۲۷

٢٩.....مراجع

٣٢.....ضميمه

فصل اول

مقدمه

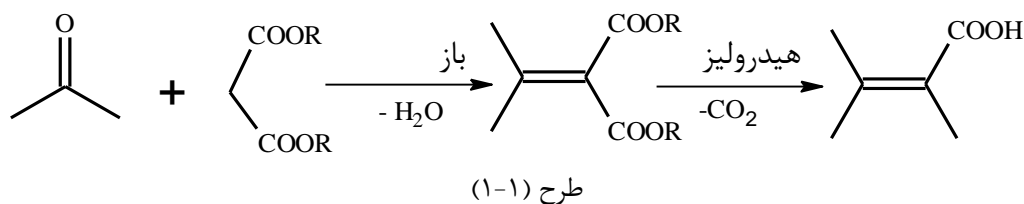
۱-۱- واکنش چند جزئی^۱

واکنش‌های چندجزئی در سال ۱۸۵۰ به وسیله استرکر^۲ کشف شد [۱]. مهم‌ترین معیار برای کارایی و قابلیت اجرای یک فرآیند این است که تا حد امکان تعداد مراحل سنتزی و مراحل خالص سازی واکنش‌ها به حداقل برسد. انجام واکنش‌های چندجزئی یک زمینه‌ی نوید بخش و موفقیتی بزرگ در شیمی محسوب می‌شود. در تکنیک واکنش چندجزئی، ساختارهای پیچیده‌ی مفید و با ارزش به صورت سریع، کارآمد و مؤثر و با صرف زمان کم، بدون نیاز به جداسازی حد واسطه‌ها، سنتز می‌شوند. بنابراین با کاهش دادن مراحل سنتزی نسبت به روش‌های سنتی، واکنش سرعت و بازده بیشتری خواهد داشت. این روش این امکان را می‌دهد که از جداسازی حد واسطه‌ها، تغییر شرایط یا افزودن هر واکنش‌گری به طور اضافی پرهیز نماییم.

توجه و علاقه‌مندی شیمیدان‌های آلی به واکنش‌های چندجزئی باعث توسعه و پیشرفت واکنش‌های چندجزئی در راستای واکنش‌پذیری بیشتر و بهینه‌سازی آن شده است. به همین علت واکنش‌های چند جزئی از تکنیک‌های برتر در شیمی سبز محسوب می‌شوند. این واکنش‌ها دارای اهمیتی روز افزون در شیمی آلی و شیمی دارویی بوده و به یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین ابزارها برای سنتز هم‌زمان ترکیبات تبدیل شده‌اند. این واکنش‌ها به دلیل سرعت و بهره‌ی بالا برای سنتز هم‌زمان بسیاری از ترکیبات تحت شرایط ملایم به صورت تک ظرفی کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند.

۱-۲- واکنش تراکمی نووناگل^۳

واکنش نووناگل شامل واکنش الدهیدها و یا کتون‌ها با یک ترکیب دارای متیلن فعال در حضور مقدار کم از یک باز ضعیف مانند آمین (به عنوان کاتالیزگر) می‌باشد [۶-۲]. طرح (۱-۱)

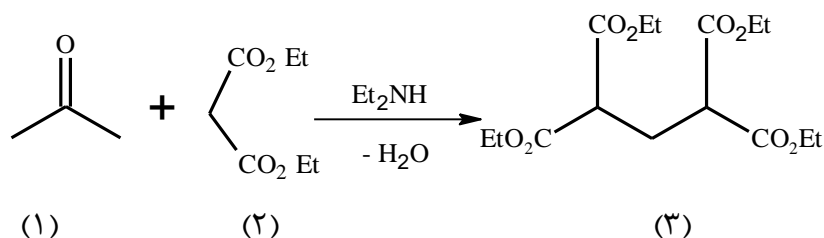


¹ Multi-Component reactions (MCRs)

² Strecker

³ Knoevenagel

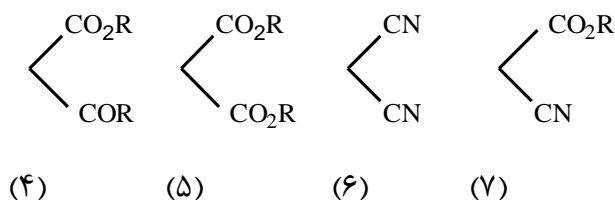
در سال ۱۸۹۴ نووناگل برای اولین بار این واکنش را بر اساس واکنش بین فرمالدهید و دی‌اتیل مالونات در حضور کاتالیزگر دی‌اتیل آمین گزارش کرد. محصول واکنش ترکیب (۳) بود که حاصل افزایش دو مول دی‌اتیل مالونات به فرم‌آلدهید بود [۷]. طرح (۲-۱)

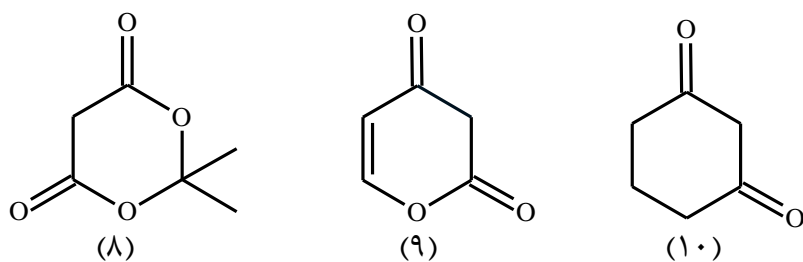


طرح (۲-۱)

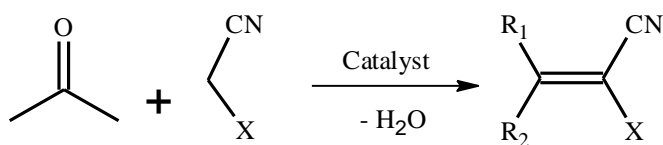
واکنش نووناگل به طور معمول در حضور بازهای ضعیف مثل اتیلن‌دی‌آمین، پی‌پیریدین، آمین‌های نوع اول و دوم و نمک‌های آمونیومی آن‌ها، پتاسیم فلوئورید و آمینو اسیدهای نظیر گلیسین، آلانین و L-پرولین تحت شرایط همگن انجام می‌شود [۸]. علاوه بر نوع باز، محیط انجام واکنش شامل نوع حلال و یا شرایط بدون حلال (استفاده از بستر جامد یا شرایط خشک) و همچنین دمای واکنش از پارامترهای دیگر تعیین کننده در این واکنش محسوب می‌شوند.

ترکیبات دارای متیلن فعال که در این واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: ۱، ۳-دی‌کربنیدهای حلقوی شامل: استواتات‌ها (۴)، مالونات‌ها (۵)، مالونیتریل (۶)، آلکیل سیانو استات‌ها (۷). همچنین ترکیبات حلقوی مانند ملدروم اسید (۸)، ۴-هیدروکسی کومارین‌ها (۹) و ۱،۳-سیکلوهگزادی‌اون (۱۰) نیز غالباً به کار برده می‌شوند.





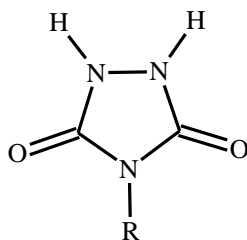
در واکنش نووناگل، برای آلدهیدها محدودیتی وجود ندارد و بهترین نتایج با آلدهیدهای آروماتیک به دست می آید؛ در حالی که کتون‌ها در این واکنش فعالیت کمتری دارند. همچنین این واکنش یکی از مهمترین روش‌ها برای تهیه آلکن‌های سه استخلافی است که دارای گروه‌های الکترون کشنده مثل CO_2R , COR , CN , NO_2 می‌باشند. از این آلکن‌ها به طور گسترده به عنوان حد واسطها در سنتز ترکیبات آلی استفاده می‌شود. طرح (۳-۱)



طرح (۳-۱)

۳-۱- یورازول

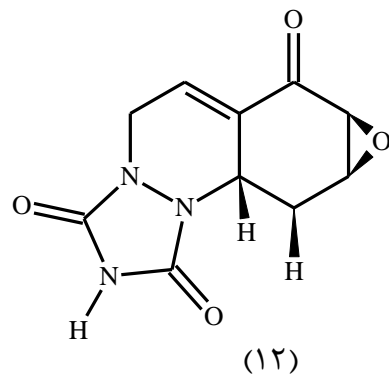
یورازول‌ها، ترکیبات حلقوی پنج عضوی هستند که دارای سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل غیر مجاور می‌باشند. نام آیوپاک این ترکیبات ۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱۱) می‌باشد. پروتون‌های متصل به نیتروژن‌های یورازول نسبتاً اسیدی هستند [۱۰].



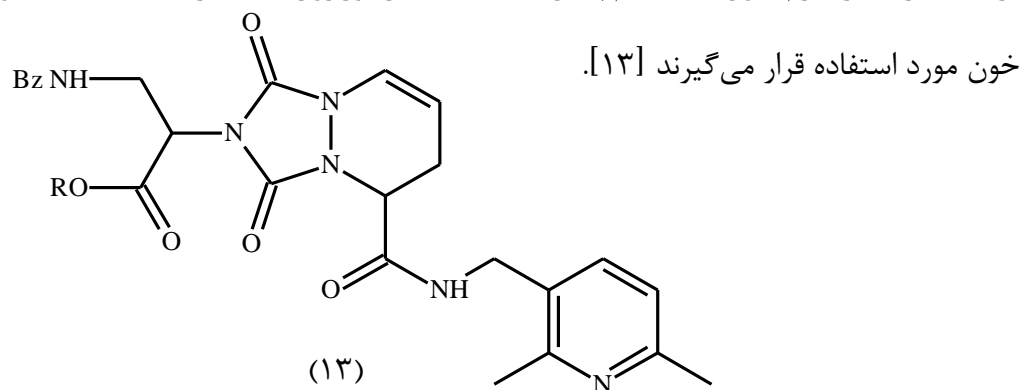
(۱۱)

۱-۳-۱- کاربرد یورازولها

یورازولها چه در آزمایشگاه و چه در صنعت ترکیبات بسیار مفیدی محسوب می‌شوند. یورازول‌های صنعتی به عنوان عامل کف‌کننده در پلاستیک‌ها، در تهیه‌ی کیسه‌های اتومبیل‌ها، در تولید علف‌کش‌ها و به عنوان نگهدارنده‌ی مواد غذایی استفاده می‌شوند. این ترکیبات در آزمایشگاه به عنوان ترکیبات جدید برای تولید هتروسیکل‌های متنوع و ترکیبات آلی فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰]. سنتز پلی‌مرهایی که در زنجیره اصلی‌شان حلقه یورازول دارند از موضوعات قابل توجه است، زیرا این دسته از پلی‌مرها پایداری حرارتی خوبی دارند. مشتقات یورازولی پلی‌مر شده در پلاستیک‌های گرمانرم، تهیه‌ی پوشش‌های مقاوم حرارتی، تایر اتومبیل‌ها با استحکام بالا و رزین‌های ملامین کاربرد گسترده‌ای دارند [۱۱]. از کاربردهای مهم دیگر یورازول‌ها، استفاده از این ترکیبات در پزشکی و صنعت داروسازی است. بعضی از مشتقات یورازول رفتار ضد تشنج یا ضد قارچ دارند [۱۲]. همچنین بعضی از مشتقات دیگر یورازول‌ها مانند ترکیب (۱۲) با کاهش تولید سلول‌های سرطانی به عنوان داروی ضد سرطان استفاده می‌شود.



از دیگر کاربردهای دارویی مشتقات یورازول فعالیت ضد چربی آن‌ها از طریق کم کردن میزان کلسترول و تری‌گلیسرید در سرم خون است. همچنین مشتقات دیگر یورازول مانند ترکیب (۱۳) به عنوان داروی انعقاد



۴-۱- کاتالیزرها و تقسیم‌بندی آنها

مناسب بودن یک کاتالیزگر در فرآیند شیمیایی اساساً به سه خصوصیت زیر بستگی دارد:

الف) فعالیت^۱ ب) گزینش‌پذیری^۲ ج) پایداری^۳

توانایی کاتالیزگر برای تبدیل مواد اولیه به محصولات مختلف (خواسته یا ناخواسته) را فعالیت گویند که این شاخص از روش‌های مختلف تعریف می‌شود:

بر اساس سرعت مصرف واکنش‌گر

بر اساس تبدیل واکنش‌گر

بر اساس عدد بازده

در یک واکنش شیمیایی بین واکنش‌گرها و محصولات حد واسطه‌هایی وجود دارند، کاتالیزگر باید توانایی فعال کردن واکنش‌هایی که منجر به تولید محصولات مطلوب می‌شوند را داشته باشد. به عبارتی دیگر، گزینش‌پذیری، توانایی کاتالیزگر جهت تولید محصول مطلوب از میان محصولات احتمالی می‌باشد.

پایداری یا عمر مفید کاتالیزگر، مدت زمانی است که کاتالیزگر یک حد کافی یا مطلوب از فعالیت یا گزینش‌پذیری را حفظ می‌کند.

به طور معمول پاسخ به این پرسش که کدام یک از پارامترهای فوق مهم‌تر از بقیه می‌باشند مشکل بوده زیرا در هر فرآیندی نوع نیاز خواسته شده از کاتالیزگر متفاوت است.

امروزه در علم کاتالیزرها با توجه به اصول شیمی سبز، علاوه بر ۳ عامل فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری، عامل دیگری نیز در عملکرد کاتالیزرها نقش مهمی ایفا می‌کند و آن ظرفیت بازیافت^۴ کاتالیزگر می‌باشد. پژوهشگران این عرصه در تلاش هستند تا کاتالیزگرهایی را طراحی کنند که علاوه بر سه پارامتر فوق، قابلیت بازیافت با روش‌های ارزان و آسان و استفاده در چرخه‌های متوالی را داشته باشند.

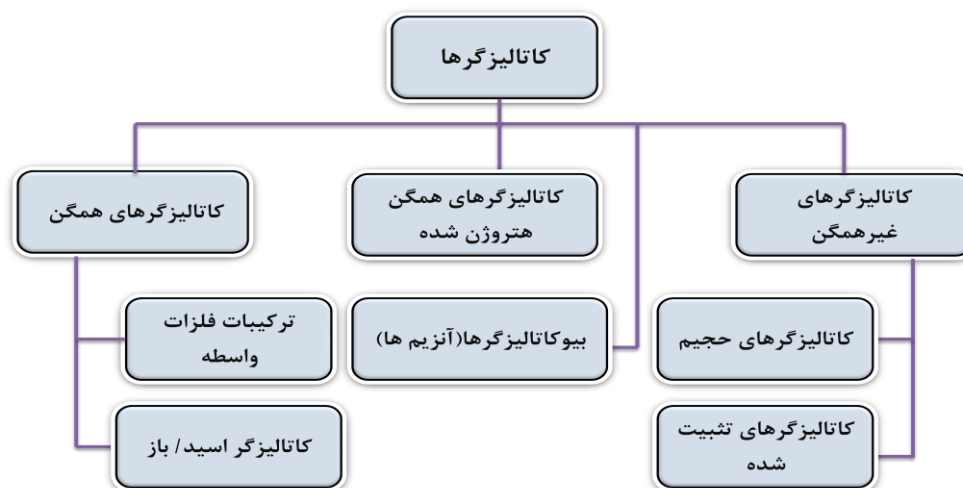
¹ Activity

² Selectivity

³ Stability

⁴ Recycle Capacity

کاتالیزگرهای متعدد شناخته شده تا به امروز، براساس معیارهای مختلفی مانند ترکیب، ساختار و حالت تراکم طبقه‌بندی می‌شوند. براساس حالت تراکم، کاتالیزگرها به دو دسته‌ی اصلی همگن^۱ و ناهمگن^۲ (کاتالیزگرهای حالت جامد^۳) تقسیم می‌شوند. همچنین اقسام واسطه‌ای نظیر کاتالیزگرهای همگن متصل شده به جامدات (کاتالیزگرهای تثبیت شده^۴) نیز وجود دارند [۱۴]. شکل (۱-۱)



شکل (۱-۱) طبقه‌بندی کاتالیزگرها

۱-۵- مقایسه کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن

فرآیندهای کاتالیزگری که در فاز مایع یا گاز به صورت یکنواخت صورت می‌گیرند، فرآیندهای کاتالیزگری همگن نامیده می‌شوند. کاتالیزگرهای همگن عموماً ترکیبات شیمیایی یا کمپلکس‌های کئوردینه‌شده معینی هستند که به همراه مواد واکنش‌دهنده در محیط واکنش در یک فاز توزیع شده‌اند. اسیدهای معدنی و ترکیبات فلز واسطه نمونه‌ای از این کاتالیزگرها هستند.

کاتالیزگرهای همگن با توجه به هم فاز بودن با مواد واکنش‌دهنده و پراکندگی^۵ بالا در محیط واکنش، فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیزگرهای ناهمگن از خود نشان می‌دهند. تحرک بالای مولکول‌ها، برخورد بیشتر کاتالیزگر و مولکول‌های ماده اولیه را در پی خواهد داشت. مواد واکنش‌دهنده از هر سمت می‌توانند

^۱ Homogenius

^۲ Hetrogenuse

^۳ Solid-Stae Catalysts

^۴ Suported Catalysts

^۵ Dspersion

به مراکز فعال کاتالیزگری نزدیک شده و واکنش در هر مرکز فعال موجب بلوکه شدن گروه‌های همسایه نخواهد شد. لذا این عامل به استفاده از مقادیر کمتر کاتالیزگر و شرایط ملایم‌تر واکنش منجر خواهد شد [۱۵-۲۰].

اما مشکل اصلی در کاتالیزگرهای همگن، مسئله جداسازی دشوار آن‌ها از مخلوط واکنش است که این مرحله اغلب با تولید مقدار زیادی پسماند و صرف انرژی زیاد همراه می‌باشد. برای جداسازی کاتالیزگرهای همگن اغلب باید مراحل پیچیده‌ای نظیر تقطیر، استخراج، تعویض یونی^۱ و..... مورد استفاده قرار گیرد. به علاوه استخراج یک کاتالیزگر گران، ممکن است منجر به تجزیه آن شود. بنابراین حذف این مراحل یکی از اهداف اصلی در تحقیقات علمی مدرن در زمینه کاتالیزگر می‌باشد.

مزایا و معایب کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن، که مکمل هم هستند، پژوهشگران را به آن داشت که سیستم‌هایی طراحی کنند که مزایای کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن را هم زمان داشته باشد. در این صورت فعالیت و گزینش‌پذیری بالای کاتالیزگر به همراه جداسازی آسان آن از محیط واکنش قابل دسترس خواهد بود. به همین منظور کاتالیزگرهای مختلفی نظیر کاتالیزگرهای فاز مایع تثبیت شده^۲ [۲۱-۲۲]، کاتالیزگرهای دوفازی^۳ [۲۳-۲۷]، استفاده از مایع یونی^۴ به عنوان حلال در فرآیندهای کاتالیزگری [۲۸-۳۱]، مایعات فوق بحرانی^۵ [۳۲-۳۴]، کاتالیزگرهای دندریمری^۶ [۳۵-۳۶] و کاتالیزگرهای تثبیت شده [۳۷-۴۷]، استفاده گردید.

۱-۶- نانو بوهمیت^۷

بوهمیت، اکسید هیدروکسید آلومینیوم، AlOOH ، با مقادیر مولکول‌های آب و اندازه‌ی بلوری گوناگون می‌باشد که جایگاه ویژه‌ای در تهیه‌ی کاتالیزگر و مواد گوناگون با پایه‌ی آلومینا دارد. بوهمیت دارای آرایش هگزاگونال از آنیون‌های اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت‌وجهی آن را کاتیون‌های آلومینیم پر

¹ Ionic exchange

² Supported liquid phase catalysts

³ Bphysic catalyst

⁴ Ionic liquid

⁵ Supercritical fluids

⁶ Dendrimeric catalysts

⁷ Nanobohemit

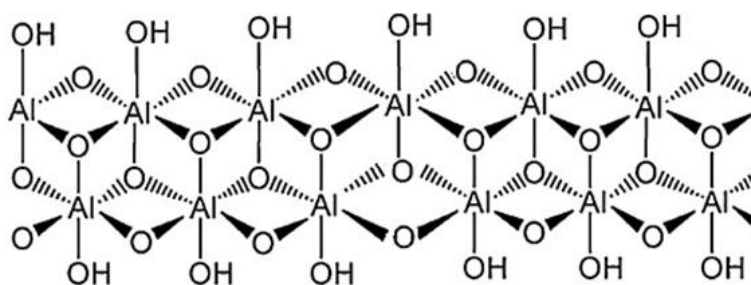
کرده‌اند. این ساختار از واحدهای $\text{AlO}_3(\text{OH})_2$ هشت‌وجهی انحراف یافته که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار گرفته‌اند، شکل گرفته است. اتم‌های اکسیژن که بر روی سطح بوهمیت قرار دارند دهنده‌های الکترون بوده که می‌توانند با گونه‌های الکتروفیل پیوند کووالانسی برقرار کنند. این ساختار با داشتن ذره‌هایی در ابعاد نانو، مساحت سطح بسیار بالایی داشته و می‌تواند در جایگاه یک نگهدارنده، برای ساخت نانو کاتالیزورها به کار رود.

نانوبوهمیت‌ها به سه روش تهیه می‌شوند [۴۸]:

۱- تبدیل هیدروترمال گیسیت، محصول میانی فرایند بایر در دماهای بالا در اتوکلاو

۲- رسوب از محلول بازی یا اسیدی نمک‌های آلومینیوم

۳- هیدرولیز الکوکسیدهای آلومینیوم در شرایط هیدروترمال.



برای تهیه کاتالیزورهای ناهمگن، کاتالیزورهای همگن را روی یک بستر جامد قرار می‌دهند. این بسترها می‌توانند پلیمرهای آلی یا معدنی باشند. به دلیل این‌که پلیمرهای معدنی پایداری حرارتی خیلی بالایی از خود نشان داده و هم‌چنین در مقابل تابش نور تخریب نمی‌شوند، بنابراین اهمیت بیشتری نسبت به پلیمرهای آلی دارند.

۱-۶-۱- کاربردهای نانو بوهمیت آلومینیم

روش‌های گوناگونی برای تهیه‌ی سرامیک‌ها وجود دارد. قدیمی‌ترین روش، مخلوط کردن مکانیکی اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی و حرارت دادن آن‌ها، و جدیدترین و بهترین روش، فرایند سل-ژل^۱ می‌باشد. امروزه

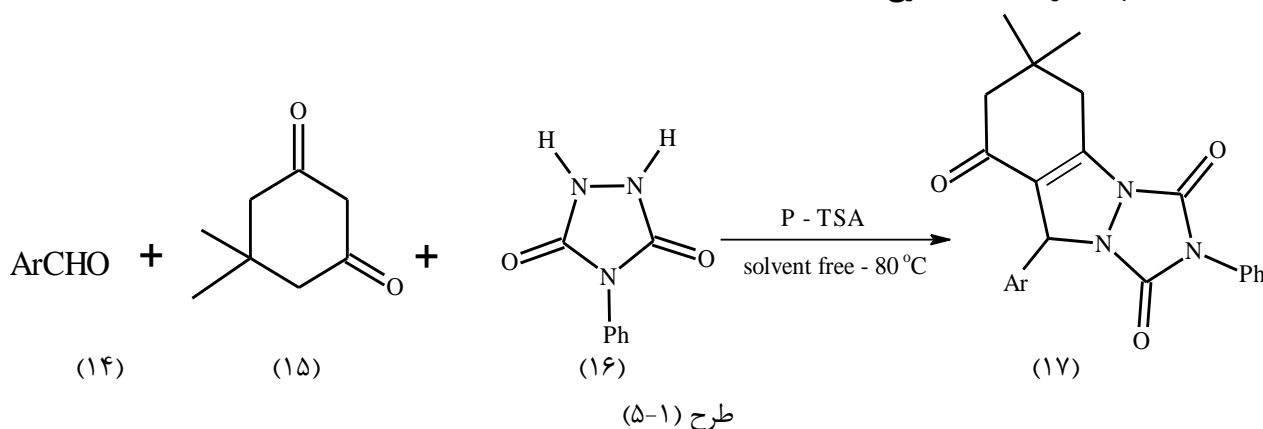
^۱ Sol-gel

آلکوکسیدهای فلزی یکی از پیش ماده‌های مهم در فرآیند سل-ژل محسوب می‌شوند، چرا که فرآورده‌ای خالص‌تر تولید می‌کنند [۴۹].

آلومینا یک اکسید فلزی-سرامیکی حاصل از روش سل-ژل است که فرم نانو ساختار آن از پایداری حرارتی مطلوب، پایداری شیمیایی مناسب، پایداری مکانیکی قابل قبول، سطح ویژه‌ی بزرگ، اسیدیته‌ی سطحی و واکنش‌پذیری با فلزات واسطه برخوردار است، مهمترین کاربرد آلومین‌های فعال در پتروشیمی عبارتست از: حذف کلریدها از مایعات پتروشیمیایی، برای حذف گوگرد از گاز طبیعی و تصفیه‌ی نفت، و حذف آلودگی‌هایی مانند ترکیبات وانادیوم و نیکل.

۷-۱- سنتز مشتقات ایندازول با استفاده از انواع کاتالیزورها

در سال ۲۰۰۷ تری‌آزولو [a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱-تری‌اون، از واکنش دیمدون، یورازول و آلدهیدهای آروماتیک بدون استفاده از حلال و در حضور کاتالیزگر همگن پارا تولوئن سولفونیک‌اسید با راندمان (۷۸-۹۰٪) تهیه گردید [۱۳]. طرح (۵-۱)



اگرچه واکنش فوق در حضور کاتالیزگر همگن به راحتی انجام می‌گیرد، اما استفاده از مقدار زیاد کاتالیزگر و عدم بازیابی آن از معایب این روش سنتزی می‌باشد.

در روشی دیگر، مشتقات تری‌آزولو [a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱-تری‌اون با استفاده از کاتالیزگر سیلیکا سولفوریک‌اسید در شرایط بدون حلال سنتز گردیدند که میانگین زمان لازم برای انجام واکنش، ۲۴۰ دقیقه بوده است مدت زمان طولانی از معایب این روش است [۵۰].

پلی اتیلن گلايکول سولفونه (PEG-SO₃H) [۵۱]، آلومینیوم سیلیکات متخلخل (AIKIT-5) [۵۲]، و هم چنین هتروپلی اسید (H₄SiW₁₂O₄₀) [۵۳]، از جمله کاتالیزورهای ناهمگنی هستند که واکنش فوق در حضور این کاتالیزورها با موفقیت صورت گرفته است. نتایج این واکنش‌ها در جدول (۱-۱) آورده شده است. جدول (۱-۱) مقایسه‌ی کاتالیزورهای مختلف در سنتز ترکیب تری‌آزولو [a-۲،۱] ایندازول ۸،۳،۱ تری‌اون، (۱۷f) با استفاده از واکنش دیمدون-یورازول-آلدهیدهای آروماتیک

ردیف	کاتالیزگر	حلال	دما °C	زمان (دقیقه)	بهره‌ی واکنش (%)	مرجع
۱	پلی اتیلن گلايکول سولفونه (۱۰ مول درصد)	-	۸۰	۳۵	۹۰	[۵۱]
۲	آلومینیوم سیلیکات متخلخل (۰/۱۵) گرم	استونیتریل	۸۰	۶۰	۸۴	[۵۲]
۳	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (۰/۲) گرم	-	۱۰۰	۴۰	۷۵	[۵۳]

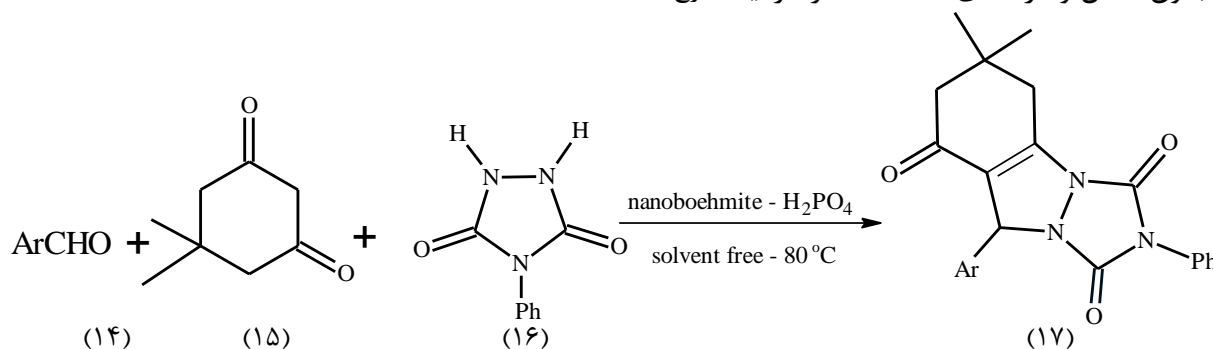
فصل دوم

بحث و بررسی

۱-۲- بحث و بررسی نتایج

با توجه به کاربردهای متنوع ترکیبات ایندازول، ارائه‌ی یک روش نوین و کارآمد جهت سنتز این دسته از ترکیبات، لازم به نظر می‌رسد. بررسی متون علمی نشان می‌دهد که تا کنون از نانو بوهمیت به عنوان بستر جامد برای سنتز این ترکیبات استفاده نشده است. از این رو در این پروژه مشتقات تری‌آزولوایندازول با استفاده از واکنش دیمدون، فنیل‌یورازول و آلدهیدهای آروماتیک در حضور نانو بوهمیت-فسفریک اسید در

شرایط بدون حلال و در دمای 80°C سنتز گردید. طرح (۱-۲)



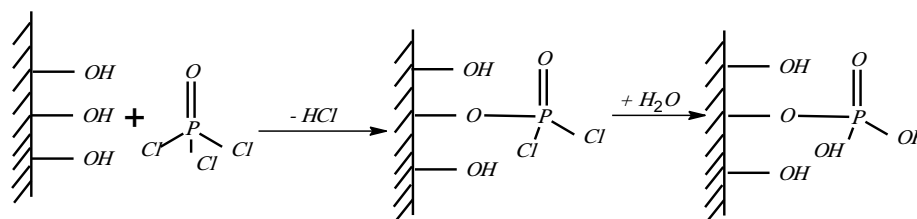
طرح (۱-۲)

۲-۲- سنتز نانو بوهمیت

نانو بوهمیت مورد استفاده در سنتز مشتقات یورازول به روش سل-ژل از هیدرولیز آلومینیم-۲- بوتوکسید تهیه شد. اندازه‌ی ذرات به دست آمده ۵-۱۰ nm بوده و سطح ویژه آن $326 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد [۴۸].

۱-۲-۲- سنتز نانو ذرات بوهمیت-فسفریک اسید

از واکنش ترکیب POCl_3 با گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانو بوهمیت، نانو بوهمیت عامل‌دار شده با گروه فسفریل کلراید تهیه شد که پس از جذب آب به نانو بوهمیت-فسفریک اسید تبدیل می‌شود. طرح (۲-۲)



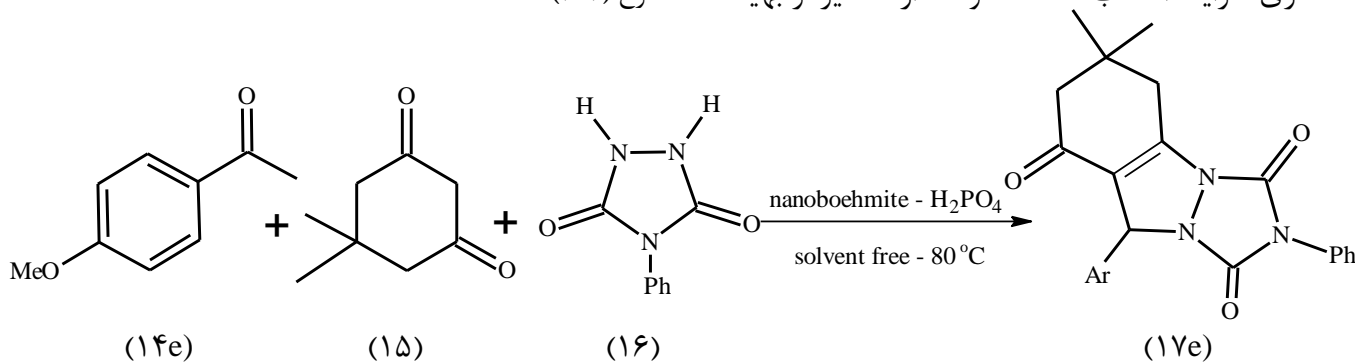
طرح (۲-۲)

در طیف IR نانوبوهمیت یک نوار قوی در 3500 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH است. در حالی که در طیف IR نانو بوهمیت-فسفریک اسید، نوارهای کششی مربوط به گروه‌های P-O-H، P=O، و P-O در نواحی 1651 ، 3328 و 1078 cm^{-1} مشاهده می‌شوند (طیف‌های شماره ۱ و ۲). هم‌چنین طیف XRD گرفته شده این ترکیب حفظ ساختار نانو بوهمیت پس از عامل‌دار شدن را تأیید می‌کند (طیف شماره ۳).

۳-۲- بهینه نمودن شرایط واکنش

واکنش پارامتوکسی بنزالدهید (۱۴e)، فنیل‌یورازول (۱۶) و دیمدون (۱۵) به عنوان واکنش‌الگو برای بهینه

سازی شرایط انتخاب شده دما و مقدار کاتالیزگر بهینه شد. طرح (۳-۲)



طرح (۳-۲)

برای انجام هر بار واکنش میزان ۱ میلی‌مول دیمدون، ۱ میلی‌مول پارامتوکسی بنزالدهید و ۱ میلی‌مول فنیل‌یورازول در شرایط بدون حلال استفاده گردید. جدول (۱-۲).

همان‌طور که در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود، مقدار بهینه کاتالیزگر، ۰/۰۱۵ گرم می‌باشد. با افزایش مقدار کاتالیزگر به ۰/۰۲ گرم تغییری در بهره‌ی واکنش مشاهده نشده در حالی که با کاهش آن تا ۰/۰۱ گرم بهره‌ی واکنش به ۵۰ درصد کاهش یافت.

اثر دما بر بهره‌ی واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش دما تا 100°C تأثیر چندانی بر بهره‌ی واکنش مشاهده نشد؛ در حالی که کاهش دما باعث کاهش راندمان می‌گردد. واکنش دیگری با شرایط بهینه

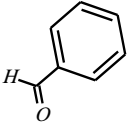
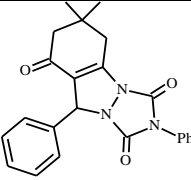
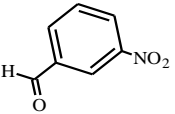
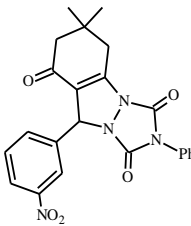
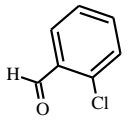
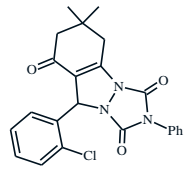
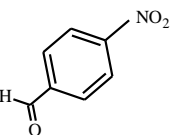
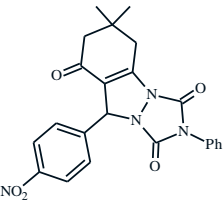
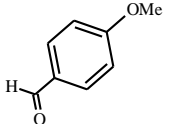
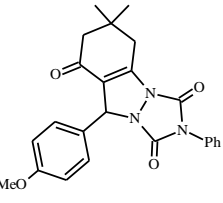
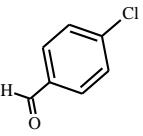
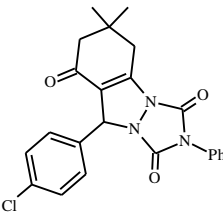
شده از نظر دما در غیاب کاتالیزگر انجام گرفت که محصولی مشاهده نشد. این امر نشان می‌دهد که کاتالیزگر تأثیر به‌سزایی در انجام واکنش دارد.

جدول (۱-۲) بهینه‌سازی شرایط واکنش از نظر حلال، دما و کاتالیزگر

ردیف	حلال	میزان کاتالیزگر (گرم)	دما °C	زمان (دقیقه)	بهره‌ی واکنش (%)
۱	-	۰/۰۱۵	۸۰	۱۰	۸۰
۲	-	۰/۰۲	۸۰	۱۰	۸۰
۳	-	۰/۰۱	۸۰	۱۰	۵۰
۴	-	۰/۰۱۵	۱۰۰	۱۰	۸۰
۵	-	-	۸۰	-	-
		۰/۰۱۵	۶۰	-	-
۶	-	۰/۰۱۵	دمای محیط		-
۷	-	۰/۰۱۵ نانوبوهمیت	۸۰	-	-

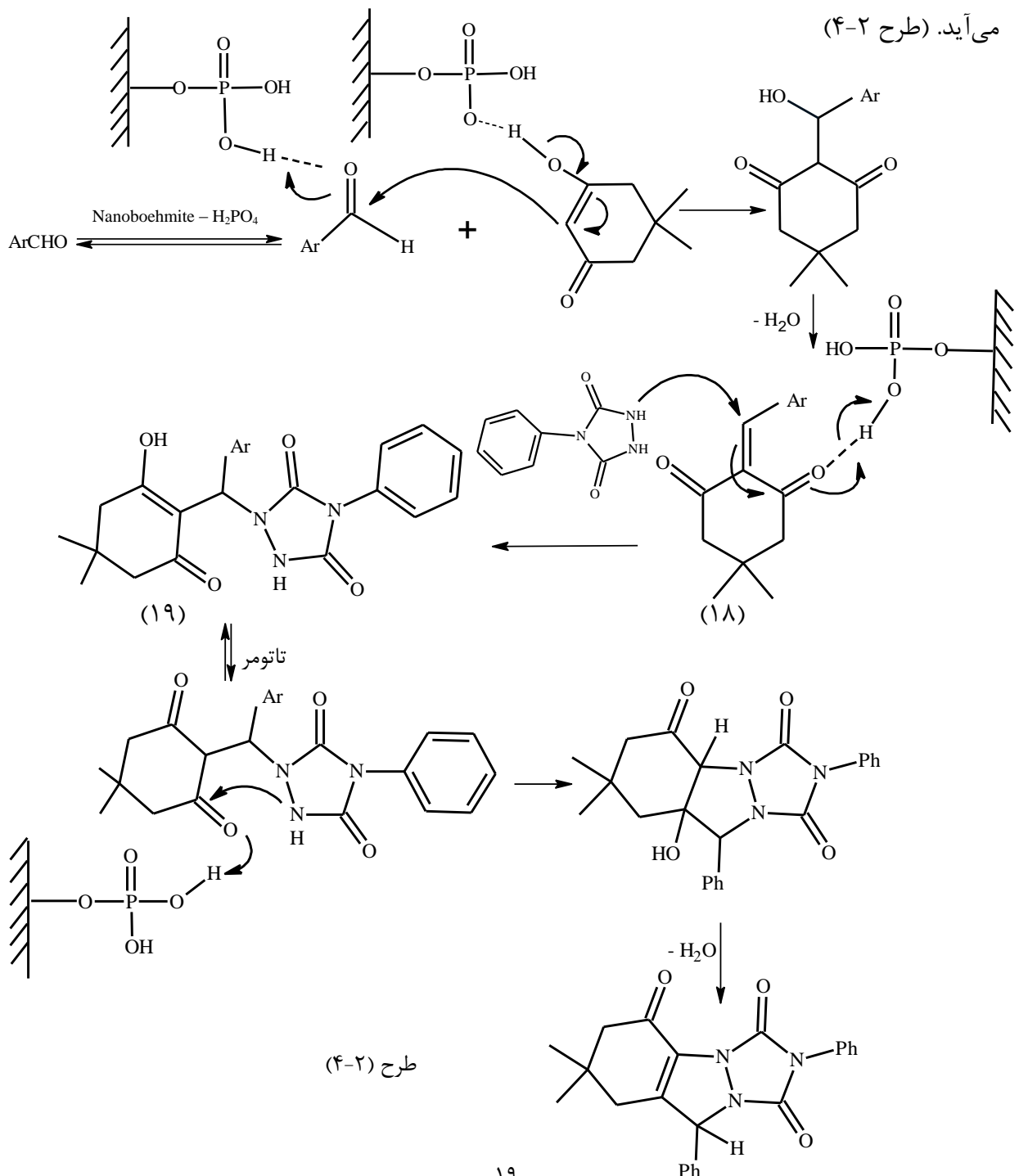
بنابر این شرایط بهینه برای تهیه‌ی مشتقات تری‌آزولوآیندازول در مجاورت نانو ذرات بوهمیت-فسفریک اسید استفاده از دمای ۸۰°C و ۰/۰۱۵ گرم کاتالیزگر می‌باشد. به منظور نشان دادن کارایی این کاتالیزگر مشتقات دیگر در شرایط بهینه سنتز گردیدند. در این راستا، مشتقات متفاوتی از آلدهید آروماتیک با دیمدون و فنیل‌یورازول تحت شرایط واکنش قرار گرفته و مشتقات تری‌آزولوآیندازول با بهره‌ی خوب و در مدت زمان مناسب سنتز گردیدند. همانطور که در جدول (۲-۲) مشاهده می‌شود، محصول حاصل از مشتق ۴-متوکسی‌بنزآلدهید در زمان کوتاه‌تری به دست آمده است که احتمالاً بدلیل قدرت الکترون‌دهندگی گروه متوکسی و افزایش خاصیت بازی اکسیژن گروه کربونیل، جذب پروتون از کاتالیزگر سریع‌تر صورت می‌گیرد.

جدول (۲-۲) مشتقات سنتز شده تری‌آزولوایندازول با استفاده از کاتالیزگر نانو ذرات بوهمیت-فسفریک اسید

ردیف	آلدهید	محصول	زمان (min)	نقطه ذوب مرجع °C	نقطه ذوب °C	بهره‌ی واکنش (%)
۱	 (۱۴a)	 (۱۷a)	۲۰	۱۸۸-۱۹۰	۱۹۰-۱۹۲	۵۰
۲	 (۱۴b)	 (۱۷b)	۳۰	۱۲۶-۱۲۸	۱۲۸-۱۳۱	۵۰
۳	 (۱۴c)	 (۱۷c)	۱۵	۱۷۳-۱۷۵	۱۷۷-۱۷۹	۷۸
۴	 (۱۴d)	 (۱۷d)	۲۰	۱۷۵-۱۷۷	۱۷۵-۱۷۷	۶۰
۵	 (۱۴e)	 (۱۷e)	۱۰	-	۱۰۶-۱۰۸	۸۰
۶	 (۱۴f)	 (۱۷f)	۱۵	۱۶۶-۱۶۸	۱۶۸-۱۷۰	۸۰

۴-۲- مکانیسم واکنش

مکانیسم پیشنهادی این واکنش، یک مکانیسم دو مرحله‌ای است که در آن نانوبوهمیت-فسفریک اسید نقش اسید برونستد را بازی می‌کند. حدواسط اول این واکنش (۱۸)، محصول تراکم نووناگل است که از واکنش آلدهید با دیمدون بوجود آمده، سپس نیتروژن ترکیب فنیل‌یورازول به حدواسط (۱۸) غیر اشباع حمله کرده و با انجام واکنش مایکل باعث تشکیل ترکیب (۱۹)، می‌گردد، در نهایت با حمله‌ی نیتروژن دیگر فنیل‌یورازول به گروه کربونیل دیمدون و سپس خروج یک مولکول آب، مشتقات تری‌آرلواینزازول بدست



۲-۵- شواهد طیفی مشتقات تری آزولو [a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱ تری اون

۲-۵-۱) ۶، ۷-دی هیدرو-۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-کلروفنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون (۱۷f)

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیل در موقعیت ۶ ترکیب، به صورت دوتایی در $\delta 1/2$ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های CH_2 در موقعیت ۵ به صورت یکتایی در $\delta 2/55$ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه CH_2 در موقعیت ۷ به صورت یکتایی در $\delta 2/78$ با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شوند. هم‌چنین پروتون CH موقعیت ۹ ترکیب به صورت یکتایی در $\delta 6/35$ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک به صورت چندتایی در $7/40-7/14$ با سطح زیر پیک ۹ پروتون مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۴).

در طیف IR این ترکیب در قرص KBr، جذب‌های کششی گروه کربونیل کتونی در 1660 cm^{-1} و کربونیل‌های آمیدی در 1724 cm^{-1} و 1785 cm^{-1} مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۵).

۲-۵-۲) ۶، ۷-دی هیدرو-۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(متوکسی فنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو

[a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون (۱۷e)

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیل در موقعیت ۶ ترکیب، به صورت دوتایی در $\delta 1/2$ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون‌های CH_2 در موقعیت ۵ به صورت یکتایی در $\delta 2/75$ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه CH_2 در موقعیت ۷ به صورت یکتایی در $\delta 3/6$ با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شوند. هم‌چنین پروتون‌های گروه متوکسی روی حلقه‌ی آروماتیک، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر می‌شوند. از طرفی پروتون CH موقعیت ۹ ترکیب به صورت یکتایی در $\delta 6/85$ با سطح زیر پیک یک پروتون

و پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک به صورت چندتایی در $\delta 7/35-7/75$ با سطح زیر پیک ۹ پروتون مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۶).

در طیف IR این ترکیب در قرص KBr، جذب‌های کششی گروه کربونیل کتون در 1664 cm^{-1} و کربونیل‌های آمیدی در 1722 cm^{-1} و 1799 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. (طیف شماره ۷)

۲-۵-۳، ۶-دی‌هیدرو ۶، ۶-دی‌متیل-۲-فنیل-۹- (۳-نیتروفنیل)-[۴،۲،۱]-تری‌آزولو [a-۲،۱] ایندازول-۸،۳،۱-(۹H-۵H-۲H) -تری‌اون (۱۷b)

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیل در موقعیت ۶ ترکیب، به صورت دوتایی در $\delta 1/0$ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های CH_2 در موقعیت ۵ به صورت یکتایی در $\delta 2/30$ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه CH_2 در موقعیت ۷ به صورت یکتایی در $\delta 2/72$ با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شوند. همچنین پروتون CH موقعیت ۹ ترکیب به صورت یکتایی در $\delta 6/85$ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک به صورت چندتایی در $\delta 7/35-7/75$ با سطح زیر پیک ۹ پروتون مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۸).

در طیف IR این ترکیب در قرص KBr، جذب‌های کششی گروه کربونیل کتون در 1660 cm^{-1} و کربونیل‌های آمیدی در 1760 cm^{-1} مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۹).

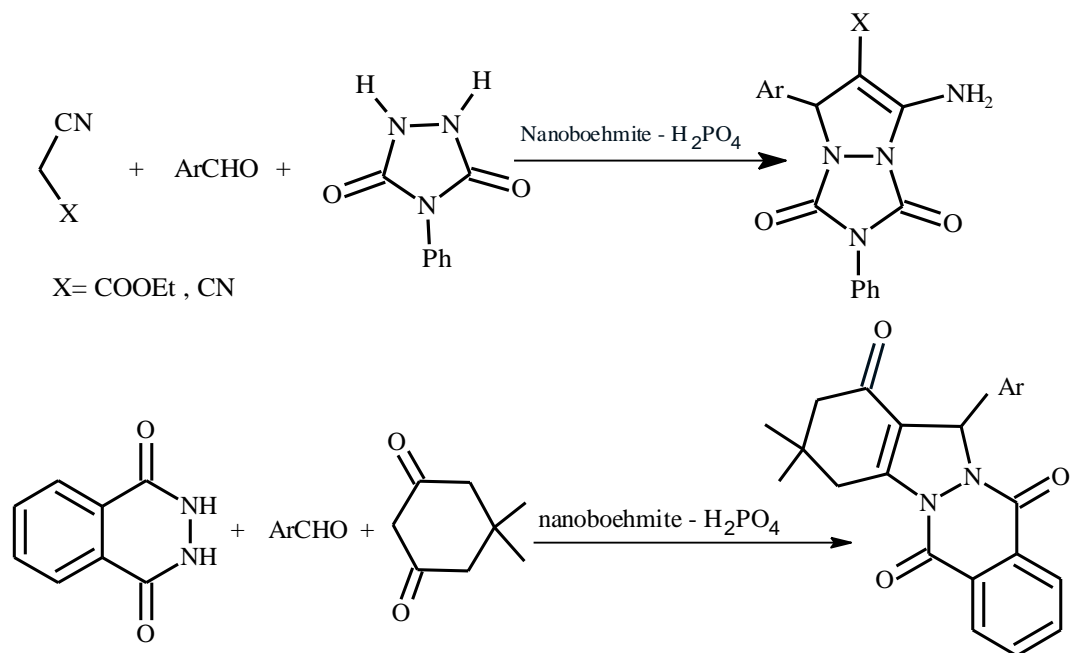
۲-۶- نتیجه‌گیری

در این بررسی، مشتقات تری‌آزولو ایندازول در حضور نانو بوهمیت-فسفریک اسید سنتز گردید. استفاده از این کاتالیزگر از این جهت اهمیت دارد که واکنش با استفاده از مقادیر بسیار کم کاتالیزگر در مدت زمان مطلوب و بازده بالا در شرایط بدون حلال صورت می‌گیرد.

۷-۲- آینده‌نگری

می‌توان از کاتالیزگر نانو بوهمیت-فسفریک اسید در سایر واکنش‌های چند جزئی شناخته شده یا جدید

استفاده کرد که به چند مورد اشاره می‌شود:



فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌های ($^1\text{H-NMR}$) به وسیله‌ی دستگاه 80 MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته به صورت یکتایی (s) و چندتایی (m) مشخص شده‌اند. از (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است.

طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت گردیده‌اند. طیف‌های ترکیبات به صورت قرص KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند.

نقاط ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead / Electrothermal اندازه‌گیری شده است.

pH نانوبوهمیت اسیدی با استفاده از دستگاه Ph متر Metrohm مدل 780 اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه شیمیایی از شرکت‌های تجاری اکروس^۱ و مرک^۲ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۳- تهیه‌ی کاتالیزگر نانو بوهمیت-فسفریک اسید

جهت سنتز نانوبوهمیت-فسفریک اسید مقدار $0/5$ گرم از نانوبوهمیت [۴۸]، را به 5 میلی لیتر دی‌کلرومتان اضافه کرده و سپس مقدار $0/3$ میلی لیتر فسفریل کلراید به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد. سوسپانسیون حاصل به مدت 24 ساعت در دمای اتاق همزده شد تا خروج گاز هیدروکلریک اسید کامل شود. مخلوط واکنش حاصل صاف شده و دو بار بوسیله‌ی استون شستشو شده، در دمای اتاق خشک شد. برای اندازه‌گیری pH نانوبوهمیت-فسفریک اسید مقدار $0/1$ گرم از آن را به 3 میلی لیتر آب اضافه کرده و pH آن اندازه‌گیری شد، که pH مشاهده شده برابر $5/1$ می‌باشد.

1-Across
2-Merck

۳-۴- روش عمومی برای تهیه مشتقات تری آزولو [a-۲,۱] ایندازول-۸,۳,۱ تری اون

آلدئید آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول، ۰/۱۴۰ گرم) و فنیل یورازول (۱ میلی مول، ۰/۱۷۷ گرم) به یک لوله آزمایش اضافه شده. سپس مقدار ۰/۰۱۵ گرم از کاتالیزگر نانوبوهمیت-فسفریک اسید به آن اضافه گردید. مخلوط فوق روی همزن مغناطیسی بوسیله مگنت در دمای ۸۰°C به هم زده شد. پیشرفت واکنش بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک با مخلوط دو حلال متانول و کلروفرم به نسبت ۳:۹۷ به عنوان فاز متحرک دنبال شد. بعد از اتمام واکنش، به مخلوط واکنش کلروفرم اضافه شده و کاتالیزگر صاف گردید. محلول زیر صافی بعد از تغلیظ شدن، صاف و رسوب حاصل در اتانول متبلور شد. نقطه ذوب، زمان انجام واکنش، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر می-باشد.

۳-۴-۱) ۶-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-کلروفنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H) تری اون (۱۷f)

نقطه ذوب: ۱۷۰-۱۶۷°C زمان: ۱۵ min بهره‌ی واکنش: ۸۰٪

¹HNMR, (۸۰MHz, DMSO-d₆): ۱/۲۰ (s, ۶H, ۲CH₃), ۲/۵۵ (s, ۲H, CH₂), ۲/۷۸ (s, ۲H, CH₂), ۶/۳۵ (s, ۱H, CH), ۷/۱۴-۷/۴۰ (m, ۹H, ArH),

IR (KBr): ۱۷۸۵ (w), ۱۷۲۴ (s), ۱۶۶۰ (s), cm⁻¹.

۳-۴-۲) ۶-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-متوکسی فنیل)-[۴,۲,۱]-تری آزولو [a-۲,۱]

[a ایندازول-۸,۳,۱-(۹H-۵H-۲H) تری اون (۱۷e)

نقطه ذوب: ۱۰۸-۱۰۶°C زمان: ۱۰ min بهره‌ی واکنش: ۸۰٪

¹HNMR, (۸۰MHz, DMS-d₆): ۱/۳۰ (s, ۶H, ۲CH₃), ۲/۳۰ (s, ۲H, CH₂), ۲/۷۵ (s, ۲H, CH₂), ۳/۶۰ (s, ۳H, OCH₃) ۵/۵۰ (s, ۱H, CH), ۶/۸۵-۷/۳۵ (m, ۹H, ArH),

IR (KBr): ۱۷۹۹ (w), ۱۷۲۲ (s), ۱۶۶۹(s), cm^{-1} .

۳-۴-۳، ۷-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۳-نیترو فنیل)-[۴،۲،۱]-تری آزولو [a-۲،۱]

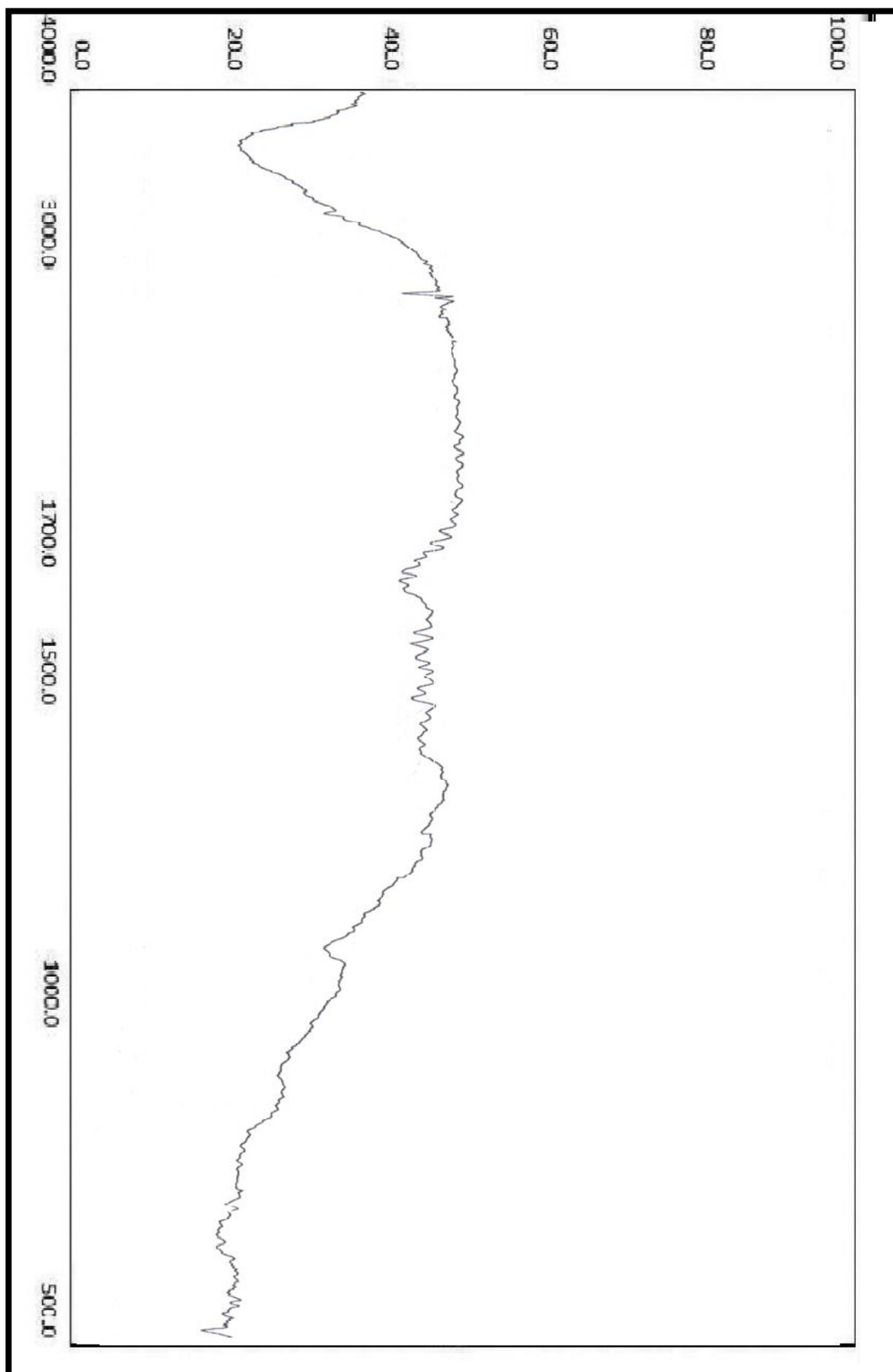
ایندازول-۸،۳،۱-(۹H-۵H-۲H)-تری اون (۱۷b)

نقطه‌ی ذوب: ۱۲۷-۱۳۰ °C زمان: ۳۰ min بهره‌ی واکنش: ۵۰٪

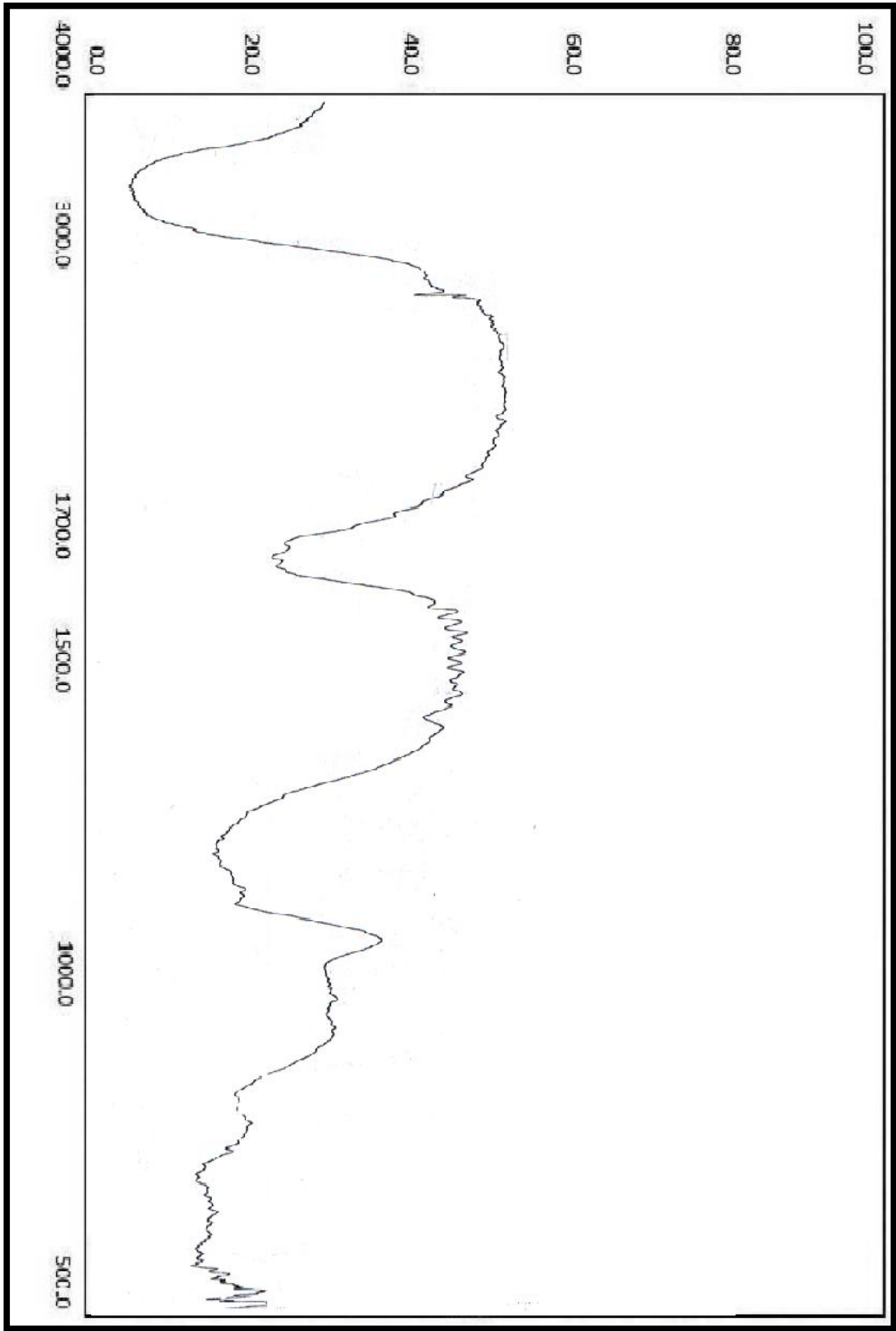
$^1\text{HNMR}$, (۸۰MHz, $\text{DMSO-}d_6$): ۱/۱۰ (s, ۶H, ۲ CH_3), ۲/۳۰ (s, ۲H, CH_2), ۲/۷۲ (s, ۲H, CH_2), ۶/۸۵ (s, ۱H, CH), ۷/۳۵-۷/۷۵ (m, ۹H, ArH),

IR(KBr): ۱۷۶۰ (s,br), ۱۶۶۰ (w), cm^{-1} .

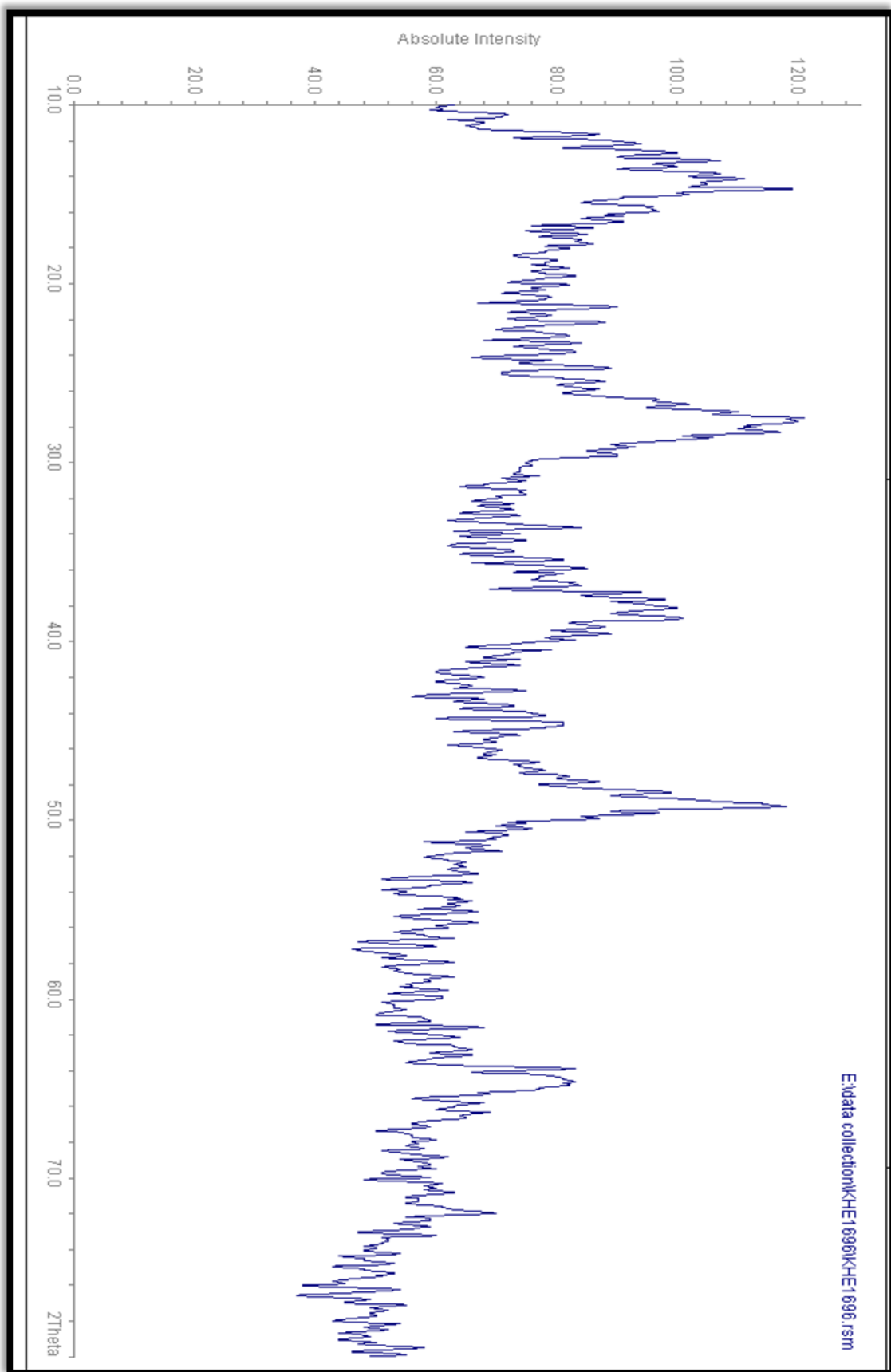
ضمیمہ



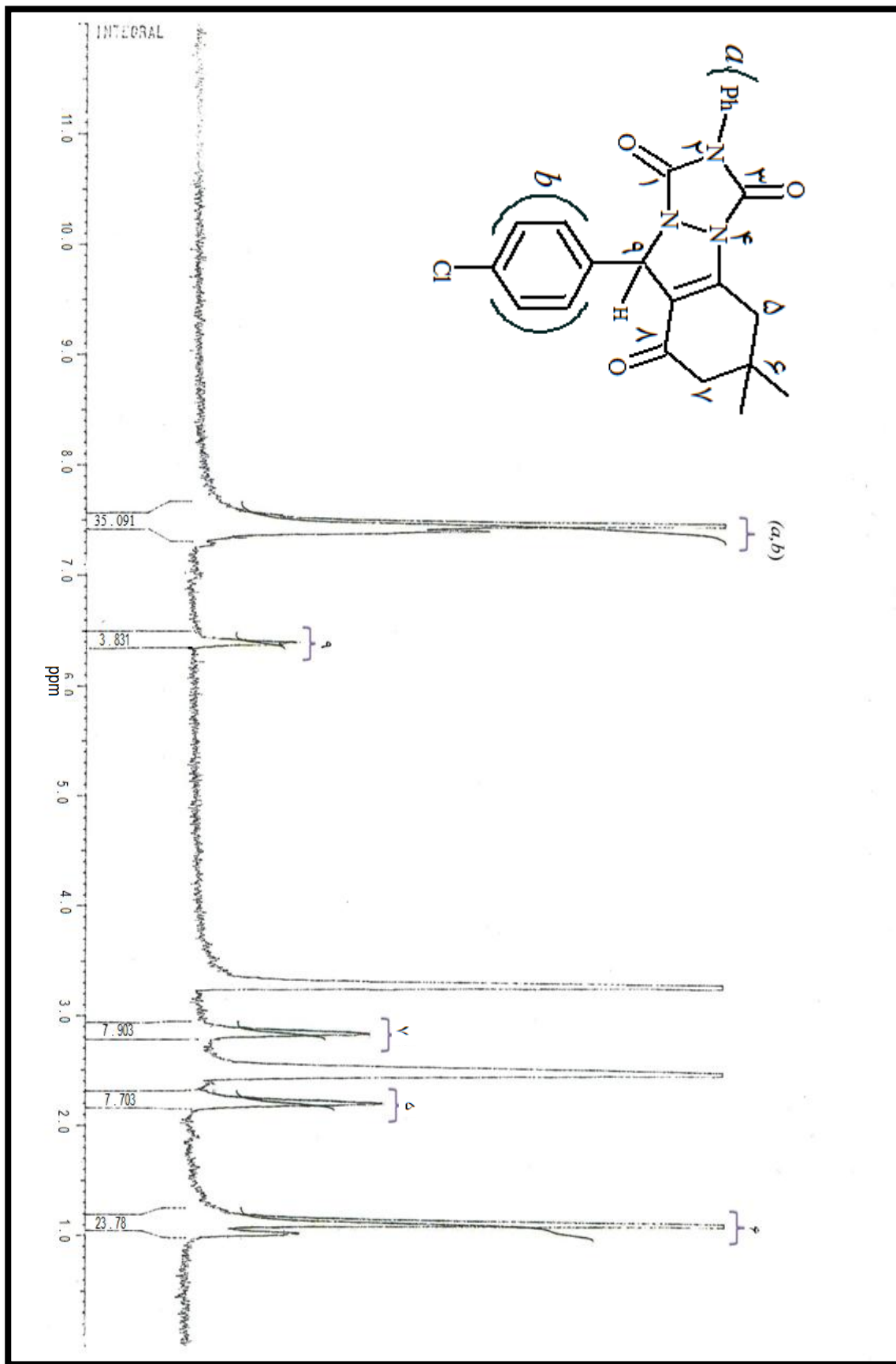
طیف شماره (۱): طیف مادون قرمز (KBr) نانو بوهمیت



طیف شماره (۲): طیف مادون قرمز (KBr) نانوبوهمیت-فسفریک اسید

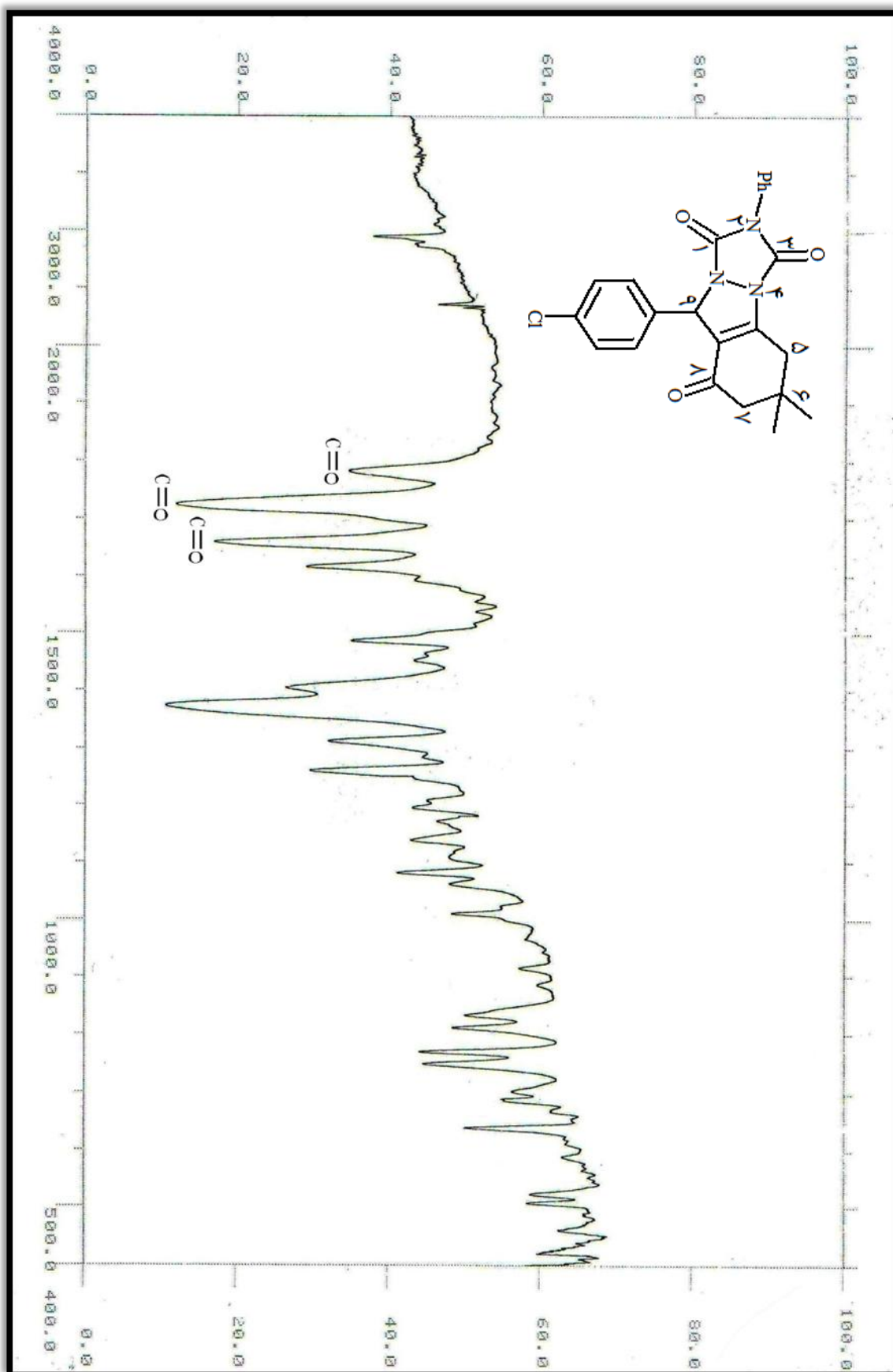


طیف شماره (۳): (XRD) نانوبوهمیت-فسفریک اسید



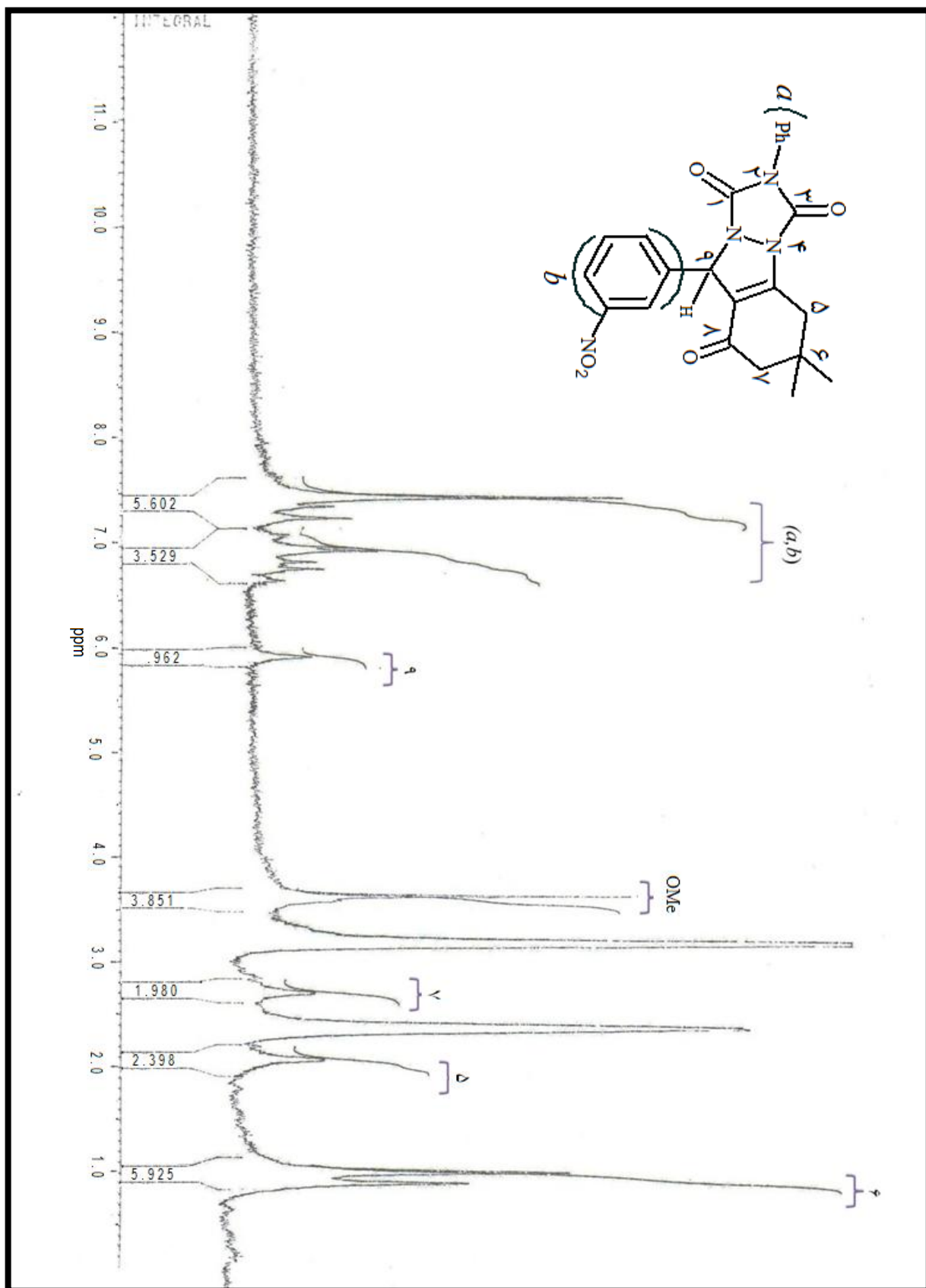
طیف شماره (۴): ($^1\text{H NMR}$) ۶، ۷-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-کلرو فنیل)-[۴،۲،۱]-تری آزولو [۲،۱- a] ایندازول-۸،۳،۱- ΔH -

(۹H)-تری اون (۱۷f)



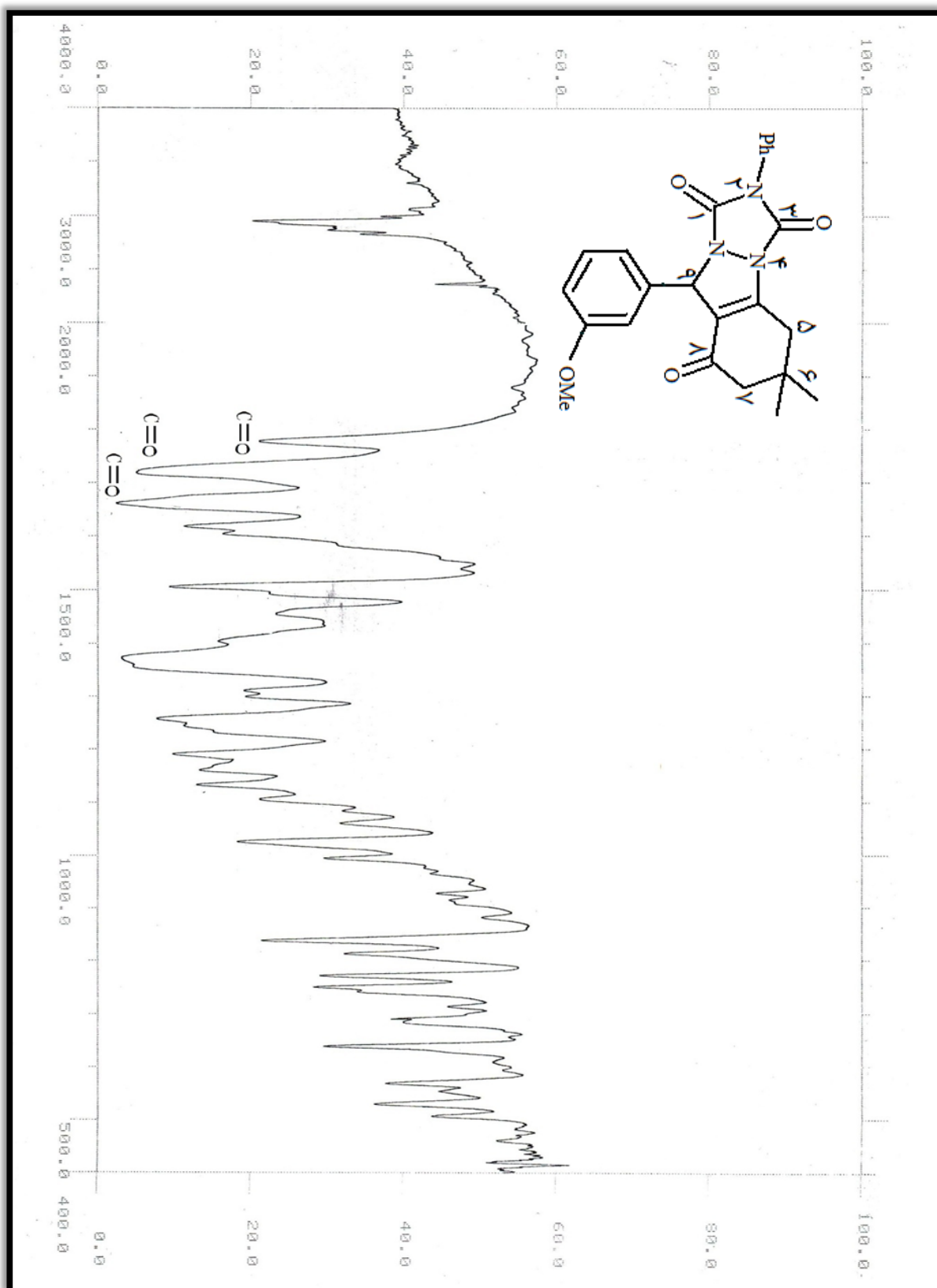
طیف شماره (۵): طیف مادون قرمز (KBr) ۷،۶-دی هیدرو ۶،۶-دی متیل ۲-فنیل-۹-(۴-کلروفنیل)-[۴،۲،۱]-تری آزولو [a-۲،۱] ایندازول-۸،۳،۱-۲H-

(۱۷f) تری اون (۹H-۵H)



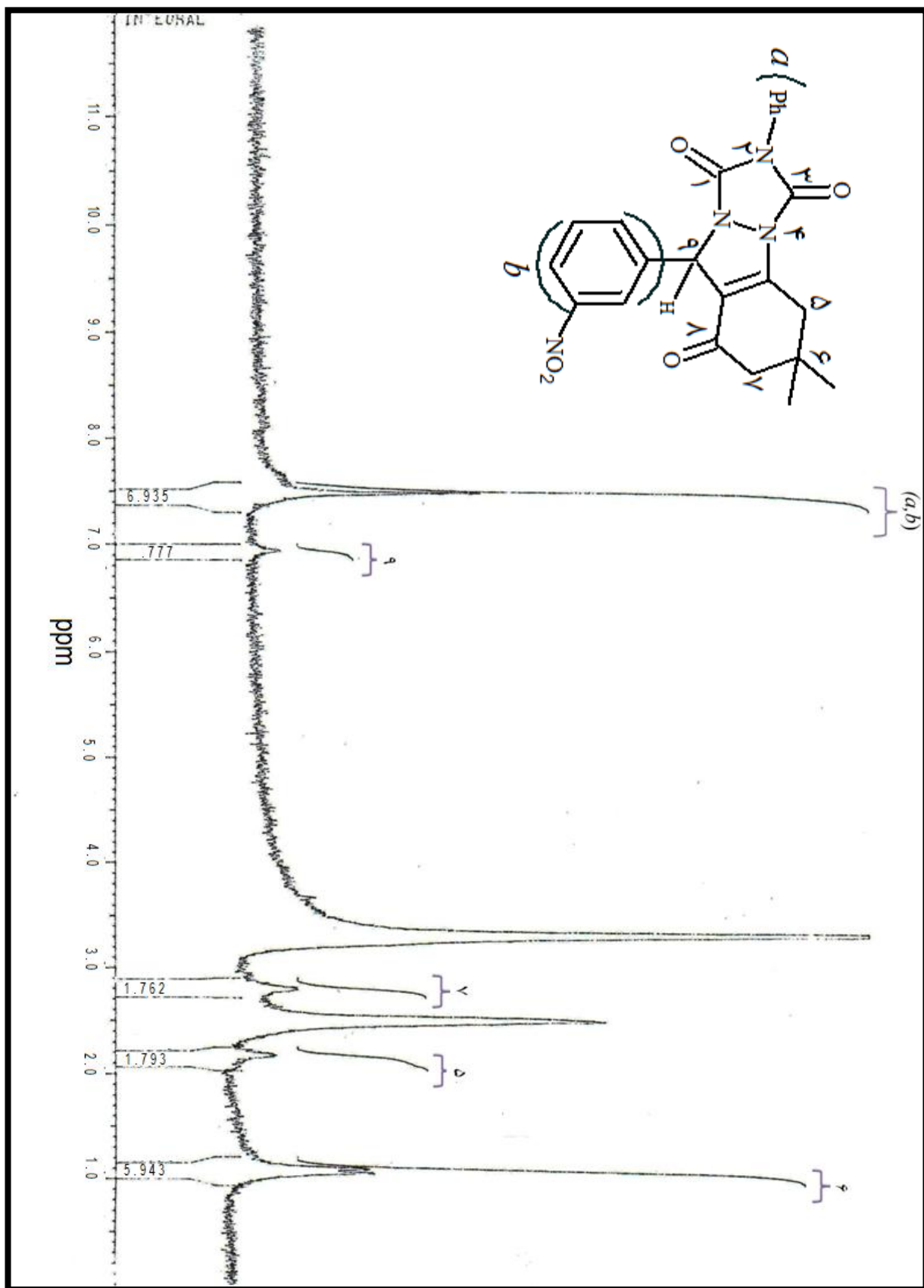
طیف شماره (۶): ($^1\text{H NMR}$) طیف مادون قرمز (KBr) ۶، ۷-دی هیدرو-۶،۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-متوکسی فنیل)-تری آزولو [۲،۱-*a*]

ایندازول-۸،۳،۱-تری اون (۱۷e)



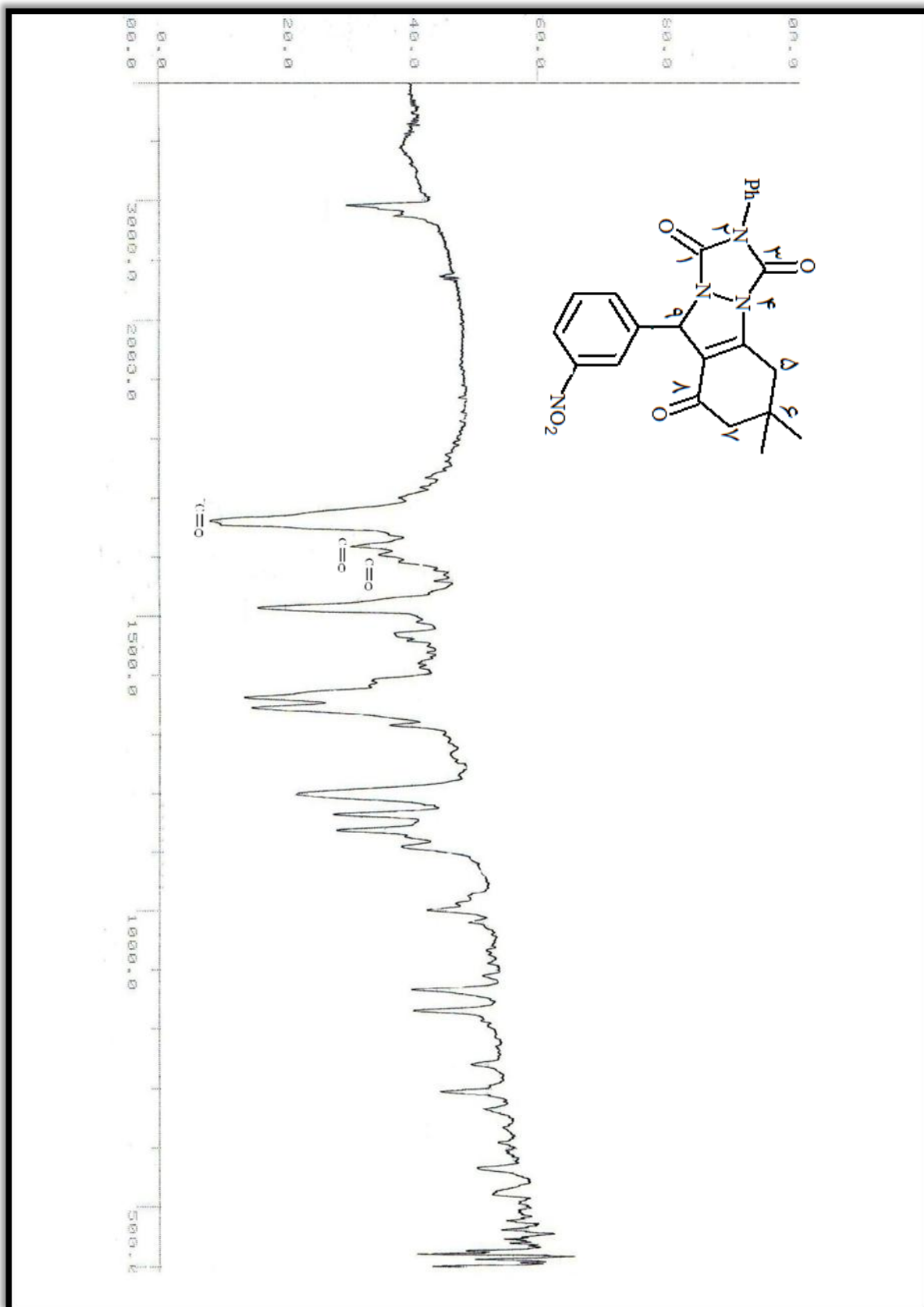
طیف شماره (۷): طیف مادون قرمز (KBr) ۶، ۷-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۴-متوکسی فنیل)-[۴، ۲، ۱]-تری آزولو [a-۲، ۱] ایندازول-۸، ۳، ۱

(۱۷e)-تری اون (۹H-۵H-۲H)



طیف شماره (۸): ($^1\text{HNMR}$) ۶، ۷-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۳-نیترو فنیل)-[۴،۲،۱]-تری آزولو [۲،۱-*a*] ایندازول-۸،۳،۱- δH -

(۹H-تری اون (۱۷b))



طیف شماره (۹) : طیف مادون قرمز (KBr) ۶، ۷-دی هیدرو ۶، ۶-دی متیل-۲-فنیل-۹-(۳-نیتروفنیل)-[۴،۲،۱]-تری آزولو [a-۲،۱] ایندازول-۸،۳،۱

(۹H-۵H-۲H)-تری اون (۱۷b)

مراجع

References

- [1] Dabiri, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6123.
- [2] Jones, G. *org. react.* **1967**, *15*, 204.
- [3] House, H. O. *Modern Synthetic Reaction, 2nd Ed.* Benjamin, Menlo Park. **1972**, 646.
- [4] Reeves, R. L. *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Ed. Patai, S. Wiley-Inter Science, New York. **1996**, *1*, 567.
- [5] (a) Ovon Schickh. O, Padeken, H. G, Segnitz, A. *Methoden Org. Chem.(Houben-Weyl)*, **1971**, 10/1, 336, (b) Stetter, H. G. *Methoden Org. Chem.* **1976**, 7/2b, 1526. (c) Sustman, R, Korth, H. G. *Methodern. Org. Chem. (Houben-Weyl)*, **1985**, ES\1, 408, (d) Jrundmann, C. *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*. **1985**, E 5/2, 1509.
- [6] Tietze, L. F, Eicher, T. *Reactions and syntheses, 1st Ed. University Science Books*, Mill Valley. **1989**.
- [7] Knoevenagel, E. *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 2345.
- [8] (a) Allen, G. F. H, Spangler, F. W. *Org Synth.* CV1. **1955**, *3*, 377, (b) Rand, L, Swisher, J. V, Cronin, C. J. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3505, (c) Acker, D. S, Hertler, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3370, (d) cardillo, G, Fabbroni, S, Gentilucci, L, Gianotti, M, Tolonelli, A. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1578.
- [9] (a) Tietze, L. F, Beifuss, U. *In Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon press :Oxford. **1991**, *2*, 341, (b) Bigi, F, Chesini, L, Maggi, R, Sartori, G. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1033, (c) Yu, N, Aramini, J. M, Germann, M. W. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *4*, 6993.
- [10] Mallakpour, S, Nasr-Isfahani, H. *Polym. Sci.* **2001**, *43*, 105.
- [11] Mallakpour, S, Rafiee, Z. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1510.
- [12] Park K, J, Cox, L. *Tetrahedron let.* **2002**, *43*, 3899.
- [13] Bazgir, A, Seyyedhamzeh, M, Yasaei, Z, Mirzaei. *Tetrahedron lett.* **2007**, *48*, 8790.
- [14] Hagen, J. *J. Industrial Catalysis, A Practical Approach, 2nd ed, Wiley-VCH.* **2006**.
- [15] Clarke, M. L. *Polyhedron.* **2001**, *20*, 151.
- [16] De Vos, D, Vankelecom, I. F. J, Jacobs, P. A. *Catalyst Immobilization on Inorganic Supports, Eds, VCH: Wienhein, Germany.* **2000**.
- [17] Blaser, H. U, Indolese, A, Schnyder, A. *Curr. Sci.* **2000**, *78*, 1336.
- [18] Baker, R. T, Tumas, W. *Science.* **1999**, *284*, 1477.
- [19] Jessop, P. G, Ikariya, T, Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475.
- [20] Chauvin, Y, Vedrine, J. C. *Actual. Chim.* **1996**, 58.
- [21] Brunel, D, Bellocq, N, Sutra, P, Cauvel, A, Lasperas, M, Moreau, P, Di Renzo, F,

- Galarneau, A, Fajula, F. C. *Chem. Rev.* **1998**, *180*, 1085.
- [22] Arends, I. W. C. E, Sheldon, R. A. *Appl. Catal. A.* **2001**, *212*, 175.
- [22] Arhancet, J. P, Davis, M. E, Merola, J. S, Hanson, B. E. *Nature.* **1989**, *339*, 454.
- [23] De Campo, F, Lastecoueres, D, Vincent, J. M, Verlhac, J. B. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4969.
- [24] Cornils, B, Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, VCH: Weinheim, Germany. **1996**.
- [25] Horvath, I. T, Rabai, J. *Science.* **1994**, *266*, 72.
- [24] Wende, M, Meier, R, Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11490.
- [27] Guernik, S, Wolfson, A, Herskowitz, M, Greenspoon, N, Geresh, S. *Chem. Commun.* **2001**, 2314.
- [28] Wasserscheid, P, Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [29] Li, R, Wang, J. *HuaxueShiji.* **2001**, *23*, 211.
- [30] Berger, A, Souza, R. F, Delgado, M. R, Dupont, J. *Tetrahedron:Asymmetry.* **2001**, *12*, 1825.
- [31] Jessop, P, Leitner, W. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany. **1999**
- [32] Sellin, M. F, Webb, P. B, Cole-Hamilton, D. J. *Chem. Commun.* **2001**, 781.
- [33] Fan, L, Fujimoto, K. *Appl. Catal. A.* **1999**, *186*, 343.
- [34] Osterom, G. E, Reek, J. N. H, Kamer, P. C. J, van Leeuwen, P. W. N. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828.
- [35] Astruc, D, Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991.
- [36] Crudden, C. M, Allen, D, Mikoluk, M. D, Sun, J. *Chem. Commun.* **2001**, 1154.
- [37] Hartley, F. R, Vezey, P. N. *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 189.
- [38] Merckle, C, Haubrich, S, Bluemel, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 44.
- [39] Sandee, A. J, Petra, D. G. I, Reek, J. N. H, Kamer, P. C. J, van Leeuwen, P. W. N. M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1202.
- [40] Tsiavaliaris, G, Haubrich, S, Merckle, C, Bluemel, J. *Synlett.* **2001**, 391.
- [41] De Miguel, Y. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, 4213.
- [42] Hesemann, P, Moreau, J. J. E. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2000**, *11*, 2183.
- [43] Price, P. M, Clark, J. H, Macquarrie, D. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 101.
- [44] Protzmann, G, Luft, G. *Appl. Catal.* **1998**, *172*, 159.
- [45] Pugin, B. *J. Mol. Catal. A: Chem. A.* **1996**, *107*, 273.

- [46] Augustine, R. L, Liu, J. *J. Mol. Catal. A.* **1986**, 37, 189.
- [47] Polshettiwar, V, Luque, R, Fihri, A, Zhu, H, Bouhrara, M, Basset, J. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3036.
- [48] پایان نامه کارشناسی ارشد آدنیس آملی-دکتر مهدی میرزایی-دکتر بهرام بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱)
- [49] Weiquan, C. A. I, Huiquan, L. I, Guangxu, Z, Chinese. *Journal of Chemical Engineering.* **2010**, 18, 500.
- [50] Hassankhani, A, Mosaddegh, E, Ebrahimipour, S. Y. *Arabian Journal of Chemistry.* **2011**.
- [51] Adharvana Chari, M, Karthikeyan, A, Pandurangan Siddulu Naidu, T, Sathyaseelan, B, Javaid Zaidi, S. M, Vinu, A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2629
- [52] Hasaninejad, A, Zare, A, Shekouhy, M. *Tetrahedron.* **2011**, 67, 3

Abstract

Among a large variety of N-containing heterocyclic compounds, those containing hydrazine moiety as 'fusion site' have received considerable attention because of their pharmacological properties and clinical applications.

An efficient practical approach to triazolo[1,2-*a*]indazole-1,3,8-triones from urazole, dimedone, and aldehydes was developed that uses nanoboehmite - phosphoric acid as a green catalyst in a solvent-free one-pot three-component cyclocondensation reaction. This method should provide good yields, a shorter reaction time, an easy work-up, purification of products by the non-chromatographic method, and a cleaner reaction.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Bohemit-nanoparticle-promoted synthesis of urazole
derivatives**

S. Ebadi Soofloo

Supervisor:

Dr. M. Bakherad

Advisor:

Dr. A.Keyvanloo

February 2014