

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ الْمَوْتَ
وَالْحَيَاةَ وَالَّذِي
يُحْيِي الْمَوْتَى
وَالَّذِي يُخْرِجُ
الْحَبَّ وَالذُّرْءَ
وَالَّذِي يُصَوِّرُ
الْبَشَرَةَ كَيْفَ يَشَاءُ
وَالَّذِي يُرْسِلُ
الرِّيحَ تَحْتِ
أَمْرٍ أَلْفٍ عَشَرَ
تَبَارَكَ الَّذِي
يُفَصِّلُ الْآيَاتِ
لِقَوْمٍ يَعْلَمُونَ
اللَّهُمَّ صَلِّ وَسَلِّمْ
وَبَارِكْ عَلَى
رَسُولِكَ مُحَمَّدٍ
وَعَلَى آلِهِ
وَأَصْحَابِهِ
وَتَلْمِذَّتِهِ
وَمَنْ تَرْضَاهُ
وَيَرْضَى عَنْكَ
يَا أَرْحَمَ
الرَّحِيمِينَ
اللَّهُمَّ صَلِّ وَسَلِّمْ
وَبَارِكْ عَلَى
رَسُولِكَ مُحَمَّدٍ
وَعَلَى آلِهِ
وَأَصْحَابِهِ
وَتَلْمِذَّتِهِ
وَمَنْ تَرْضَاهُ
وَيَرْضَى عَنْكَ
يَا أَرْحَمَ
الرَّحِيمِينَ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز مشتقات پروپارژیل آمین به عنوان پیش ماده دارویی

نام دانشجو:

سیده ام‌البنین حسینی سرخنی

استاد راهنما :

دکتر محمد باخرد

استاد مشاور:

دکتر حسین نصر اصفهانی

بهمن ۹۳

دانشگاه شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سیده ام البنین حسینی سرخنی

تحت عنوان:

سنتر مشتقات پروپارژیل آمین به عنوان پیش ماده دارویی

در تاریخ ۹۳/۱۱/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی آلی مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	دکتر حسین نصر اصفهانی		دکتر محمد باخرد

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر قدمعلی باقریان دهقی		دکتر علی کیوانلو
			دکتر بهرام بهرامیان

تقدیم به وجود مقدس پدر عزیزم و مهربان مادرم

آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم. مو، سپید کردند تا من رو سفید شوم و قاشقان خمیده شدند تا من سر بلند بانم.

تقدیم به خواهرم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودش که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبانم است.

تقدیم به برادرم

که همواره در طول تحصیل متحمل زحمتم بود و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، وجودش مایه دلگرمی من می باشد.

بنام خداوندی که داشتن او جبران همه نداشته‌های من است

سپاس بی‌کران پروردگاریکتارا که هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به هم‌نشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان کرد و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزی‌ان ساخت. نهال را "باران" باید، تا سیرایش کند از آب حیات و "آفتاب" باید تا تاباند نیرو را و محکم کند سازه‌های تازه رویداده را.

بسی شایسته است از استاد فریخته و فرزانه ام جناب آقای دکتر محمدباقر آموزگاری که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کرد و تقدیر و شکر نمایم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی که مشاور این پایان نامه بودند کمال شکر را دارم.

از دو اوران ارجمند، جناب آقای دکتر علی کیوانلو و جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمات بازخوانی این پایان نامه را بر عهده داشتند، تقدیر و شکر نمایم.

از کارشناسان محترم دانشکده‌ی شیمی آقایان مهندس مؤمنی، مهندس کلی و آقای الهیاری که با وجود مشکلات فراوان، کمک‌های بی‌دینشان امید بخش ادامه راهم بود، مینهایت ممنون و سپاسگزارم.

در پایان از دوستان خوبم خصوصاً خانم دکتر راحله دوستی و تمام دوستان دیگری که بهرام بودند یاد کرده و شکر می‌کنم.

سیده ام البنین حسینی

بهمن ماه ۱۳۹۳

تعهد نامه

اینجانب سیده ام‌البنین حسینی سرخنی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز مشتقات پروپارژیل آمین به عنوان پیش ماده دارویی 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 : ۹۳/۱۱/۲۷

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

واکنشهای چند جزئی (MCRs) یکی از روش‌های جالب برای سنتز ساختارهای مولکولی متعدد و افزایش تنوع ساختاری و اسکلتی از مولکول‌های ساده و قابل دسترس می‌باشد. فعالسازی پیوند C-H آلکین‌های انتهایی به وسیله کاتالیزگرهای فلزی یک روش اساسی در سنتز آلی است. یکی از بهترین مثال‌ها برای این روند، تراکم سه جزئی آلدهید، آلکین و آمین است (A³-coupling). در این تحقیق واکنش سه جزئی آلدهید، آلکین و آمین، در حضور کاتالیزگر نانو بوهمیت مس (I) عامل دار شده مورد بررسی قرار گرفت.

بهره‌ی بالا، شرایط بدون حلال و استفاده از کاتالیزگر ناهمگن از مزایای روش به‌کار گرفته شده است.

کلمات کلیدی: پروپارژیل‌آمین‌ها، کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I)، تراکم سه جزئی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲.....	۱-۱- واکنش‌های چند جزئی
۳.....	۱-۱-۱- انواع واکنش‌های چند جزئی
۳.....	۱-۱-۱-۱ واکنش بیگینلی
۴.....	۱-۱-۱-۱ واکنش مانیک
۴.....	۱-۱-۱-۱ واکنش هانش
۵.....	۱-۱-۱-۱ واکنش پاسیرینی
۵.....	۲-۱- پروپارژیل آمین‌ها
۶.....	۳-۱- سنتز پروپارژیل آمین‌ها
۱۰.....	۴-۱- نانو بوهمیت
۱۲.....	۵-۱- کاربردهای نانو بوهمیت
۱۳.....	فصل دوم
۱۴.....	۱-۲- بحث و بررسی نتایج
۱۴.....	۲-۲- سنتز نانوبوهمیت مس (I)
۱۸.....	۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش
	۴-۲- سنتز مشتقات پروپارژیل آمین‌های استخلاف شده با استفاده از کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I)
۲۰.....	

۲-۵- مکانیسم واکنش ۲۴

۲-۶- شواهد طیفی مشتقات پروپارژیل آمین های استخلاف شده ۲۵

۲-۷- نتیجه گیری ۳۱

۲-۸- مقایسه ی نانوبوهمیت مس (I) با سایر کاتالیزگرهای استفاده شده برای سنتز پروپارژیل آمین ها

..... ۳۱

۲-۹- آینده نگری ۳۳

فصل سوم ۳۵

۳-۱- دستگاه ها ۳۶

۳-۲- مواد اولیه ۳۶

۳-۳- تهیه کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) ۳۶

۳-۴- تهیه مشتقات پروپاژیل آمین های (۲۴a-1) ۳۷

۳-۵- تهیه مشتقات پروپاژیل آمین های (۲۵a-c) ۳۷

ضمائم ۴۱

منابع ۶۱

فصل اول

مقدمه

۱-۱- واکنش‌های چند جزئی^۱

واکنش‌های چند جزئی در سال ۱۸۵۰ به وسیله استرکر^۲ کشف شد [۱]. مهمترین معیار برای کارایی و قابلیت اجرای یک فرایند این است که تا حد امکان تعداد مراحل سنتزی و مراحل خالص سازی واکنش‌ها به حداقل برسد. انجام واکنش‌های چند جزئی یک زمینه نوید بخش، اساسی و موفقیتی بزرگ در شیمی محسوب می‌شود. در تکنیک واکنش چند جزئی، ساختارهای پیچیده‌ی مفید و با ارزش به صورت بسیار سریع، کارآمد و مؤثر و با صرف زمان کم، بدون نیاز به جداسازی حد واسطه‌ها، سنتز می‌شوند. بنابراین با کاهش دادن مراحل سنتزی، واکنش سرعت و بازده بهتری خواهد داشت. این روش این امکان را به ما می‌دهد که از جداسازی حدواسطه‌ها، تغییر شرایط یا افزودن هر واکنش‌گری به طور اضافی پرهیز نموده و میزان ضایعات و هدررفت فرآورده‌ها را به حداقل رسانده و در صرف انرژی، زمان و ماده‌ی اولیه (هزینه) برای دستیابی به حداکثر بهره‌ی فرآورده‌های سنتزی صرفه‌جویی نماییم.

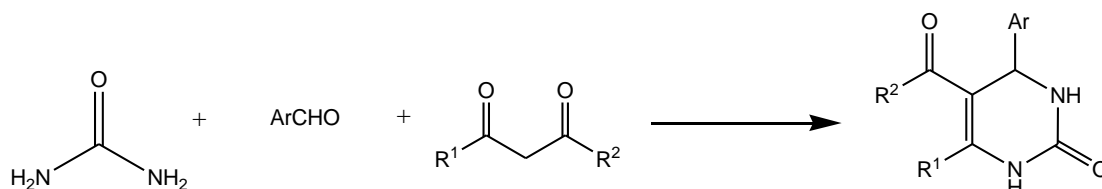
توجه و علاقه‌مندی شیمیدان‌های آلی به واکنش‌های چند جزئی باعث توسعه و پیشرفت واکنش‌های چند جزئی در راستای واکنش‌پذیری بیشتر و بهینه‌سازی آن شده است. به همین علت واکنش‌های چند جزئی از تکنیک‌های برتر در شیمی سبز محسوب می‌شوند؛ و دارای اهمیتی روز افزون در شیمی آلی و شیمی دارویی بوده و به یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین ابزارها برای سنتز هم‌زمان ترکیبات تبدیل شده است. 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.

1. Multi-Component reactions (MCRs)
2. Strecker

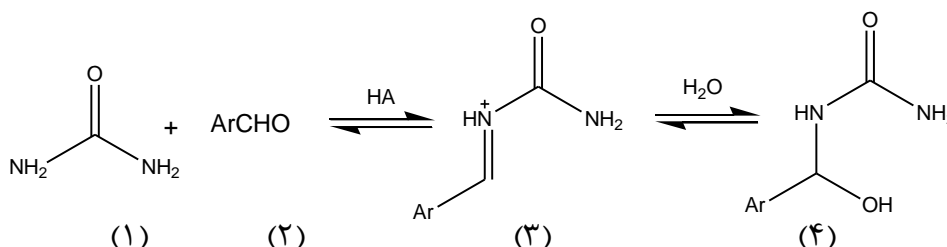
۱-۱-۱- انواع واکنش‌های چند جزئی

۱-۱-۱-۱ واکنش بیگینلی^۱

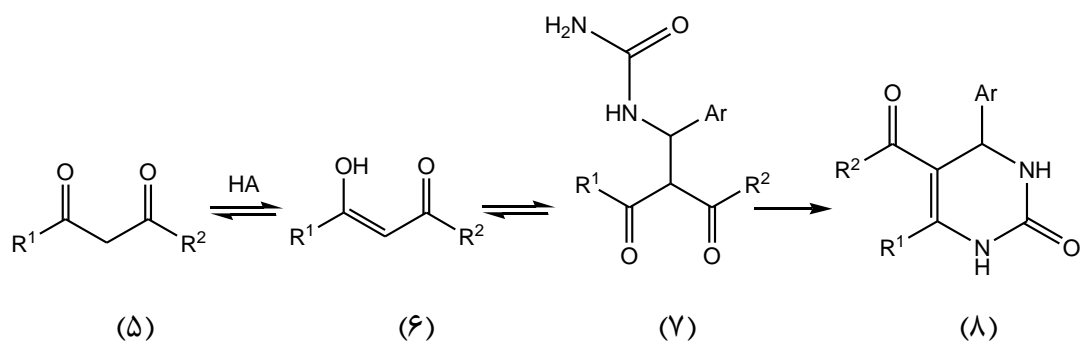
در سال ۱۸۹۳، یک شیمی‌دان ایتالیایی به نام پیترو بیگینلی واکنش حلقوی شدن یک آلدهید با یک β -کتواستر و اوره را به صورت تک ظرفی در شرایط رفلاکس در اتانول در محیط اسیدی انجام داد، که منجر به سنتز ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲-(۱H)-اون گردید. گرچه واکنش بیگینلی در ابتدا بازده پایینی داشت و به مشتقات کمی محدود می‌شد، اما خواص بیولوژیکی محصولات این واکنش باعث شد تا دانشمندان به دنبال روش‌هایی برای بهینه کردن شرایط، استفاده از کاتالیزگرهای جدید و بکارگیری انواع حلال‌ها جهت سنتز مشتقات جدید باشند [۲-۵].



در سال ۱۹۹۷، اولیورکاپ^۲ به بررسی مکانیسم واکنش بیگینلی پرداخت. طبق این بررسی، مرحله اول این واکنش، تشکیل N -آسیل‌ایمینیوم (۳) حاصل از واکنش اوره (۱) و بنزالدهید (۲) در شرایط اسیدی می‌باشد، در مرحله، بعد یون N -آسیل‌ایمینیوم (۳) با تاتومر اتیل-استوآستات (۵) واکنش داده و در نهایت با حذف آب و عمل حلقه‌زایی، ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲-(۱H)-اون (۸) تشکیل می‌شود [۶-۸].



1. pitero Biginelli
2. Oliver Kappe



$\text{R}^1 = \text{Me}$

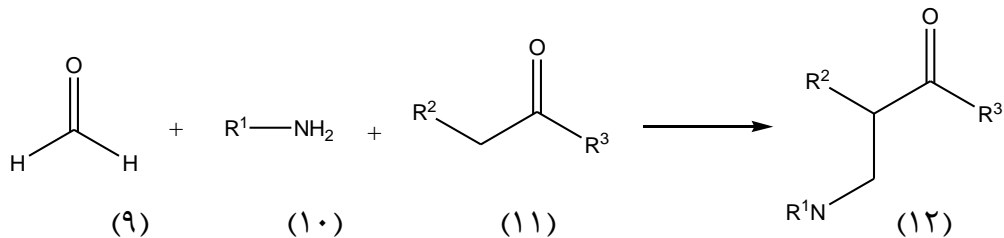
$\text{R}^2 = \text{OMe, OEt}$

۱-۱-۱-۳ واکنش مانیخ ۱

مشتقات β -آمینو کربونیل (۱۲) با استفاده از واکنش فرمالدهید (۹)، آمین (۱۰)، و کتون (۱۱)

برای اولین بار توسط مانیخ سنتز گردید که کاربرد زیادی در سنتز داروهای مختلف و ترکیبات

طبیعی دارند [۹].



$\text{R}^1 = \text{Me, ph}$

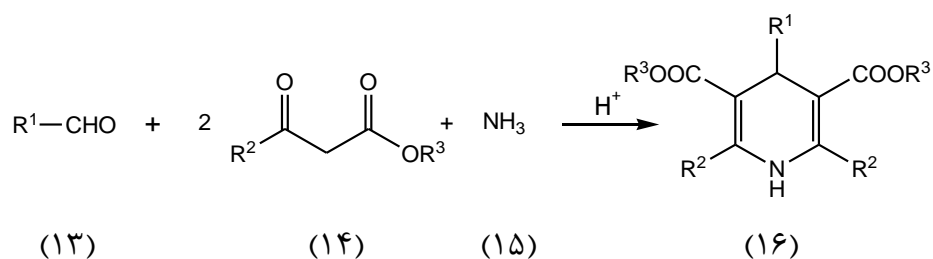
$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me, Et}$

۱-۱-۱-۴ واکنش هانش ۲

۴،۱-دی هیدروپیریدین ها کاربرد دارویی فراوانی داشته و اولین بار در سال ۱۸۸۲ به صورت تک

ظرفی از واکنش آلدهید (۱۳) با β -کتواستر (۱۴) در حضور آمونیاک (۱۵) توسط هانش تهیه

گردید [۱۰، ۱۱].



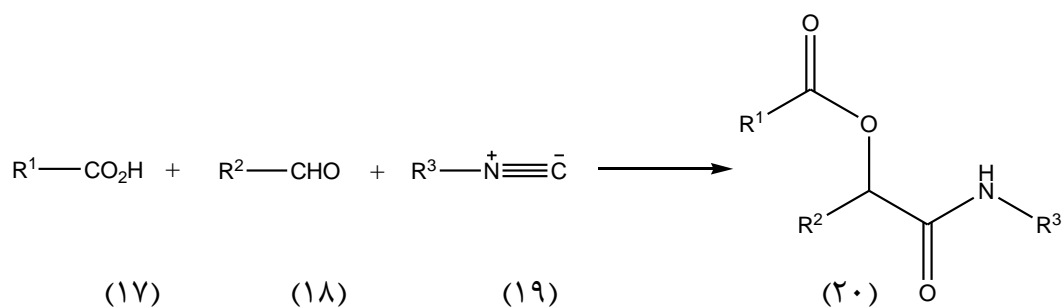
R¹ = H, alkyl, aryl

R² = Me

R³ = Me, Et

۵-۱-۱-۱ واکنش پاسیرینی^۱

واکنش پاسیرینی اولین واکنش چند جزئی است که بر پایه‌ی ایزو سیانید انجام شده است. در این واکنش با استفاده از کربوکسیلیک اسید (۱۷)، آلدهید یا کتون (۱۸) و ایزوسیانید (۱۹) محصول α -آسیلوکسی کربوکسامید (۲۰) تهیه گردیده است [۱۲].



R¹ = PhCH₂, Ph

R² = 2-furyl, BnOCH₂, 2-thiophenecarboxyl

R³ = PhCH₂, *t*-Bu, *n*-pentyl, *p*-MeC₆H₄

۲-۱ - پروپارژیل آمین‌ها

یکی از جنبه‌های توسعه‌ی شیمی سبز استفاده از فلزات بی‌ضرر در ساختمان کاتالیزگرها

می‌باشد.

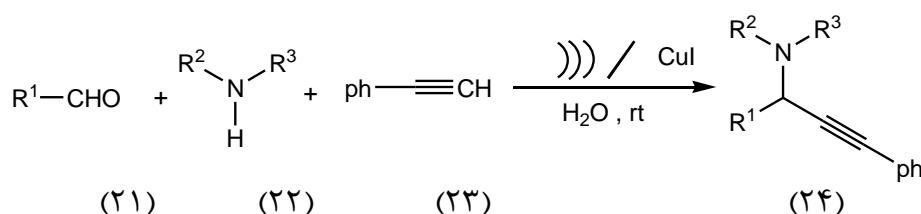
در این ارتباط تعداد زیادی از واکنش‌های چند جزئی طراحی شده‌اند که در تولید مولکول‌های پیچیده‌ی مختلف از طریق ترکیبی از سه یا تعداد بیشتر مواد اولیه در شرایط تک‌ظرفی انجام می‌شود [۱۳]. در میان واکنش‌های چند جزئی مختلف، واکنش جفت شدن آلدهید، آمین و آلکین (به اصطلاح جفت شدن A^3) یکی از بهترین مثال‌ها است؛ جایی که پروپارژیل‌آمین به عنوان محصول اصلی تولید می‌شود. پروپارژیل‌آمین‌ها در چند سال گذشته بخاطر استفاده زیاد آنها در تولید انواع دارو مورد توجه واقع شده‌اند [۱۴، ۱۵]. همچنین این ترکیبات واسطه‌های مهمی برای تهیه ترکیبات مختلف دارای نیتروژن بوده [۱۶] و نیز به عنوان ترکیبات کلیدی بیولوژیکی فعال برای سنتز مواد دارویی، محصولات طبیعی و مشتقات آمین چند عاملی به کار می‌روند [۱۶، ۱۷]. از جمله نقش پروپارژیل‌آمین‌ها کشف راساژیلین (آزیلکت)^۱ می‌باشد که مصارف بالینی داشته و از آن در درمان بیماری پارکینسون استفاده می‌شود. روش‌های مختلف سنتز پروپارژیل‌آمین‌ها به‌طور معمول شامل فعال سازی پیوند CH آلکین انتهایی با استفاده از انواع فلزات واسطه مانند مس، آهن، طلا و ... می‌باشد [۱۳].

۱-۳ - سنتز پروپارژیل‌آمین‌ها

در سال ۲۰۰۵ استریدهار^۲ و همکارانش با استفاده از نمک‌های مس (I)، واکنش جفت شدن سه جزئی بین آلدهید (۲۱)، آمین (۲۲) و فنیل استیلین (۲۳) را در حلال آب انجام داده و موفق به تولید مشتقاتی از پروپارژیل‌آمین (۲۴) شدند. در این واکنش‌ها از نمک‌های مختلف مس برای تولید محصول مورد نظر و تحت شرایط فراصوت^۳ استفاده شد. نتایج نشان داد که واکنش‌های انجام شده توسط نمک مس (II) منجر به تولید هیچ محصولی نمی‌شود؛ ولی نمک مس (I) باعث تولید محصولاتی

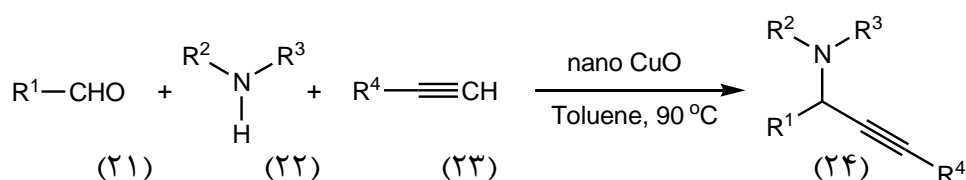
1 . Rasagiline(Azilect)
2 . Sreedhar
3 . ultrasonic irradiation

با بازده بالا می‌گردد. زمان کوتاه و بازده بالای واکنش از مزیت‌های استفاده از این روش برای تولید محصول است [۱۸].



R¹ = Ph
Amine = Piperidine, Morpholine

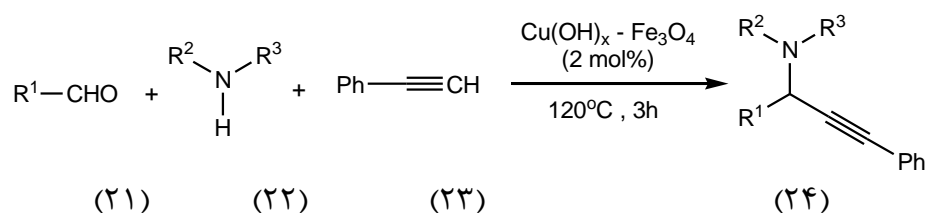
در سال ۲۰۰۸ مشتقاتی از پروپارژیل‌آمین (۲۴) با استفاده از مشتقات آلدهید (۲۱)، آمین (۲۲) و آلکین (۲۵) به‌وسیله‌ی نانوکریستالهای CuO به عنوان کاتالیزگر در حلال تولوئن و در دمای ۹۰°C سنتز گردید. بازیافت آسان و استفاده مجدد از این کاتالیزگر از مزایای استفاده از نانو کریستال CuO می‌باشد [۱۹].



R¹ = aryl and cyclohexyl
R², R³ = dialkyl and dibenzyl
R⁴ = C₆H₅, C₃H₇

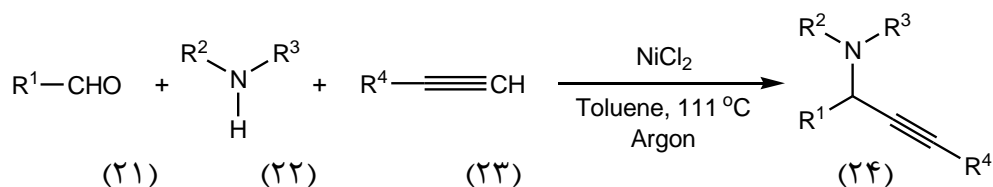
همچنین ترکیب (۲۴) در سال ۲۰۰۹ در شرایط بدون حلال، در دمای ۱۲۰°C و با استفاده از مس تثبیت شده روی آهن مغناطیسی^۱ (Cu(OH)_x-Fe₃O₄) سنتز گردید. سادگی روش، هزینه‌ی پایین، بازیافت آسان و بی‌ضرر بودن کاتالیزگر برای محیط زیست از مزایای استفاده از این کاتالیزگر می‌باشد [۲۰].

1 . magnetite (Fe₃O₄)



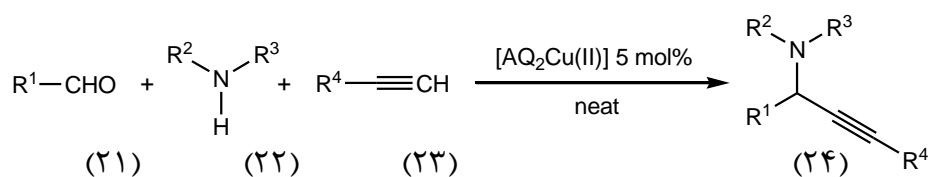
R¹ = Ph
Amine = Piperidine, Morpholine, *n*-C₄H₉

در سال ۲۰۱۰ مشتقاتی از پروپارژیل آمین (۲۴) با استفاده از نمک نیکل کلرید (II) به عنوان کاتالیزگر، در حلال‌هایی مانند آب، اتانول، دی‌متیل‌فرمامید، ۴،۱-دی‌اکسان، دی‌متیل‌سولفوکسید و تولوئن انجام شد که نتایج نشان داد بیشترین بازده محصول در کوتاه‌ترین زمان مربوط به حلال تولوئن و دمای ۱۱۱°C می‌باشد. در این روش افزایش مقدار کاتالیزگر در افزایش بازده محصول و کاهش مدت زمان انجام واکنش تأثیری نداشته ولی کاهش دما باعث افزایش مدت زمان و کاهش بازده محصول شده است [۱۵].



R¹ = aryl and cyclohexyl
R², R³ = dialkyl and dibenzyl
R⁴ = C₆H₅, (CH₃)₃Si, CH₃(CH₂)₅

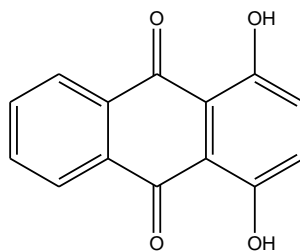
در سال ۲۰۱۲ شرقی و همکارانش ترکیبی از استات مس (II)، و لیگاند ۴،۱-دی‌هیدروکسی‌آنتراکینون (AQ) را به عنوان کاتالیزگر برای سنتز مشتقات جدیدی از پروپارژیل آمین (۲۴) مورد استفاده قرار دادند.



R¹ = aryl, H

R², R³ = alkyl

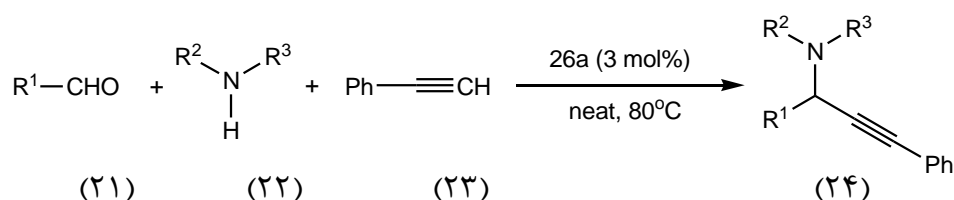
R⁴ = C₆H₅, C₄H₉, C₃H₇O, CH₂OH



AQ

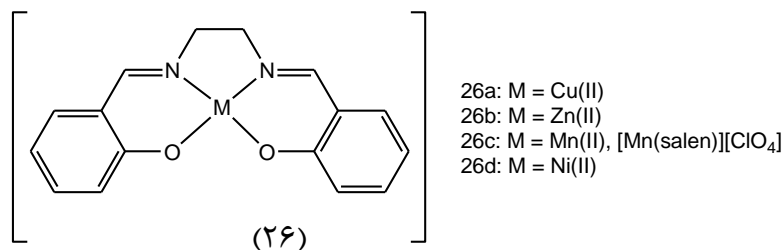
از مزایای استفاده از این کاتالیزگر می‌توان به عملکرد بالا، مدت زمان کوتاه واکنش (۵ ساعت) و شرایط بدون حلال اشاره کرد [۲۱].

در سال ۲۰۱۳ تاجبخش و همکارانش موفق به سنتز مشتقاتی از پروپاژیل‌آمین با استفاده از کاتالیزگر سالن-مس (Cu(II)-salen) (۲۶) شدند، این واکنش در چند حلال مختلف مورد بررسی قرار گرفته و نتایج بدست آمده نشان داد که بالاترین عملکرد مربوط به شرایط بدون حلال در دمای ۸۰°C می‌باشد، همچنین فعالیت کاتالیزگری فلزاتی مانند Ni(II), Mn(III), Zn(II) و Cu(II) اندازه گیری و مشخص شد Ni(II) دارای فعالیت متوسط کاتالیزگری بوده و بالاترین عملکرد مربوط به Cu(II) است [۲۲].

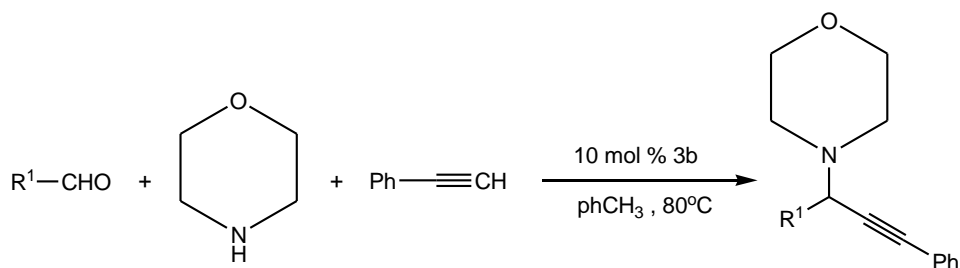


R¹ = Ph

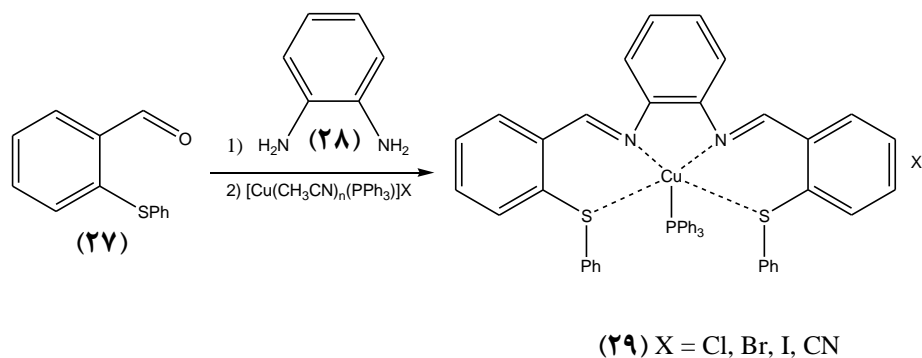
amine = piperidine, morpholine, pyrrolidine



همچنین در سال ۲۰۱۴ مشتقات جدیدی از پروپاژیل آمین با استفاده از کمپلکس بازشیف N₂S₂ در حلال تولوئن و در دمای ۸۰°C سنتز گردید. این کاتالیزگر به دلیل داشتن اتم‌های غنی از الکترون S، باعث ثبات لیگاند شده و فعالیت کاتالیزوری آن را افزایش می‌دهد [۲۳].



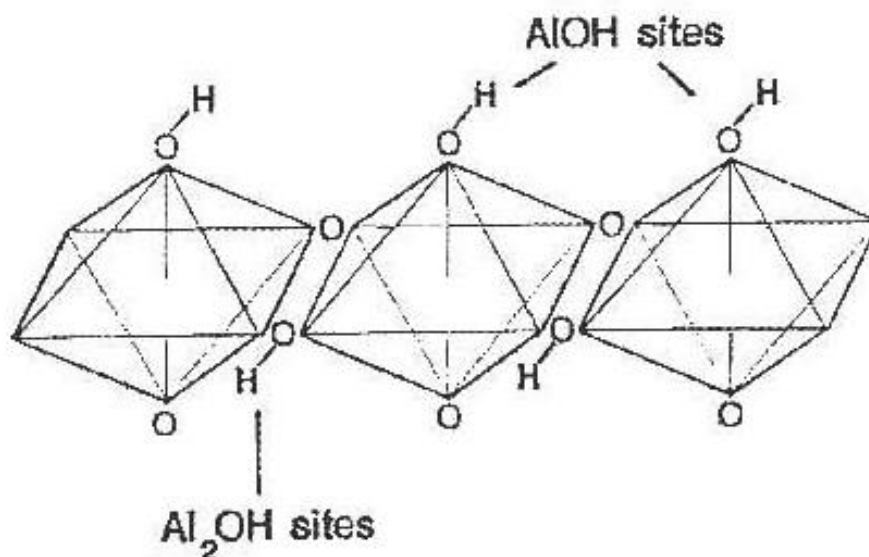
R¹ = aromatic, aliphatic



۱-۴- نانو بوهمیت

بوهمیت، اکسید هیدروکسید آلومینیوم (γ-AlOOH) با مقادیر مولکول‌های آب و اندازه‌ی بلوری مختلف می‌باشد که نقش مهمی در تهیه کاتالیزگرها و مواد گوناگون بر پایه آلومینا دارد. بوهمیت دارای آرایش هگزائگونال از آنیون‌های اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت وجهی آن را

کاتیون‌های آلومینیوم اشغال کرده اند؛ ساختار آن از واحدهای $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ یا $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ هشت وجهی انحراف یافته که از طریق پیوندهای هیدروژنی به هم اتصال یافته‌اند تشکیل شده است [۲۴]. همچنین گزارش شده است که بوهمیت، دارای بالاترین سطح هیدراته در میان ترکیبات آلومینیوم می‌باشد [۲۵]. اتم‌های اکسیژن که بر روی سطح بوهمیت قرار دارند دهنده‌ی الکترون بوده و می‌توانند با گونه‌های الکتروفیل پیوند کووالانسی برقرار کنند. این ساختار با داشتن ذره‌هایی در ابعاد نانو، مساحت سطح بالایی داشته و می‌تواند به عنوان یک نگهدارنده برای ساخت نانوکاتالیزورها به کار رود.



هفت فاز بلوری α ، γ ، θ ، η ، κ ، χ و δ برای آلومینا گزارش شده است، که فاز γ -آلومینا مهم‌ترین آن‌ها می‌باشد. کاهش اندازه‌ی ذرات باعث افزایش سطح ویژه و در نتیجه غلبه‌ی خواص سطحی در نانو پودر تولیدی می‌شود. ذرات نانو آلومینا مخصوصاً γ -آلومینا که پایداری حرارتی خوبی دارند، بسیار فعال می‌باشند و در افزایش سرعت واکنش نقش مهمی دارند [۲۶].

۱-۵- کاربردهای نانو بوهمیت

روش‌های گوناگونی برای تهیه‌ی سرامیک‌ها وجود دارد، که قدیمی‌ترین روش، مخلوط کردن مکانیکی اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی و حرارت دادن آنها است. جدیدترین و بهترین این روش‌ها فرایند سل-ژل^۱ است. امروزه آلکوکسیدهای فلزی یکی از پیش ماده‌های مهم در فرایند سل-ژل محسوب می‌شوند؛ چراکه فرآورده‌ای خالص تر تولید می‌کنند. سرامیک‌های متخلخل در فیلترهای تصفیه، بیورآکتورها، سنسورهای شیمیایی، سنسورهای گاز و مواد پایه برای کاتالیزگر، جاذب‌ها (جهت خشک کردن هوا و گازهایی مانند آرگون)، عایق الکتریکی و در صنایع شیمیایی و پزشکی کاربرد دارند [۲۷]. از سویی دیگر، تهیه‌ی پودرهای دارای ذره‌های ریز، قسمت مهمی از فرایندهای صنعتی و نوین سرامیک را به خود اختصاص می‌دهد که این به دلیل افزایش یکنواختی فرآورده و لذا بهبود کیفیت سرامیک، جهت کاربرد آن در نانو الکتریک [۲۸] و نانو تکنولوژی می‌باشد [۲۹].

γ - 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 واکنش پذیری با فلزات واسطه برخوردار است. مهمترین کاربرد γ - آلومینای فعال در پتروشیمی عبارت است از: حذف کلریدها از مایعات پتروشیمیایی، فرایند کلاوس^۲ برای حذف گوگرد از گاز طبیعی و تصفیه‌ی نفت، افزایش نسبت H/C در نفت و حذف آلودگی‌هایی مانند ترکیبات وانادیوم و نیکل می‌باشد [۳۰].

1 . Sol-Gel
2 . Claus

فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

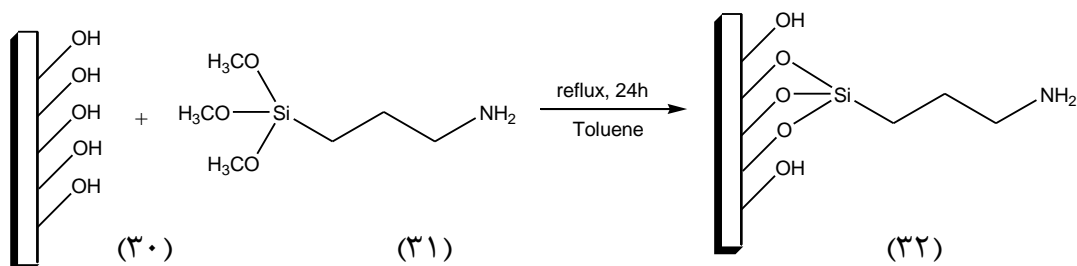
۲-۱- بحث و بررسی نتایج

پروپارژیل آمین‌ها در چند سال گذشته به‌خاطر استفاده زیاد آنها در تولید انواع دارو مورد توجه واقع شده‌اند [۱۴،۱۵]. بررسی متون علمی نشان می‌دهد، مرسوم‌ترین روش سنتز مشتقات پروپارژیل آمین‌ها (۲۴) واکنش آلدهید (۲۱)، آمین (۲۲) و آلکین (۲۵) می‌باشد. روش‌های بسیاری برای سنتز این ترکیبات گزارش شده است [۲۳-۱۸]؛ اما تا کنون از کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) در سنتز پروپارژیل آمین‌ها استفاده نشده است.

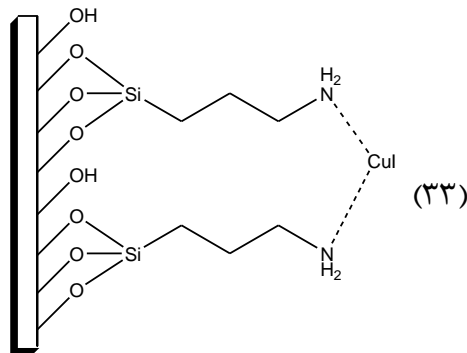
در این تحقیق، مشتقات مختلفی از پروپارژیل آمین‌های استخلاف شده از واکنش آلدهید (۲۱)، آمین (۲۲) و آلکین (۲۳) در حضور کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) در شرایط بدون حلال در دمای 80°C با بهره‌ی بالا سنتز گردید.

۲-۲- سنتز نانوبوهمیت مس (I)

نانوبوهمیت (۳۰) مورد استفاده در سنتز پروپارژیل آمین‌ها به روش سل-ژل از هیدرولیز آلومینیوم-۲-بوتوکسید تهیه شد [۳۶،۲۴]. در مرحله‌ی بعد گروه عاملی آمین از واکنش ترکیب ۳-تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل آمین (۳۱) با گروه‌های هیدروکسیل سطحی بوهمیت از طریق تشکیل پیوند کووالانس به بستر متصل شده و نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین تهیه شد (۳۲).



در نهایت مس (I) یدید روی نانو بوهمیت آمین دار شده قرار داده شد (۳۳).



در طیف FT-IR نانوبوهمیت (شکل ۱-۲) یک نوار قوی در 486 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH است و نوار دیگری در 769 cm^{-1} وجود دارد که مربوط به ارتعاش کششی Al-OH است. نوارهایی که در ناحیه 1072 cm^{-1} و 1139 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های خمشی AlO-H هستند و دو نوار در 3085 cm^{-1} و 3313 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی AlO-H هستند. مقایسه طیف FT-IR بستر نانو بوهمیت (شکل ۱-۲) با طیف نانو بوهمیت آمین دار شده CuI (شکل ۳-۲) نشان می‌دهد که نوار جدید در 1254 cm^{-1} نیز می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی Si-O باشد، و دیگر اینکه به دلیل همپوشانی ارتعاشات کششی N-H (که در ناحیه $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود) با نوار پهن مربوط به گروه هیدروکسیل، تغییرات این پیک در زمان پیوند با مس قابل مشاهده نیست. با استفاده از تکنیک آنالیز عنصری (ICP) درصد مس نمونه مقدار $3/4\%$ تعیین گردید که معادل $0/5$ میلی مول مس به ازای هر گرم از نانوبوهمیت است، همچنین از طریق روش CHN مشخص شد که مقدار عنصر نیتروژن $3/4\%$ می‌باشد.

محاسبه مقدار مول مس (I) در 100 گرم کاتالیزگر:

$$\text{مقدار مول مس (I) در } 100 \text{ گرم کاتالیزگر} \quad \text{ICP Cu} = 3/4\% \quad 3/4 \div 63 = 0/05$$

به عبارتی $10^{-2} \times 0/05$ مول بر گرم یا $0/5$ میلی مول بر گرم

مقدار مول نیتروژن در ۱۰۰ گرم کاتالیزگر $3/4 \div 14 = 0/24$ CHN N = ۳/۴٪

به عبارتی $0/24 \times 10^{-2}$ مول بر گرم یا $2/4$ میلی مول بر گرم

می توان نتیجه گرفت مقدار ۲۱٪ از نیتروژن ها به مس متصل شده اند.

محاسبه درصد مولی کاتالیزگر مورد استفاده:

۳/۴ gr Cu ۱۰۰ gr cat

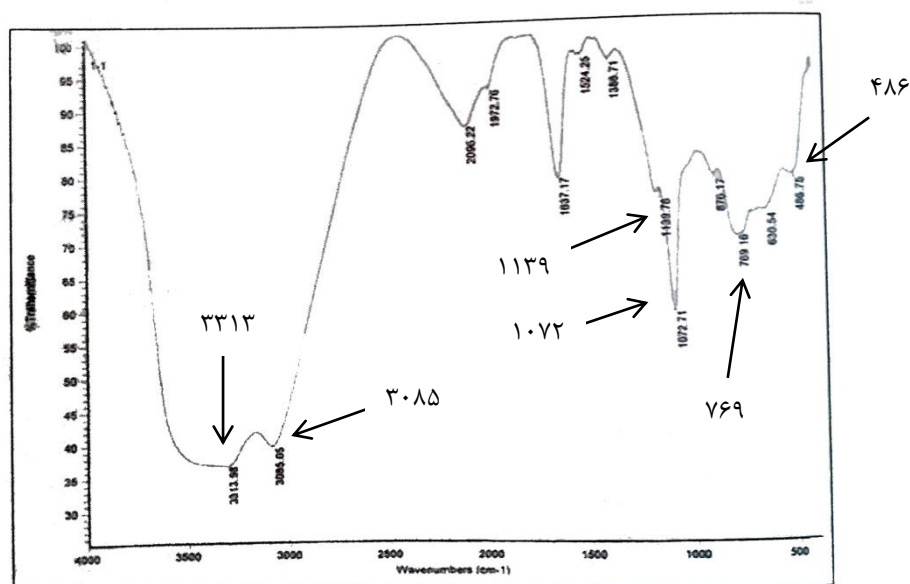
x ۰/۰۲ gr cat

$$x = 0/63 \times 10^{-3}$$

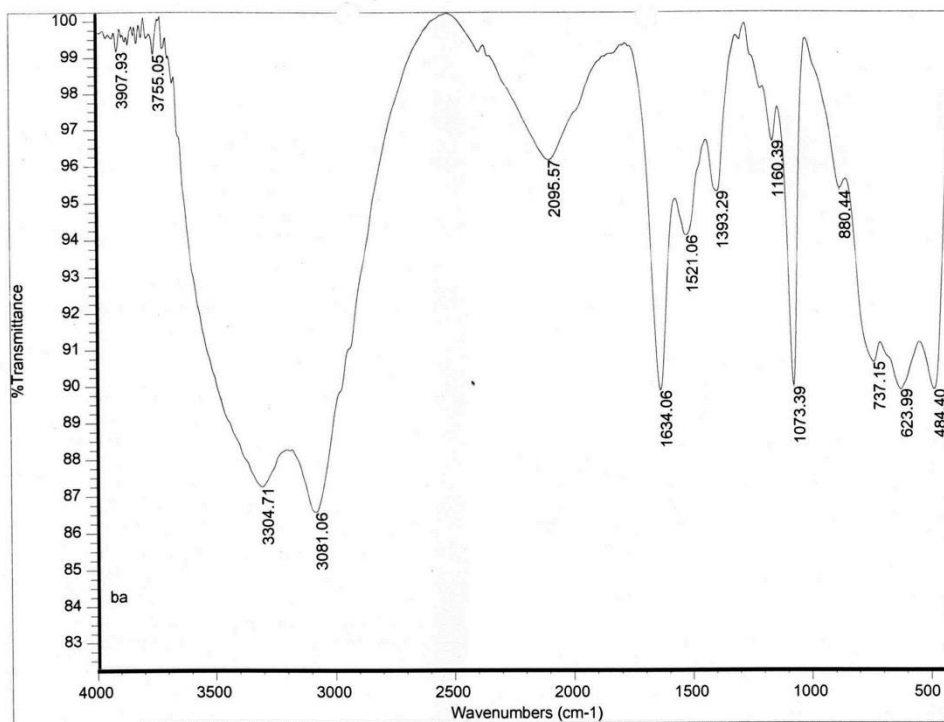
$$x = (0/63 \times 10^{-3}) \div 63 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol Cu}$$

$$(1 \times 10^{-5}) \times 1000 = 1 \times 10^{-2} \text{ mmol Cu}$$

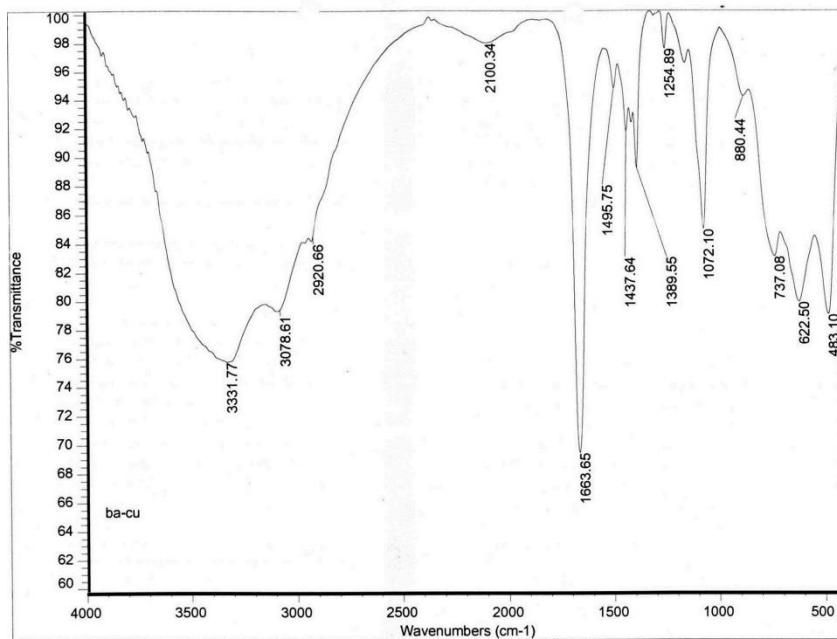
با توجه اینکه مقدار ماده اولیه ۱ میلی مول می باشد مقدار درصد مولی کاتالیزگر، ۱ به دست می آید.



شکل (۱-۲): طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده



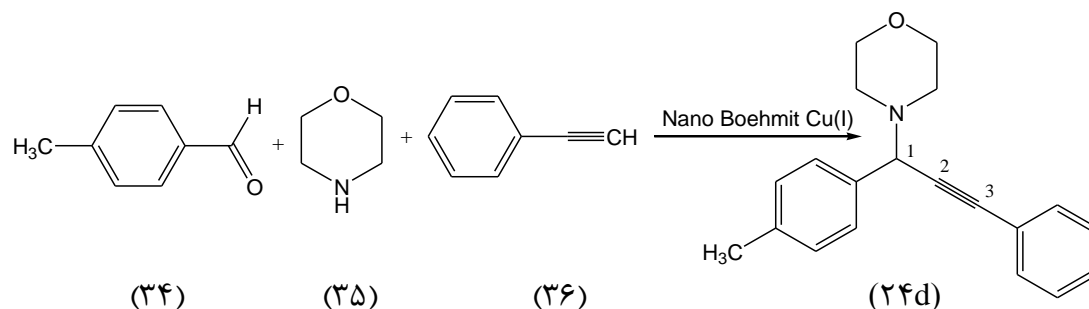
شکل (۲-۲): طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده



شکل (۳-۲): طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده به همراه لیگاند CuI

۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش

برای بهینه کردن شرایط واکنش، سنتز مشتق پروپارژیل آمین (۲۴d)، از واکنش پارامتیل بنزآلدهید (۳۴)، مورفولین (۳۵) و فنیل استیلین (۳۶) به عنوان واکنش مبنا استفاده شد. متغیرهای میزان کاتالیزگر، دما و اثر حلال بر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت.



جدول (۱-۲) بهینه کردن مقدار کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) در شرایط بدون حلال،

دمای 80°C و زمان ۴ ساعت

ردیف	مقدار کاتالیزگر (g)	بهره (%)
۱	۰/۰۱	۵۹
۲	۰/۰۲	۸۷
۳	۰/۰۳	۷۱
۴	۰/۰۴	۶۳

بررسی جدول (۱-۲) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۰/۰۱ گرم به ۰/۰۲ گرم، بهره‌ی واکنش افزایش می‌یابد (ردیف ۲). هنگامی که مقدار کاتالیزگر به ۰/۰۳ گرم و ۰/۰۴ گرم افزایش

می‌یابد بهره‌ی واکنش روند نزولی پیدا می‌کند، احتمالاً افزایش کاتالیزگر باعث تشکیل سریع رسوب ایمین گردیده و از محیط واکنش خارج و واکنش ادامه پیدا نمی‌کند.

جدول (۲-۲) بهینه کردن دمای واکنش در شرایط بدون حلال،

مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر و زمان ۴ ساعت

ردیف	دما (°C)	بهره (%)
۱	۱۰۰	۷۲
۲	۸۰	۸۷
۳	۵۰	مقدار کم

همانطور که در جدول (۲-۲) مشاهده می‌شود اثر دما بسیار مهم بوده به‌طوری‌که در دمای ۵۰°C مقدار کمی از محصول تولید می‌شود درحالی‌که بالاترین بهره‌ی واکنش مربوط به دمای ۸۰°C بوده (ردیف ۲) که با افزایش دما تا ۱۰۰°C بهره‌ی واکنش کاهش می‌یابد.

جدول (۳-۲) بررسی اثر حلال بر روی واکنش با مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر و شرایط رفلکس

ردیف	حلال	زمان (h)	بهره (%)
۱	اتانول	۱۰	۴۵
۲	آب	۱۰	مقدار کم
۳	آب - اتانول (۵۰/۵۰)	۱۰	۳۰
۴	استونیتریل	۱۰	۴۵
۵	کلروفرم	۱۰	۵۵
۶	تولون	۱۰	۶۰
۷	تتراهیدروفوران	۱۰	۳۵

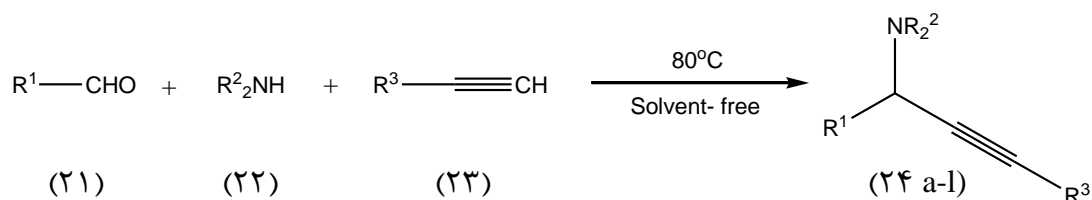
با توجه به جدول (۳-۲) با بررسی اثرات حلال مشخص گردید که کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) در حلال برای این واکنش به خوبی عمل نکرده و زمان واکنش بالا و راندمان محصول پایین می‌باشد و بالاترین بهره‌ی واکنش در شرایط بدون حلال و دمای 80°C می‌باشد.

۲-۴- سنتز مشتقات پروپارژیل آمین‌های استخلاف شده با استفاده از کاتالیزگر

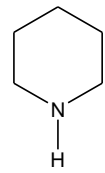
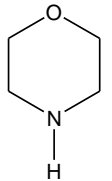
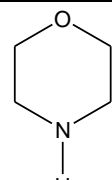
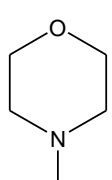
نانوبوهمیت مس (I)

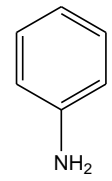
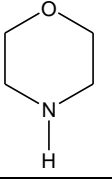
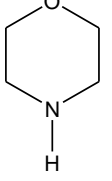
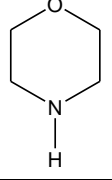
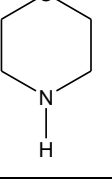
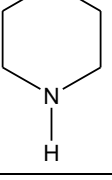
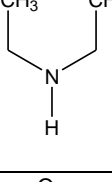
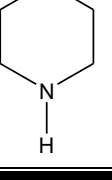
واکنش آلدهیدها (۲۱)، آمین‌ها (۲۲) و آلکین‌های (۲۳) مختلف در شرایط بدون حلال و مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر، در دمای 80°C ، انجام گرفت و مشتقات مختلفی از

پروپارژیل آمین‌های استخلاف شده با بهره‌ی بالا سنتز گردید. نتایج در جدول (۲-۴) و (۲-۵) نشان داده شده است.

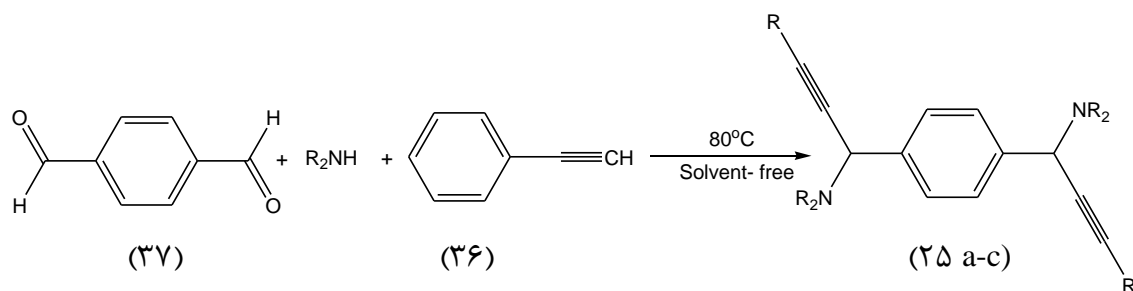


جدول (۲-۴) بهره‌ی واکنش، نقطه‌ی ذوب و زمان انجام واکنش سنتز مشتقات پروپارژیل آمین

ردیف	R ¹	R ² ₂ NH	R ³	محصول	زمان (ساعت)	بهره %	نقطه‌ی ذوب (°C)	نقطه‌ی ذوب مرجع (°C)	مرجع
۱	Ph		Ph	۲۴a	۶	۸۰	۶۳-۶۵	۶۵-۶۶	[۲۱]
۲	Ph		Ph	۲۴b	۶	۸۵	روغنی	روغنی	[۲۱]
۳	4-Cl-C ₆ H ₄		Ph	۲۴c	۵	۸۳	روغنی	روغنی	[۲۳]
۴	4-Me-C ₆ H ₄		Ph	۲۴d	۴	۸۷	۷۷-۸۰	۷۹-۸۰	[۲۱]

۵	Ph		Ph	۲۴e	۶	۶۲	روغنی	روغنی	[۱۵]
۶	2-Cl-C ₆ H ₄		Ph	۲۴f	۶	۷۸	روغنی	روغنی	[۲۳]
۷	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₄		Ph	۲۴g	۵	۸۰	روغنی	روغنی	[۱۵]
۸	3-O ₂ N-C ₆ H ₄		Ph	۲۴h	۶	۶۷	روغنی	روغنی	[۲۳]
۹	2-HO-C ₆ H ₄		Ph	۲۴i	۶	۷۵	روغنی	روغنی	[۲۲]
۱۰	2-MeO-C ₆ H ₄		Ph	۲۴j	۵	۷۳	روغنی	روغنی	[۲۲]
۱۱	4-Cl-C ₆ H ₄		C ₃ H ₄ O	۲۴k	۶	۷۰	روغنی	گزارش نشده	-
۱۲	4-Cl-C ₆ H ₄		C ₃ H ₄ O	۲۴l	۶	۷۷	روغنی	گزارش نشده	-

همانطور که در جدول (۲-۴) مشاهده می‌شود هر دو آلدهیدهای با گروه الکترون کشنده مانند: NO_2 و Cl و آلدهیدهای با گروه الکترون دهنده مانند: CH_3 ، OCH_3 به خوبی در واکنش شرکت می‌کنند.



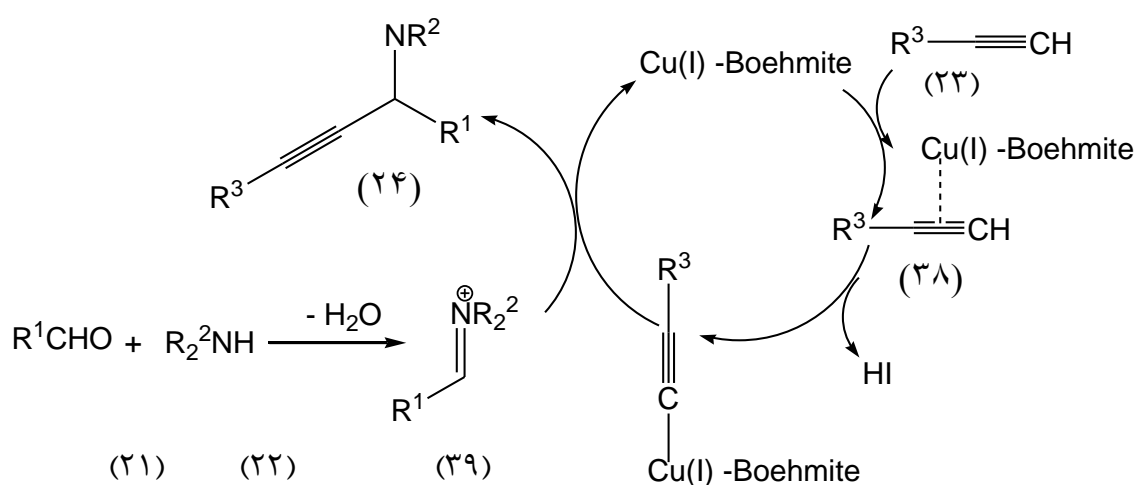
جدول (۲-۵) بهره‌ی واکنش، نقطه‌ی ذوب و زمان انجام واکنش سنتز مشتقات پروپارژیل‌آمین با

استفاده از Terephthalaldehyde (۳۷) و فنیل استیلین (۳۶) در زمان ۶ ساعت

ردیف	R_2NH	محصول	بهره %	نقطه‌ی ذوب (°C)	نقطه‌ی ذوب مرجع (°C)	مرجع
۱		۲۵a	۷۵	۱۵۵-۱۵۸	۱۵۷-۱۶۰	[۲۲]
۲		۲۵b	۸۰	۱۴۸-۱۵۱	۱۵۰-۱۵۳	[۲۲]
۳		۲۵c	۷۰	روغنی	گزارش نشده	-

۲-۵- مکانیسم واکنش

مکانیسم پیشنهادی این واکنش به این صورت است که آمین (۲۲) به عنوان نوکلئوفیل به گروه کربونیل آلدهید (۲۱) حمله کرده و ایمین (۳۹) را تشکیل می‌دهد. همزمان با این روند، نانو بوهمیت Cu(I) پیوند آلکین (۲۳) را فعال کرده (۳۸) و با ایمین محصول نهایی تولید می‌گردد (۲۴).



کاتالیزگر مورد نظر را ۴ مرتبه پس از شستشو با اتانول بازیافت کرده و در هر مرتبه مقدار ۰/۰۲ گرم از آن را در دمای $80^\circ C$ ، زمان ۴ ساعت در شرایط بدون حلال برای سنتز مشتق (۲۴d) مورد استفاده مجدد قرار داده، نتایج در جدول (۲-۶) گزارش شده است.

جدول (۲-۶) استفاده مجدد از کاتالیزگر با مقدار ۰/۰۲ گرم در هر مرحله، برای سنتز ترکیب (۲۴d)

در شرایط بدون حلال، زمان ۴ ساعت و دمای ۸۰°C

دفعات استفاده از کاتالیزگر	بهره (%)
۱	۸۷
۲	۸۲
۳	۷۶
۴	۶۵

با توجه به نتایج جدول مشاهده می شود که در هر مرحله استفاده مجدد از کاتالیزگر مقداری از بازده محصول کاهش یافته که ممکن است به دلیل جدا شدن فلز مس (I) از روی بستر در هر مرحله باشد.

۲-۶- شواهد طیفی مشتقات پروپارژیل آمین های استخلاف شده

۴-۱- (۴-کلرو فنیل)-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل آمورفولین (۲۴C)

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون های CH_2 موقعیت های ۶ و ۲ مورفولین در $\delta 2/6$ به وسیله پیک حلال پوشیده شده است و پروتون های CH_2 موقعیت های ۵ و ۳ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 3/7$ ظاهر و همچنین پروتون مربوط به کربن شماره یک (کربن متصل به مورفولین) به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/8$ و پروتون های حلقه ی آروماتیک به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۹ پروتون در $\delta 7/4-7/9$ مشاهده می شوند (طیف شماره ۱).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ و جذب کششی مربوط به C-O در ناحیه‌ی 1100 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۲).

۴-۳-فنیل-۱-پارا-تولیل پروپ-۲-اینیل) مورفولین (۲۴d)

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۲ و ۶ مورفولین در $\delta 2/6\text{--}2/8$ به وسیله پیک حلال پوشیده شده است و پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۳ و ۵ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 3/6\text{--}3/8$ ظاهر شده است، همچنین پروتون‌های CH_3 گروه متیل به صورت یک تایی با سطح زیر پیک ۳ پروتون در $\delta 2/4$ ، پروتون مربوط به کربن شماره یک به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/8$ و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۹ پروتون در $\delta 7/2\text{--}7/6$ مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۳).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ و جذب کششی مربوط به C-O در ناحیه‌ی 1100 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۴).

۴-۱-۲-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل آموفولین (۲۴f)

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب که در حلال دی‌متیل سولفو کسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۶ و ۲ مورفولین در $\delta 2/6$ به وسیله پیک حلال پوشیده شده است و پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۵ و ۳ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 3/7$ ظاهر شده است، همچنین پروتون مربوط به کربن شماره یک به صورت یک‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/8$ و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۹ پروتون در $\delta 7/2-7/6$ مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۵).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ و جذب کششی مربوط به C-O در ناحیه‌ی 1100 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۶).

۴-۱-۲-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل آمورفولین (۲۴g)

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب که در حلال دی‌متیل سولفو کسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۶ و ۲ مورفولین در $\delta 2/6$ به وسیله پیک حلال پوشیده شده است و پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۵ و ۳ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 3/7$ ظاهر شده است، همچنین پروتون مربوط به کربن شماره یک به صورت یک‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/8$ و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۸ پروتون در $\delta 7/2-7/6$ مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۷).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ و جذب کششی مربوط به C-O در ناحیه‌ی 1100 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۸).

۴-۱-۳-۲-۱-نیل [مورفولین (۲۴h)]

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۲ و ۶ مورفولین در $\delta 2/6$ به وسیله پیک حلال پوشیده شده است و پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۳ و ۵ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 3/7$ ظاهر شده است، همچنین پروتون مربوط به کربن شماره یک به صورت یک‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/8$ و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک بصورت چندتایی با سطح زیر پیک ۹ پروتون در $\delta 7/2-7/6$ مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۹).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ ، و جذب کششی مربوط به C-N در ناحیه‌ی 1450 cm^{-1} و همچنین جذب کششی مربوط به C-O در ناحیه‌ی 1100 cm^{-1} ، همچنین جذب کششی NO_2 در ناحیه $1300, 1530\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است (طیف شماره ۱۰).

۴-۴- (۴-کلروفنیل)-۴-(دی اتیل آمینو) بوت-۲-این-۱-أل (۲۴k)

در طیف $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰MHz) این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های CH_3 (مربوط به گروه اتیل) به صورت سه تایی با سطح زیر پیک ۶ پروتون در $\delta 1/0$ و پروتون‌های CH_2 (گروه‌های متصل به نیتروژن) به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 2/4-2/6$ ظاهر شده است، همچنین پروتون مربوط به گروه OH با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/2$ ، پروتون‌های CH_2 متصل به OH به صورت یک تایی با سطح زیر پیک ۲ پروتون در $\delta 4/2$ ، پروتون مربوط به کربن شماره یک به صورت یک تایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $\delta 4/9$ و پروتون‌های حلقه آروماتیک به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 7/2-7/6$ مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۱۱).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ ، ظهور جذب کششی مربوط به OH الکلی در ناحیه‌ی $2400-3400\text{ cm}^{-1}$ (طیف شماره ۱۲).

۴-۴- (۴-کلروفنیل)-۴-مورفولین بوت-۲-این-۱-أل (۲۴I)

در طیف $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰MHz) این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۲ و ۶ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 2/6$ و پروتون‌های CH_2 موقعیت‌های ۳ و ۵ مورفولین به صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ پروتون در $\delta 3/8$ ظاهر شده است، پروتون‌های CH_2 متصل به OH به صورت یک تایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $\delta 4/4$ ، پروتون مربوط به کربن شماره یک به صورت یک تایی با سطح زیر پیک ۱ پروتون در

$\delta 4/6$ و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک بصورت چندتایی با سطح زیر پیک ۴ در $\delta 7/4-7/7$ مشاهده می‌شود (طیف شماره ۱۳).

در طیف IR این ترکیب که به‌صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3040 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ ، ظهور جذب کششی مربوط به OH الکلی در ناحیه‌ی $2400-3400\text{ cm}^{-1}$ و همچنین جذب کششی مربوط به C-O در ناحیه‌ی 1100 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۱۴).

۱،۴-بیس [۳-فنیل-۱-(N,N-دی‌متیل-۱-ایل) پروپ-۲-اینیل] بنزن (c ۲۵)

در طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه CH_3 به‌صورت یک‌تایی با سطح زیر پیک ۱۲ پروتون در $\delta 2/3$ دیده می‌شود. پروتون مربوط به کربن شماه یک به‌صورت یک‌تایی با سطح زیر پیک ۲ پروتون در $\delta 4/9$ و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک ۱۴ پروتون در $\delta 7/4-7/7$ مشاهده می‌شوند (طیف شماره ۱۵).

در طیف IR این ترکیب که به‌صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی 3049 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به CH حلقه‌ی آلیفاتیک در ناحیه‌ی $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ انجام واکنش را تأیید می‌کند (طیف شماره ۱۶).

۷-۲- نتیجه گیری

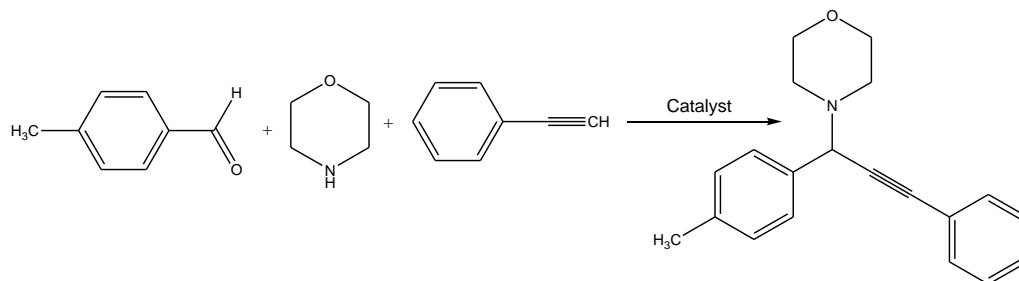
در این کار پژوهشی مشتقات مختلفی از پروپارزیل آمین از واکنش آلدهید، آمین و آلکین با استفاده از کاتالیزگر نانو بوهمیت مس (I) سنتز گردید. از ویژگیهای این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- تک ظرفی بودن واکنش، که در این روش نیازی به جداسازی واسطه ها و انجام واکنش در مراحل بعدی که منجر به کاهش بهره ی واکنش می شود، نیست.
- ۲- انجام واکنش در شرایط بدون حلال.
- ۳- استفاده از کاتالیزگر نانوبوهمیت مس غیر سمی و سازگار با محیط زیست است.
- ۴- بهره ی مناسب واکنش.
- ۵- بازیابی آسان و استفاده مجدد از کاتالیزگر

۸-۲- مقایسه ی نانوبوهمیت مس (I) با سایر کاتالیزگرهای استفاده شده برای سنتز

پروپارزیل آمین ها

جهت مقایسه ی روش بکار رفته با روش های دیگر، واکنش زیر به عنوان واکنش مبنا انتخاب و دما، زمان و بهره ی این واکنش ها مقایسه گردید؛ نتایج این مقایسه در جدول (۲-۵) آورده شده است.



جدول شماره (۷-۲): مقایسه دما، زمان و بهره‌ی واکنش با استفاده از نانو بوهمیت مس (I) در مقایسه

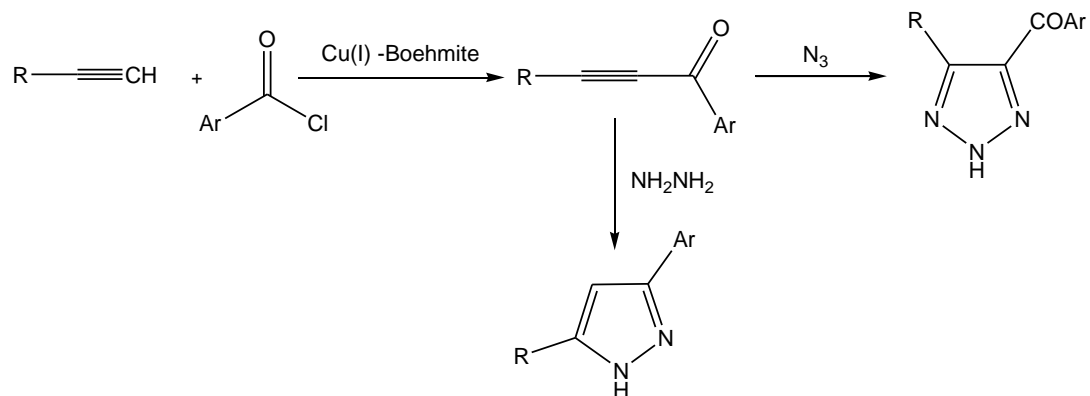
با سایر کاتالیزگرهای استفاده شده برای سنتز پروپارژیل آمین‌ها

ردیف	کاتالیزگر	حلال	زمان (h)	دما (°C)	بازده (%)	مرجع
۱	Nano CuO (10 mol %)	Toluene	۶	۹۰	۶۵	[۱۹]
۲	$\text{Cu(OH)}_x\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (2 mol %)	Toluene	۵	۱۲۰	۸۵	[۲۰]
۳	NiCl_2 (5 mol %)	Toluene, Argon	۸	۱۱۱	۸۸	[۱۵]
۴	$\text{AQ}_2\text{Cu(II)}$ (5 mol %)	-	۵	۱۰۰	۸۰	[۲۱]
۵	Cu(II) salen (3 mol %)	-	۴	۸۰	۸۵	[۲۲]
۶	N_2S_2 Schiff base complexes (10 mol %)	Toluene	۶	۸۰	۹۰	[۲۳]
۷	Boehmite NPs-Cu(I) (1 mol %)	-	۴	۸۰	۸۷	-

نتایج حاصل از جدول بالا نشان می‌دهد کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) استفاده شده در این پروژه (ردیف ۷) نسبت به سایر کاتالیزگرهای استفاده شده دارای زمان کوتاه تر و راندمان بهتری می‌باشد.

۹-۲- آینده‌نگری

از کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I) می‌توان برای سنتز تری‌آزول ، پیرازول و یا در سایر واکنش‌های چند جزئی شناخته شده و یا جدید استفاده کرد.



فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ($^1\text{H NMR}$) ۸۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شاهرود و همچنین رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ($^1\text{H NMR}$) ۴۰۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d) و چندتایی (m) مشخص شده اند. از (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است.

طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه Shimadzu ۴۷۰ IR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف‌های ترکیبات به صورت قرص KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشد.

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

۳-۲- مواد اولیه

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

۳-۳- تهیه کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I)

۰/۱۵ میلی لیتر تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین (۰/۸۵ میلی مول) به یک گرم بوهمیت [۲۴، ۳۶]، در حضور ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت رفلکس گردید و در پایان واکنش، محصول (۳۲) به وسیله تولوئن خشک شستشو داده شد. سپس مقدار یک گرم نانوبوهمیت آمین دار شده (۳۲) با ۰/۲ گرم (۱ میلی مول) یدید مس (I) در حضور ۱۰ میلی لیتر

1. Across
2. Merck

حلال دی متیل فرمامید در جو آرگون واکنش داده و در پایان محصول نهایی واکنش (۳۳) به ترتیب با حلال‌های متانول و استون شستشو و در نهایت خشک شد.

۳-۴- تهیه مشتقات پروپازیل آمین‌های (۲۴a-I)

مقدار ۱ میلی‌مول آلدهید (۲۱)، ۱/۲ میلی‌مول آمین (۲۲)، ۱/۵ میلی‌مول آلکین (۲۳) را به همراه ۰/۰۲ گرم (۱ mol%) کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I)، در لوله‌ی آزمایش ریخته و در حمام روغن در دمای ۸۰°C قرار داده شد، پیشرفت واکنش را با استفاده از TLC بررسی گردید. پس از اتمام واکنش، به مخلوط واکنش ۳ میلی لیتر کلروفرم اضافه و به منظور جدا شدن کاتالیزگر سانتریفیوژ شد، در مرحله بعد پس از خشک شدن (جدا شدن حلال)، با آب شستشو داده و در نهایت محصول مورد نظر توسط ستون کروماتوگرافی (اتیل استات - n - هگزان ۱۰:۲) جدا شد.

۳-۵- تهیه مشتقات پروپازیل آمین‌های (۲۵a-c)

به دلیل این که در این واکنش‌ها از Terephthalaldehyde (۳۷) استفاده شده و این واکنشگر دارای دو عامل آلدهیدی است به همین منظور برای بالا بردن بازده محصول واکنش از ۲ اکی والان آمین و ۲ اکی والان آلکین استفاده شد به این صورت که مقدار ۱ میلی‌مول آلدهید (۲۱)، ۲/۴ میلی‌مول آمین (۲۲)، ۳ میلی‌مول آلکین (۲۳) را به همراه ۰/۰۲ گرم (۱ mol%) کاتالیزگر نانوبوهمیت مس (I)، در لوله‌ی آزمایش ریخته و در حمام روغن در دمای ۸۰°C قرار داده شد، پیشرفت واکنش را با استفاده از TLC بررسی گردید. پس از اتمام واکنش، به مخلوط واکنش ۳ میلی لیتر کلروفرم اضافه و به منظور جدا شدن کاتالیزگر سانتریفیوژ شد، در مرحله بعد پس از خشک شدن (جدا شدن حلال)، با آب شستشو داده و در نهایت محصول مورد نظر توسط ستون کروماتوگرافی (اتیل استات - n - هگزان ۱۰:۲) جدا گردید.

۴-۱-۴- (۴-کلرو فنیل)-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل [موفولین (۲۴C)]

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۵ ساعت بهره‌ی واکنش : ۸۳ درصد

$^1\text{HNMR}$, ($\lambda \cdot \text{MHz}$, $\text{DMSO}-d_6$) : $\delta = 3/6$ (m, ۴H, ۲ CH_2), ۴/۸ (s, ۱H, CH), ۷/۴-۷/۹ (m, ۹H, ArH); IR(KBr): ۳۰۴۰ (CH), ۲۹۰۰ (CH), ۱۱۰۰ (C-O).

۴-۳-۱-۴- (۳-فنیل-۱-پارا-تولیل پروپ-۲-اینیل) مورفولین (۲۴d)

نقطه‌ی ذوب : ۷۷-۸۰ زمان انجام واکنش : ۴ ساعت بهره‌ی واکنش : ۸۷ درصد

$^1\text{HNMR}$, ($\lambda \cdot \text{MHz}$, $\text{DMSO}-d_6$) : $\delta = 2/4$ (s, ۳H, CH_3), ۳/۶-۳/۸ (m, ۴H, ۲ CH_2), ۴/۸ (s, ۱H, CH), ۷/۲-۷/۶ (m, ۹H, ArH); IR(KBr): ۳۰۴۰ (CH), ۲۹۰۰ (CH), ۱۱۰۰ (C-O).

۴-۱-۴- (۲-کلرو فنیل)-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل [موفولین (۲۴f)]

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۶ ساعت بهره‌ی واکنش : ۷۸ درصد

$^1\text{HNMR}$, ($\lambda \cdot \text{MHz}$, $\text{DMSO}-d_6$) : $\delta = 3/7$ (m, ۴H, ۲ CH_2), ۴/۸ (s, ۱H, CH), ۷/۲-۷/۶ (m, ۹H, ArH); IR(KBr): ۳۰۴۰ (CH), ۲۹۰۰ (CH), ۱۱۰۰ (C-O).

۴-۱-۴- (۲،۲-دی کلروفنیل)-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل [مورفولین (۲۴g)]

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۵ ساعت بهره‌ی واکنش : ۸۰ درصد

$^1\text{HNMR}$, (λ ·MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 3/7$ (m, 4H, 2CH₂), 4/8 (s, 1H, CH), 7/2-7/6 (m, 4H, ArH); IR(KBr): 3040 (CH), 2900 (CH), 1100 (C-O).

۴-۱- (۳-نیتروفنیل)-۳-فنیل پروپ-۲-اینیل آمورفولین (۲۴h)

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۶ ساعت بهره‌ی واکنش : ۶۷ درصد

$^1\text{HNMR}$, (λ ·MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 3/7$ (m, 4H, 2CH₂), 4/8 (s, 1H, CH), 7/2-7/6 (m, 9H, ArH); IR(KBr): 3040 (CH), 2900 (CH), 1500 (C-O), 1300, 1530 (NO₂).

۴-۴- (۴-کلروفنیل)-۴-دی اتیل آمینو بوت-۲-این-۱-أل (۲۴k)

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۶ ساعت بهره‌ی واکنش : ۷۰ درصد

$^1\text{HNMR}$, (400·MHz, CDCl_3): $\delta = 1/0$ (t, 6H, 2CH₃), 2/4-2/6 (m, 4H, 2CH₂), 4/2 (m, 1H, OH), 4/5 (s, 2H, CH₂), 4/9 (s, 1H, CH), 7/2-7/6 (m, 4H, ArH); IR(KBr): 3040 (CH), 2900 (CH), 2400-3400 (OH).

۴-۴- (۴-کلروفنیل)-۴-مورفولین بوت-۲-این-۱-أل (۲۴l)

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۶ ساعت بهره‌ی واکنش : ۷۷ درصد

$^1\text{HNMR}$, (400·MHz, CDCl_3): $\delta = 2/6$ (m, 4H, 2CH₂), 3/8 (m, 4H, 2CH₂), 4/4 (s, 2H, CH₂), 4/6 (s, 1H, CH), 7/4-7/9 (m, 4H; ArH); IR(KBr): 3040 (CH), 2900 (CH), 2400-3400 (OH), 1100 (C-O).

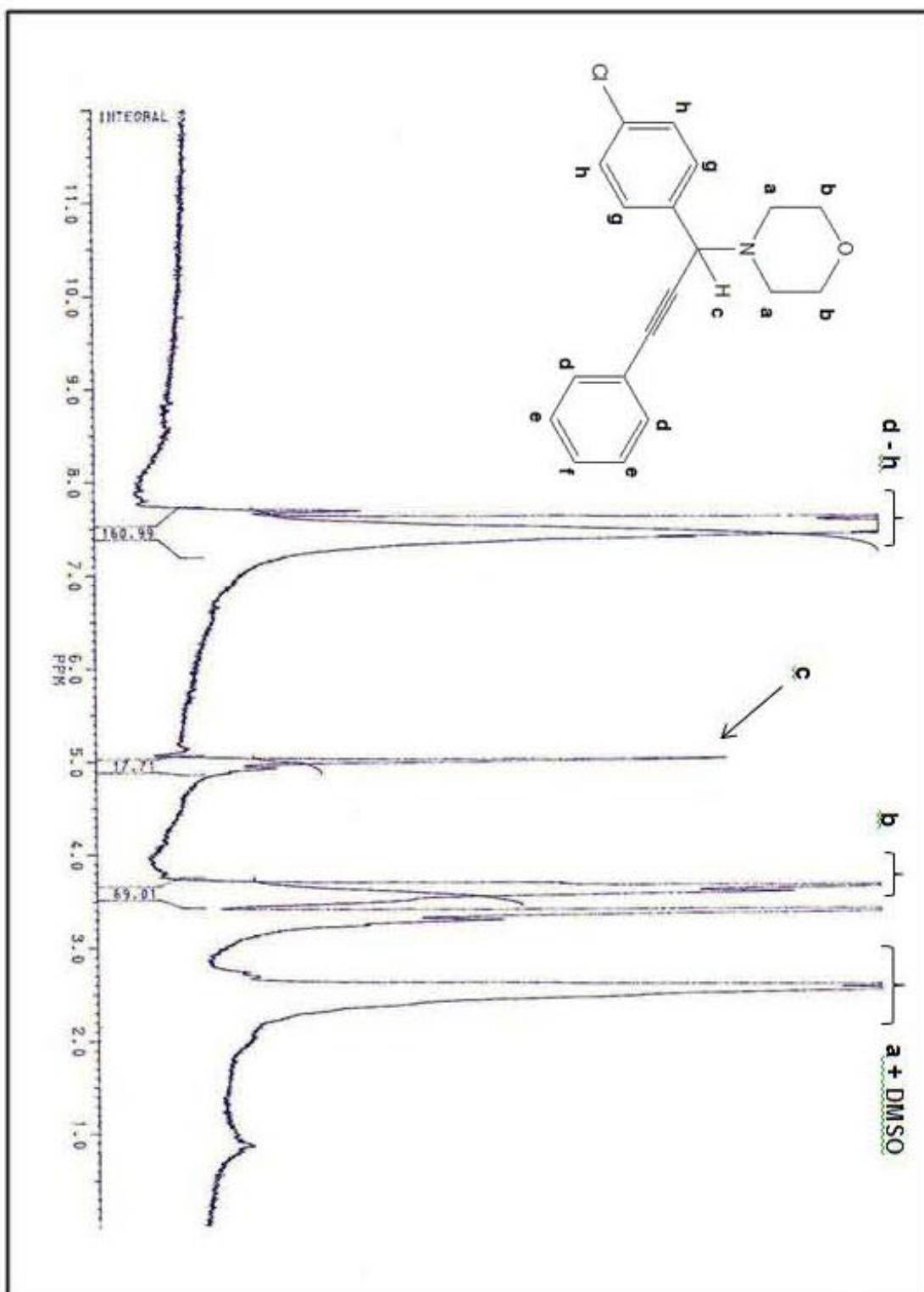
۱،۴-بیس [۳-فنیل-۱-(N,N-دی متیل-۱-ایل) پروپ-۲-اینیل] بنزن (c ۲۵)

نقطه‌ی ذوب : روغنی زمان انجام واکنش : ۶ ساعت بهره‌ی واکنش : ۷۰ درصد

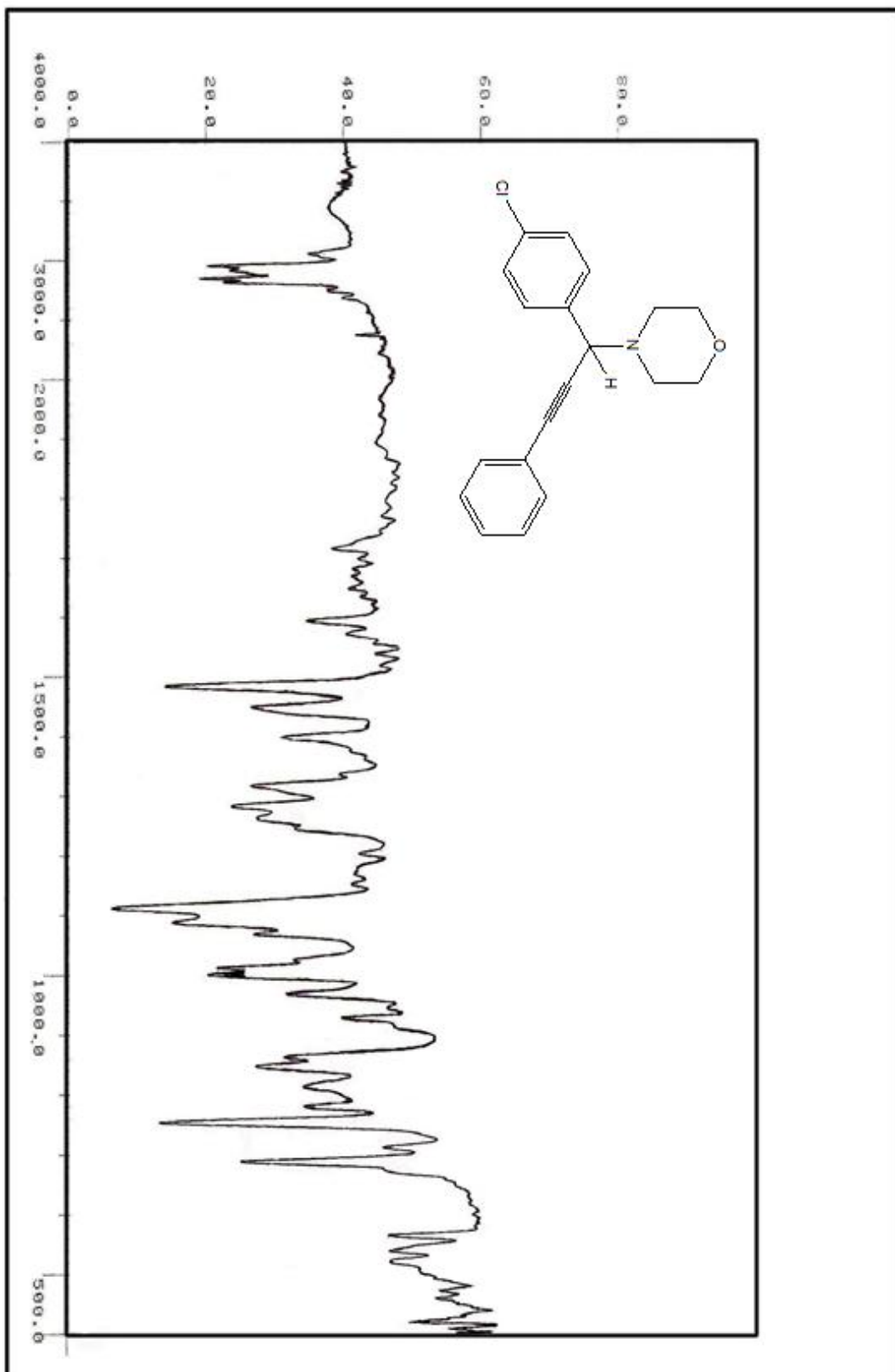
$^1\text{H NMR}$, (۴۰۰ MHz, CDCl_3): ۲/۳ (s, ۱۲H, ۴ CH_3), ۴/۹ (s, ۲H, ۲CH), ۷/۴-۷/۹ (m, ۱۴H,

ArH); IR(KBr): ۳۰۴۰ (CH), ۲۹۰۰ (CH).

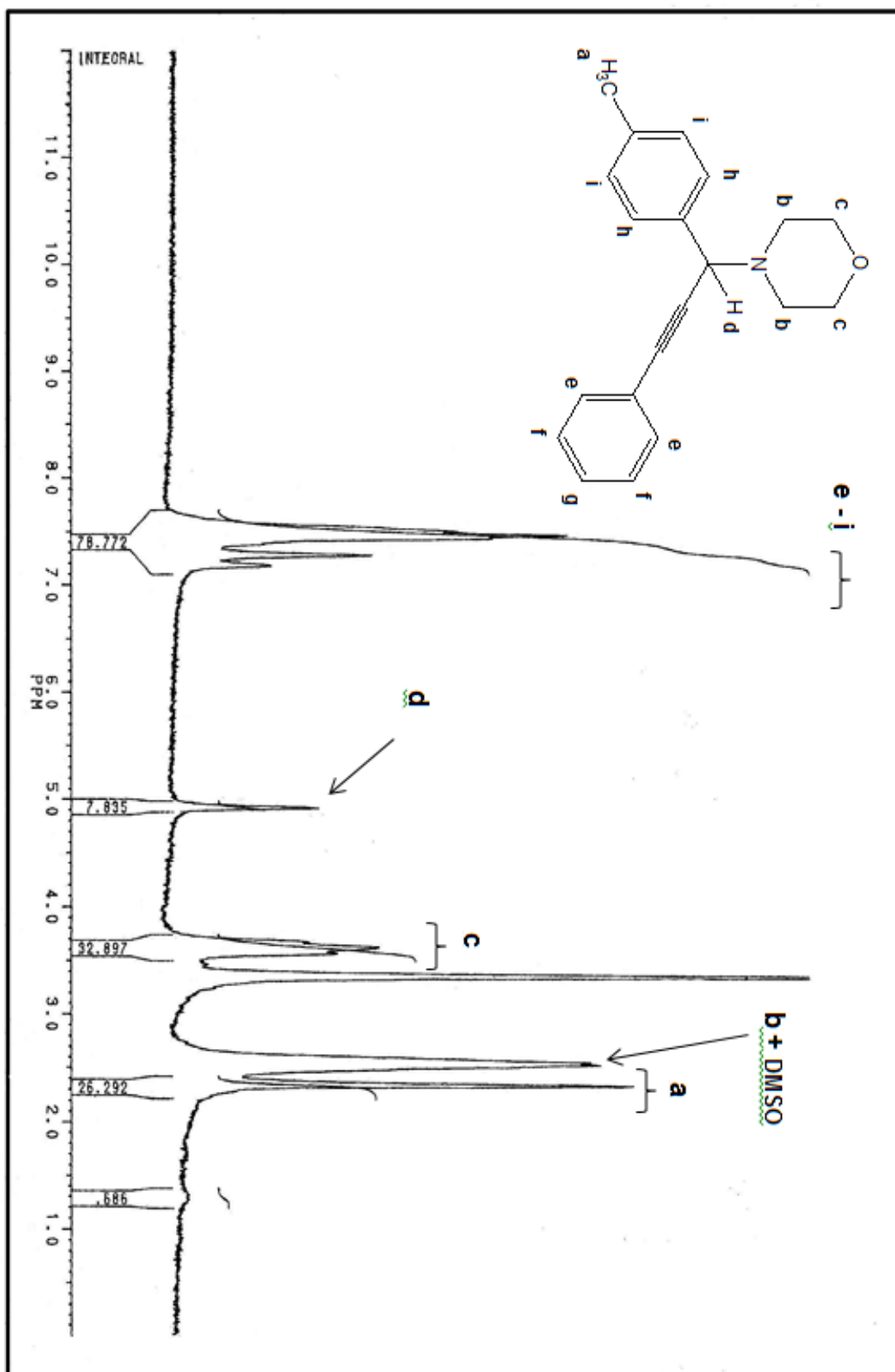
ضمائم



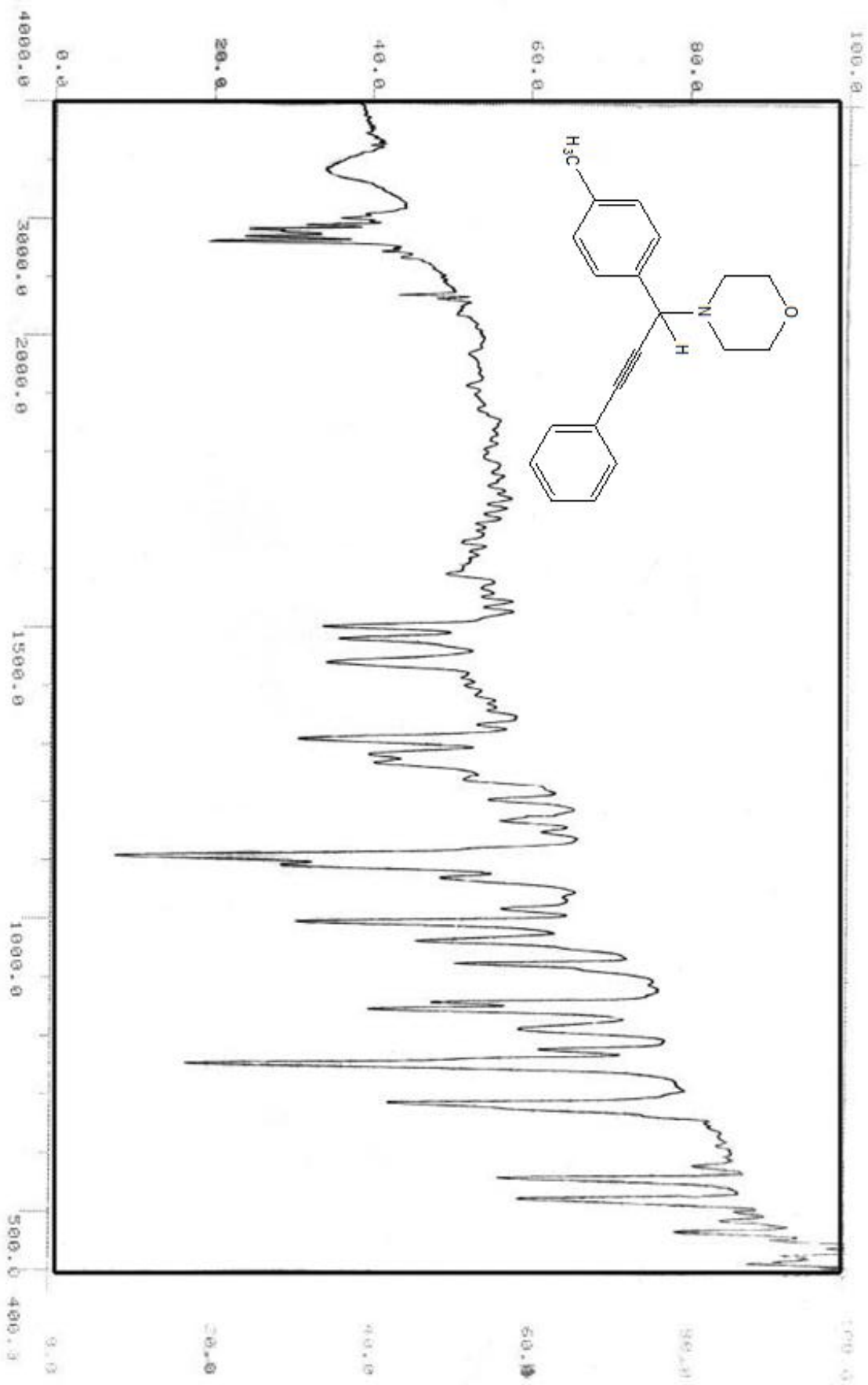
(طیف شماره ۱) : طیف ^1H NMR, (۸۰ MHz) ترکیب شماره ۲۴C در حلال $\text{DMSO-}d_6$



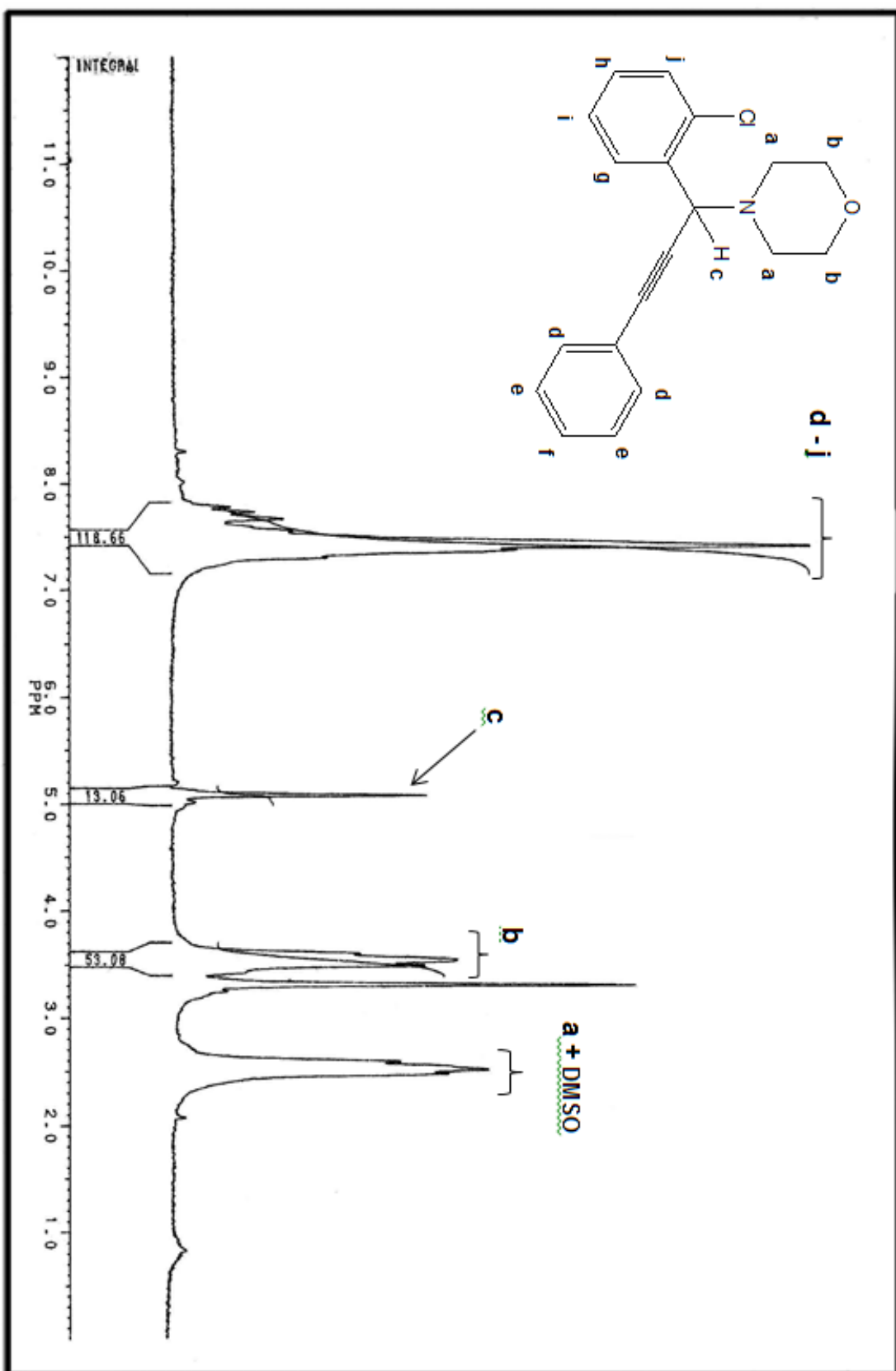
(طیف شماره ۲) : طیف IR ترکیب شماره (۲۴) به صورت قرص KBr



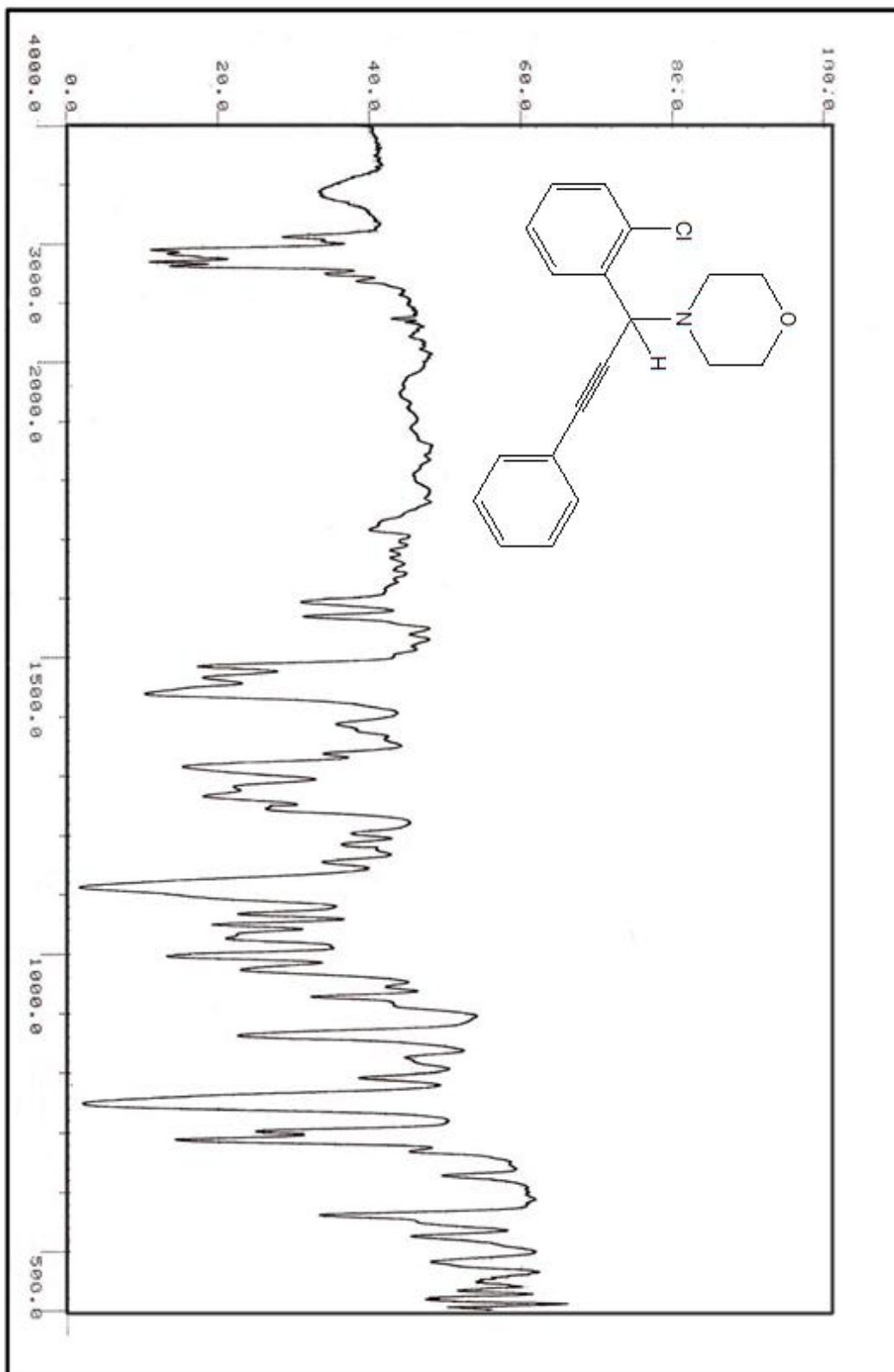
(طیف شماره ۳) : طیف (۸۰ MHz) $^1\text{H NMR}$, ترکیب شماره (۳۴d) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



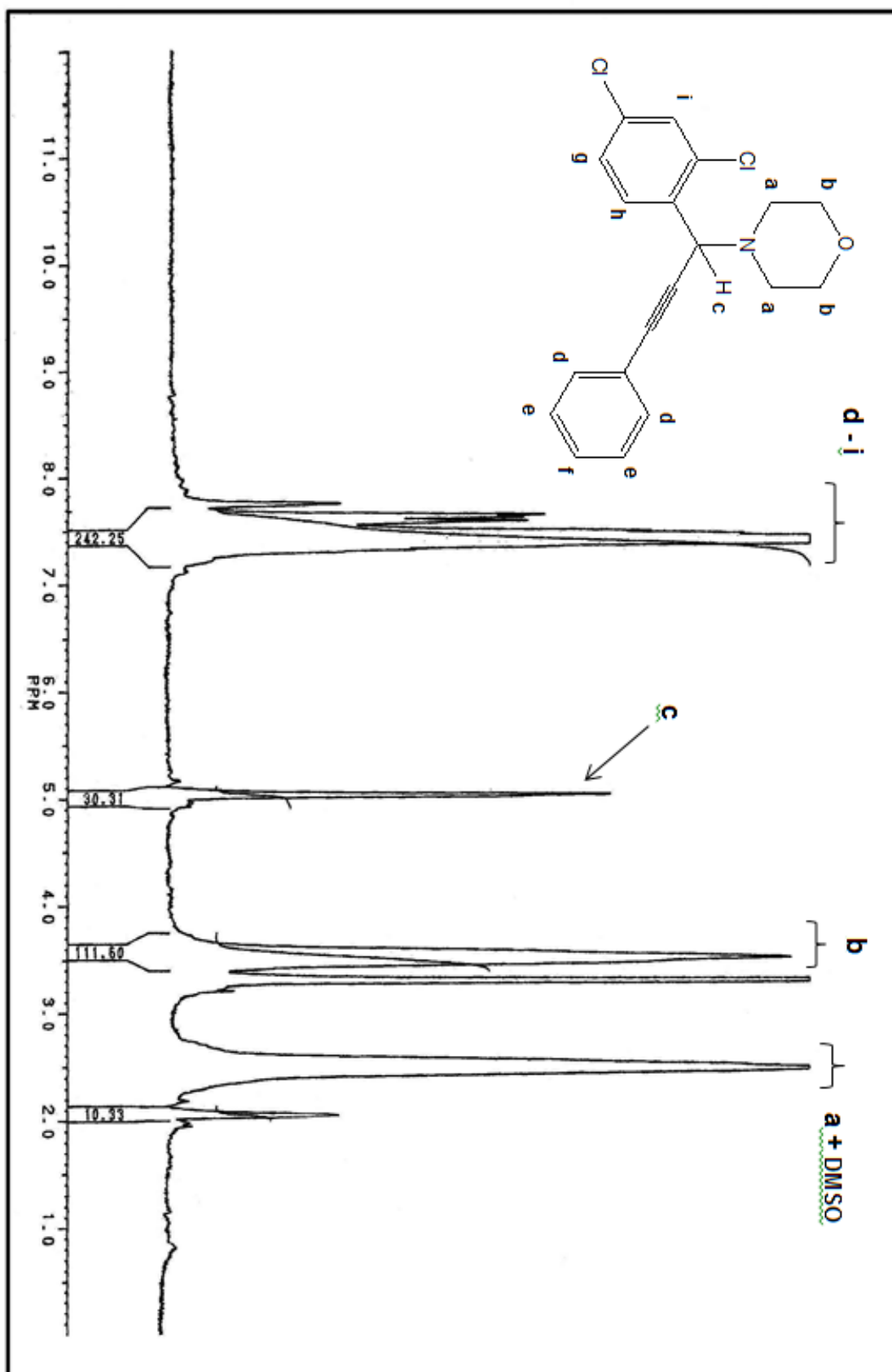
(طیف شماره ۴) : طیف IR ترکیب شماره (۲۴d) به صورت قرص KBr



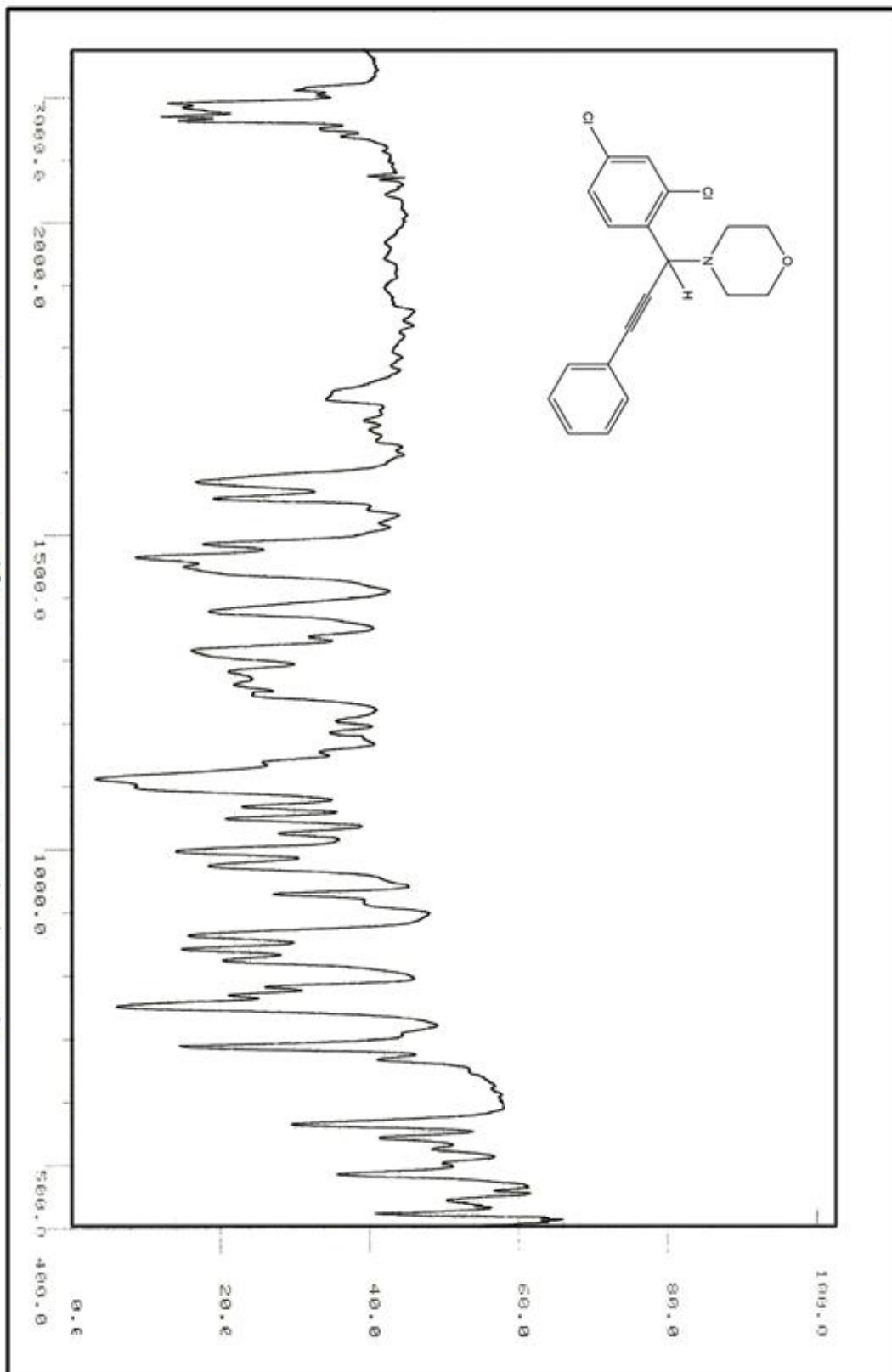
(طیف شماره ۵) : طیف ^1H NMR, (۸۰ MHz) ترکیب شماره (۲۴F) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

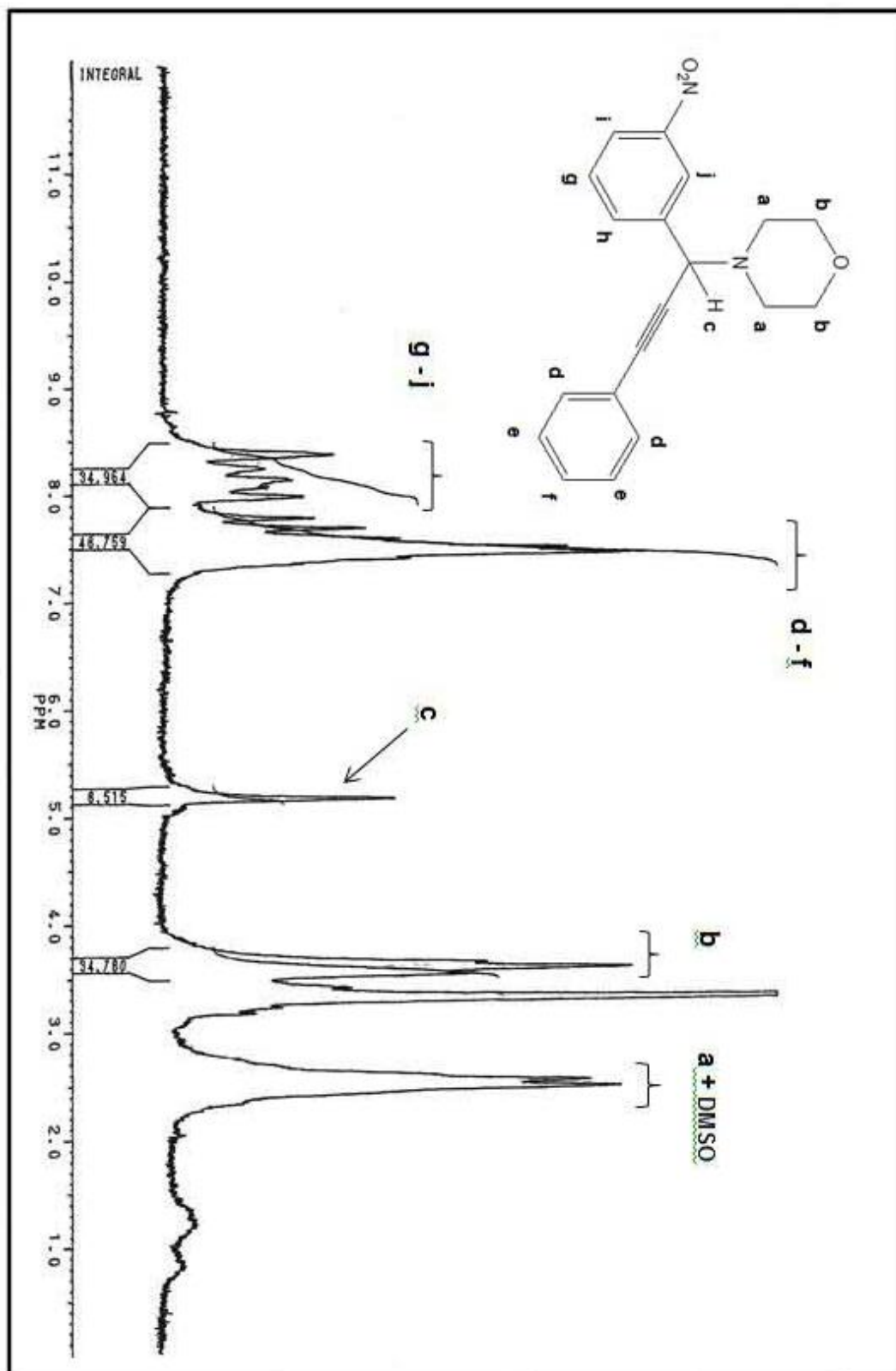


(طیف شماره ۴) : طیف IR ترکیب شماره (۲۴۴) به صورت قرص KBr

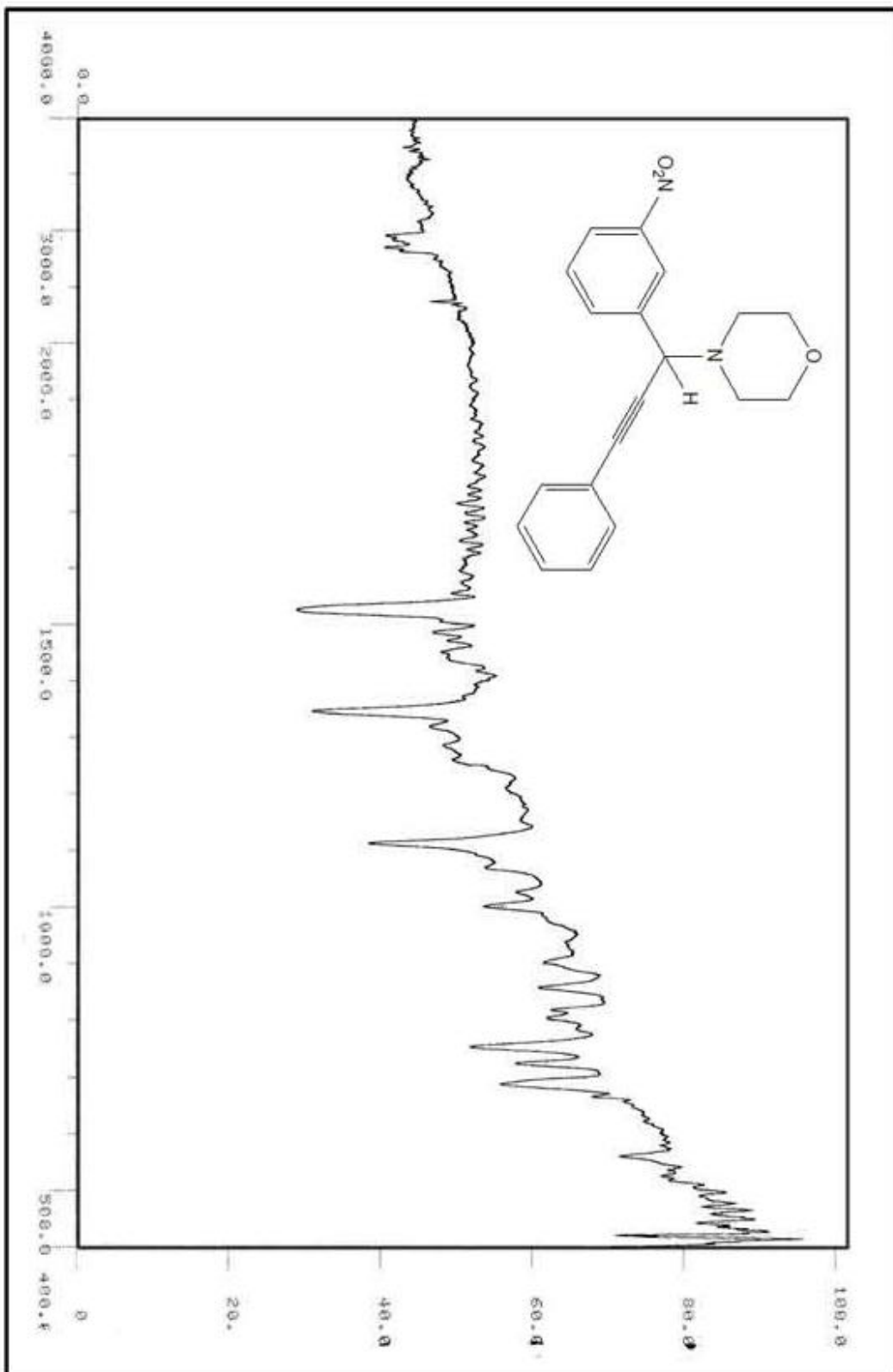


(طیف شماره ۷) : طیف $^1\text{H NMR}$, (۸۰ MHz) ترکیب شماره (۲۴g) در حلال $\text{DMSO-}d_6$

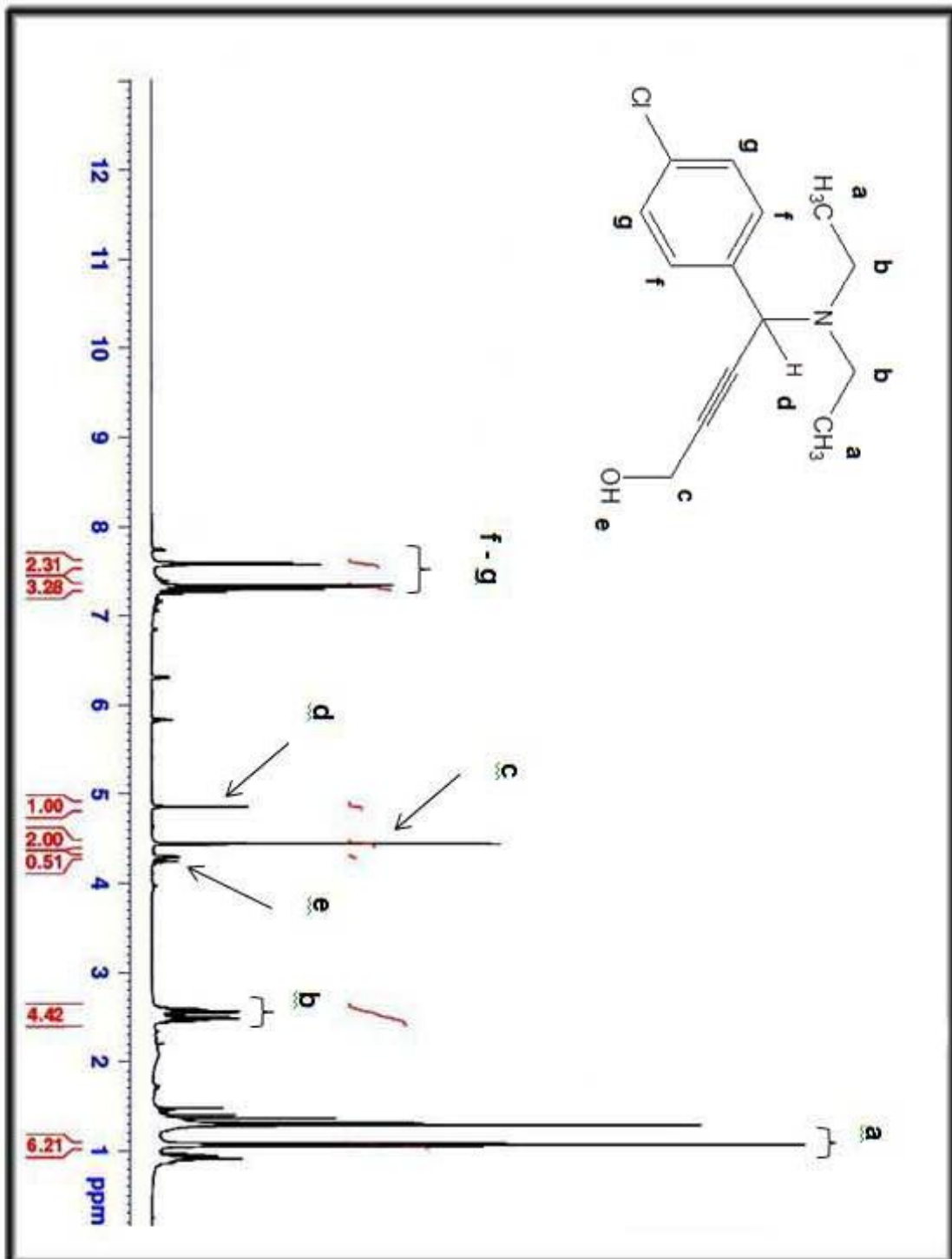




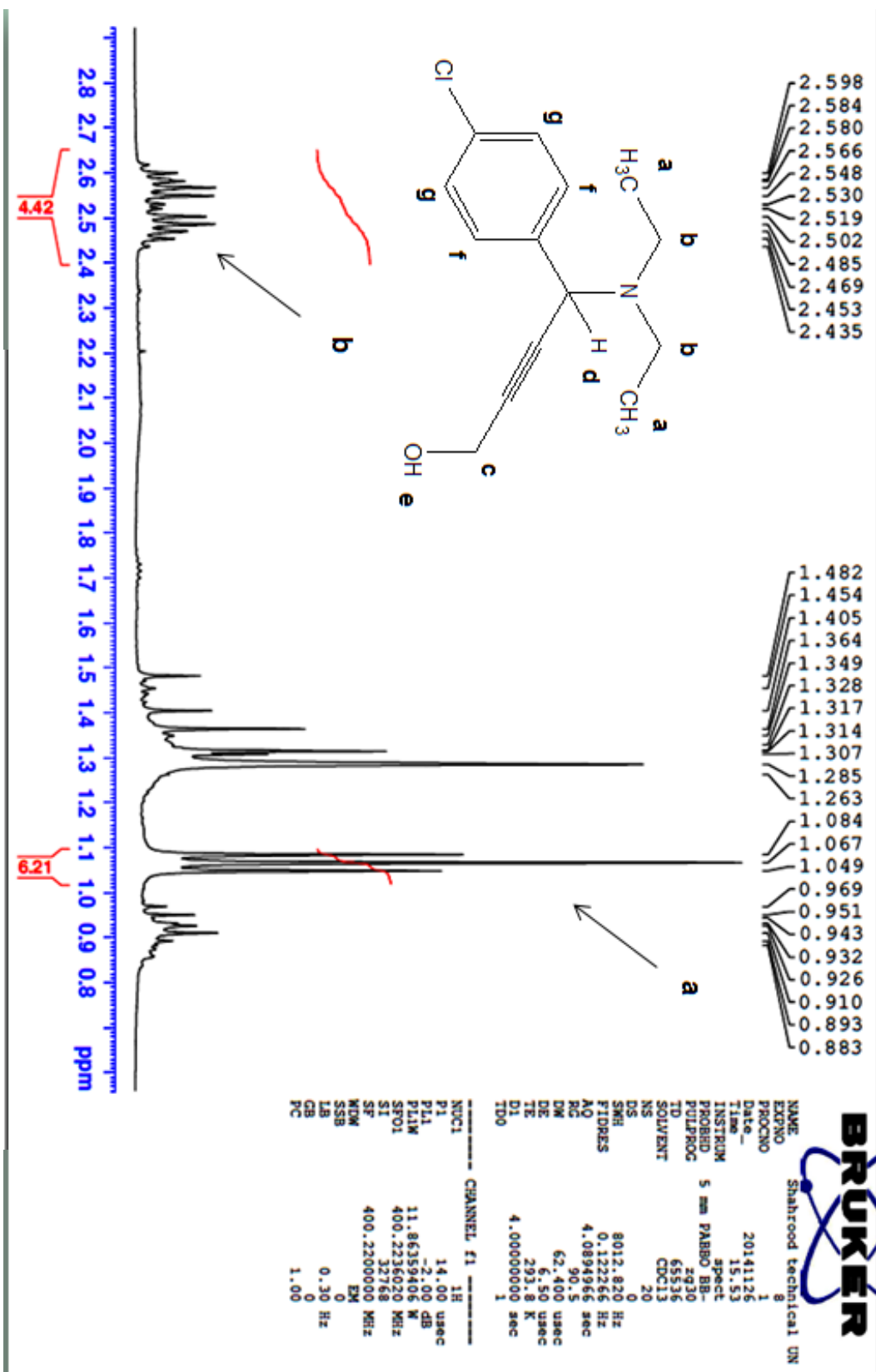
(طیف شماره ۹) : طیف ^1H NMR, (۸۰ MHz) ترکیب شماره (۳۴h) در حلال $\text{DMSO-}d_6$



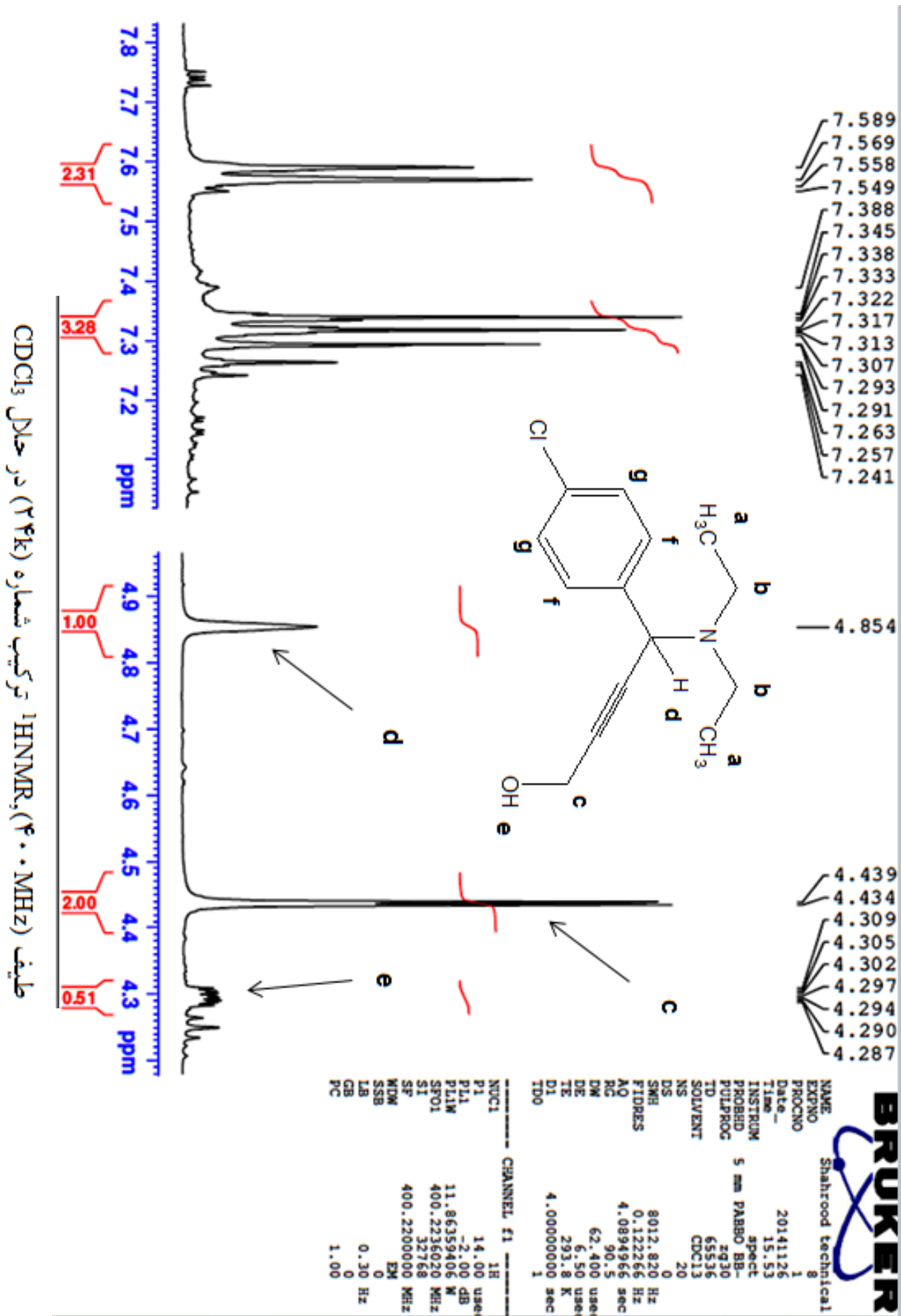
(طیف شماره ۱۰) : طیف IR ترکیب شماره (۲۴h) به صورت قرص KBr



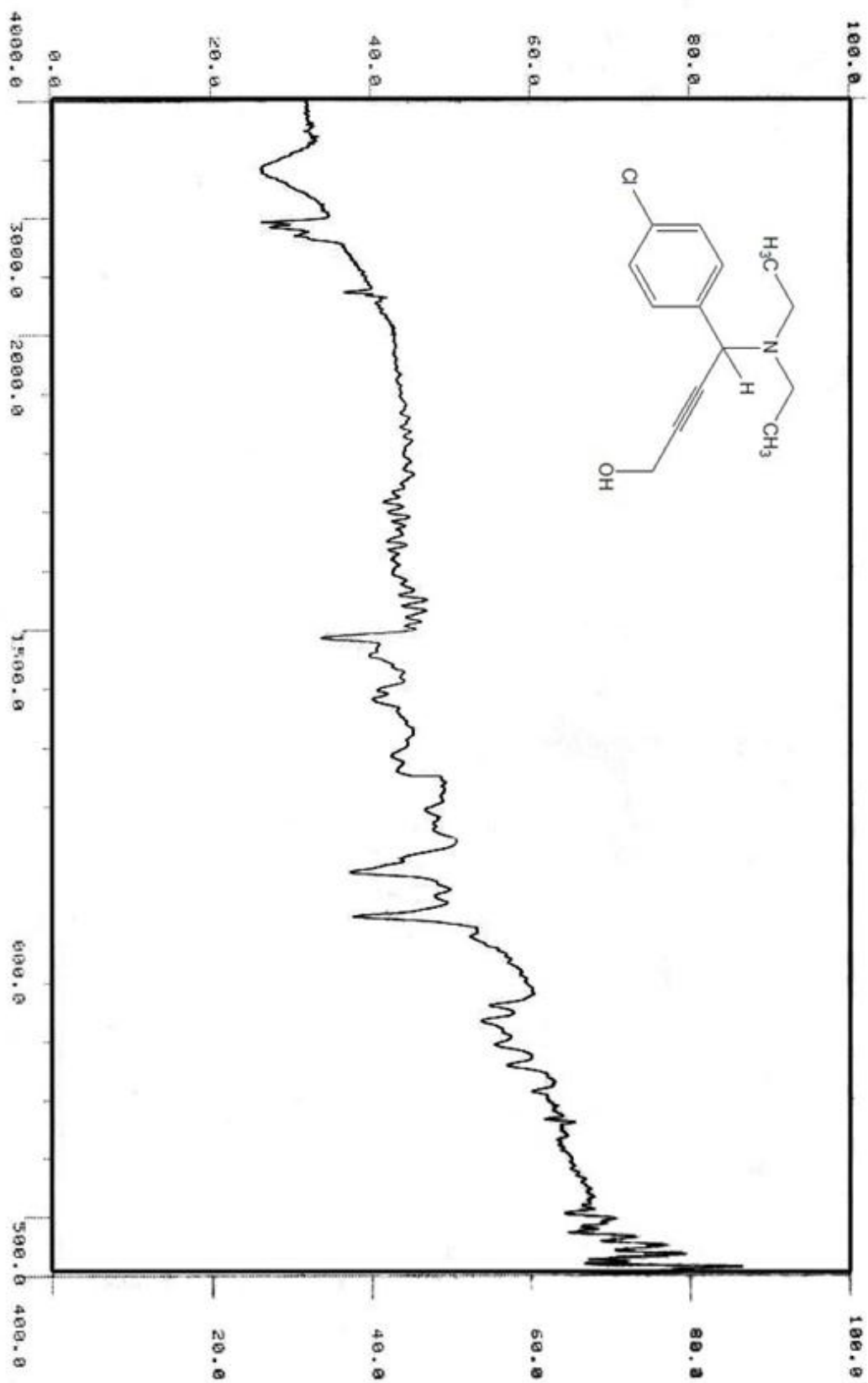
طیف شماره (۱) : طیف (۴۰۰ MHz) ¹H NMR، ترکیب شماره (۲۴) در حلال CDCl₃



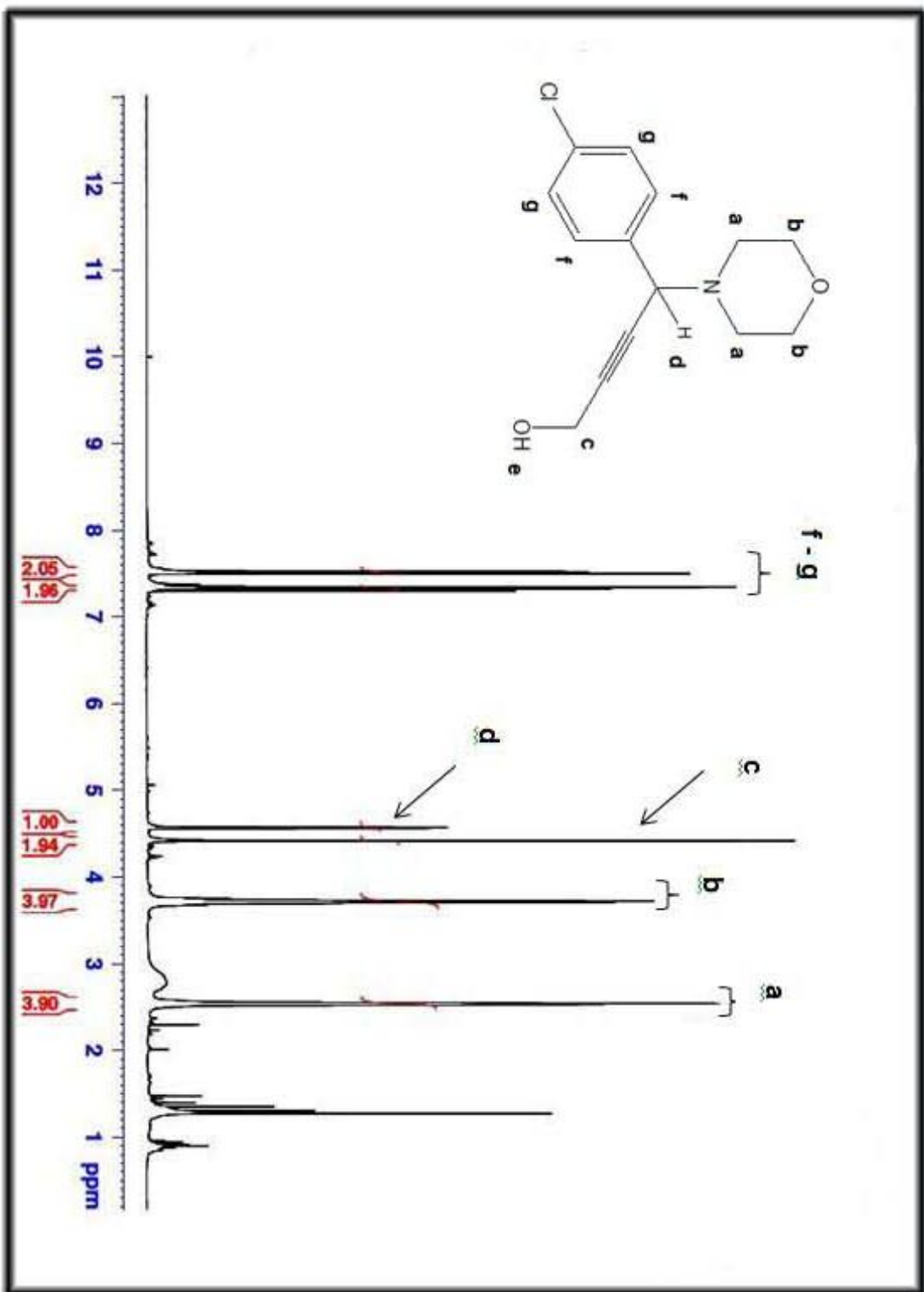
طیف ^1H NMR، (۴۰۰ MHz)، ترکیب شماره (۳۴) در حلال CDCl_3



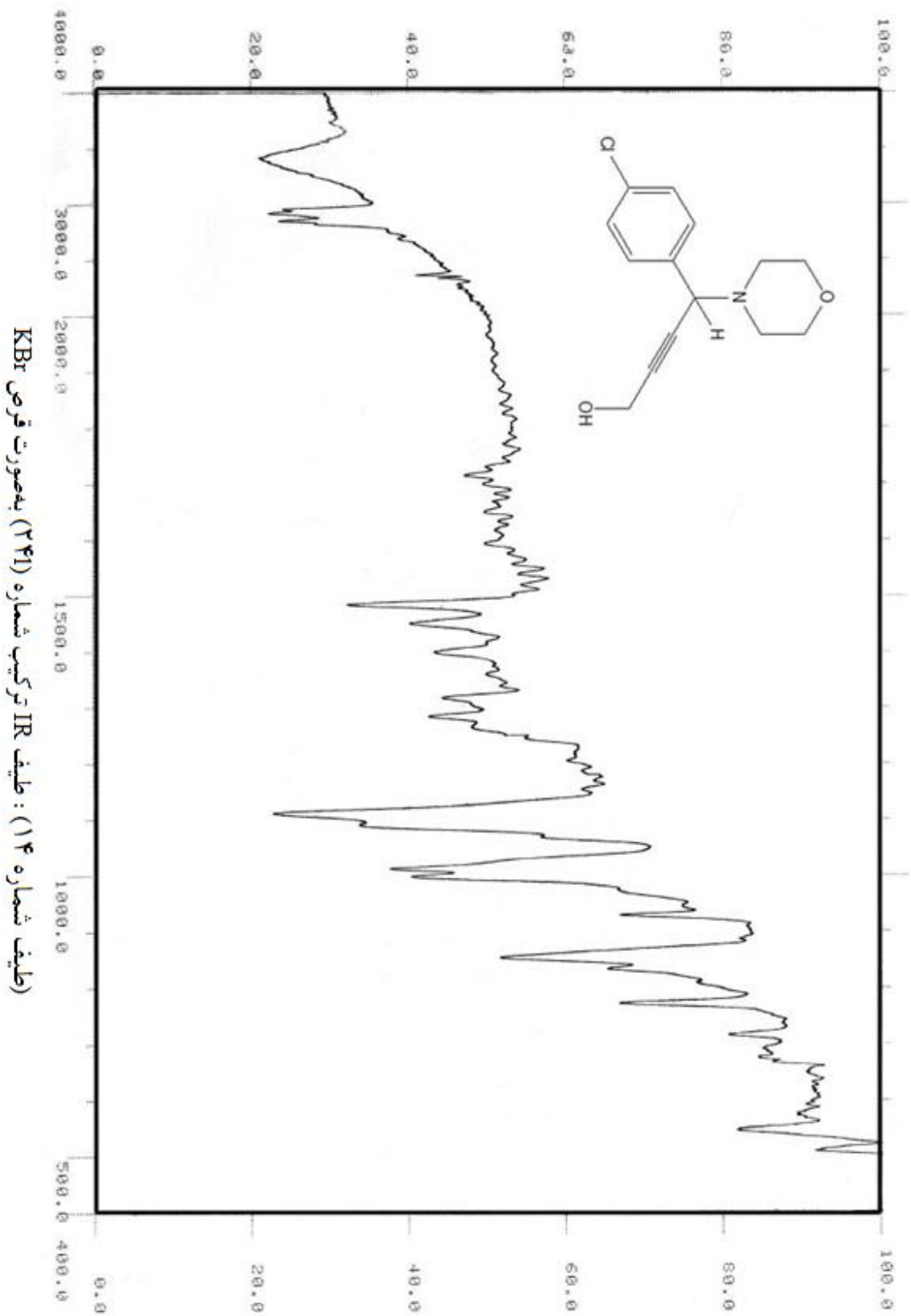
طیف ^1H NMR، (۴۰۰ MHz) ترکیب شماره (۲۴) در حلال CDCl_3

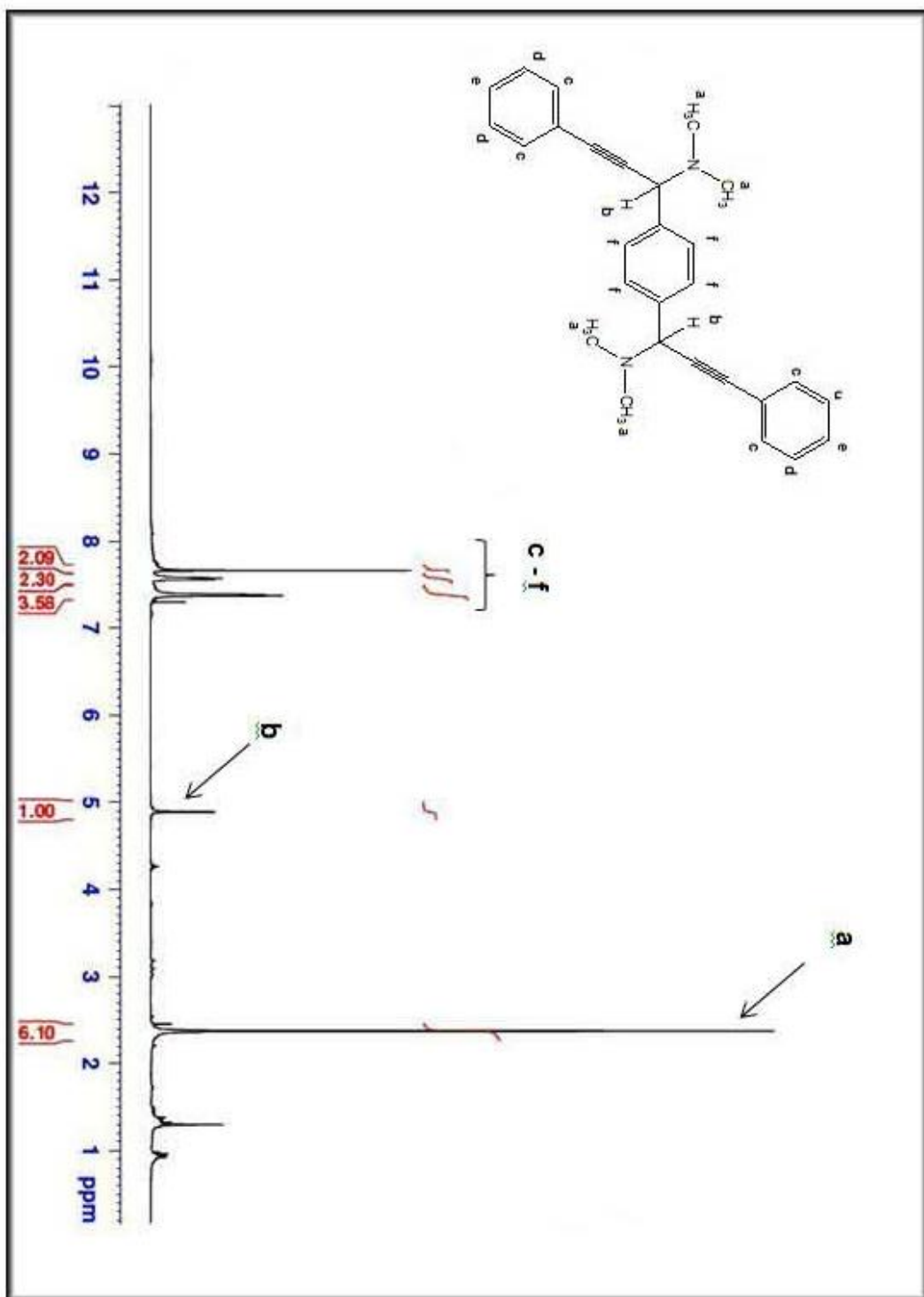


(طیف شماره ۱۲) : طیف IR ترکیب شماره (۲۴k) به صورت قرص KBr

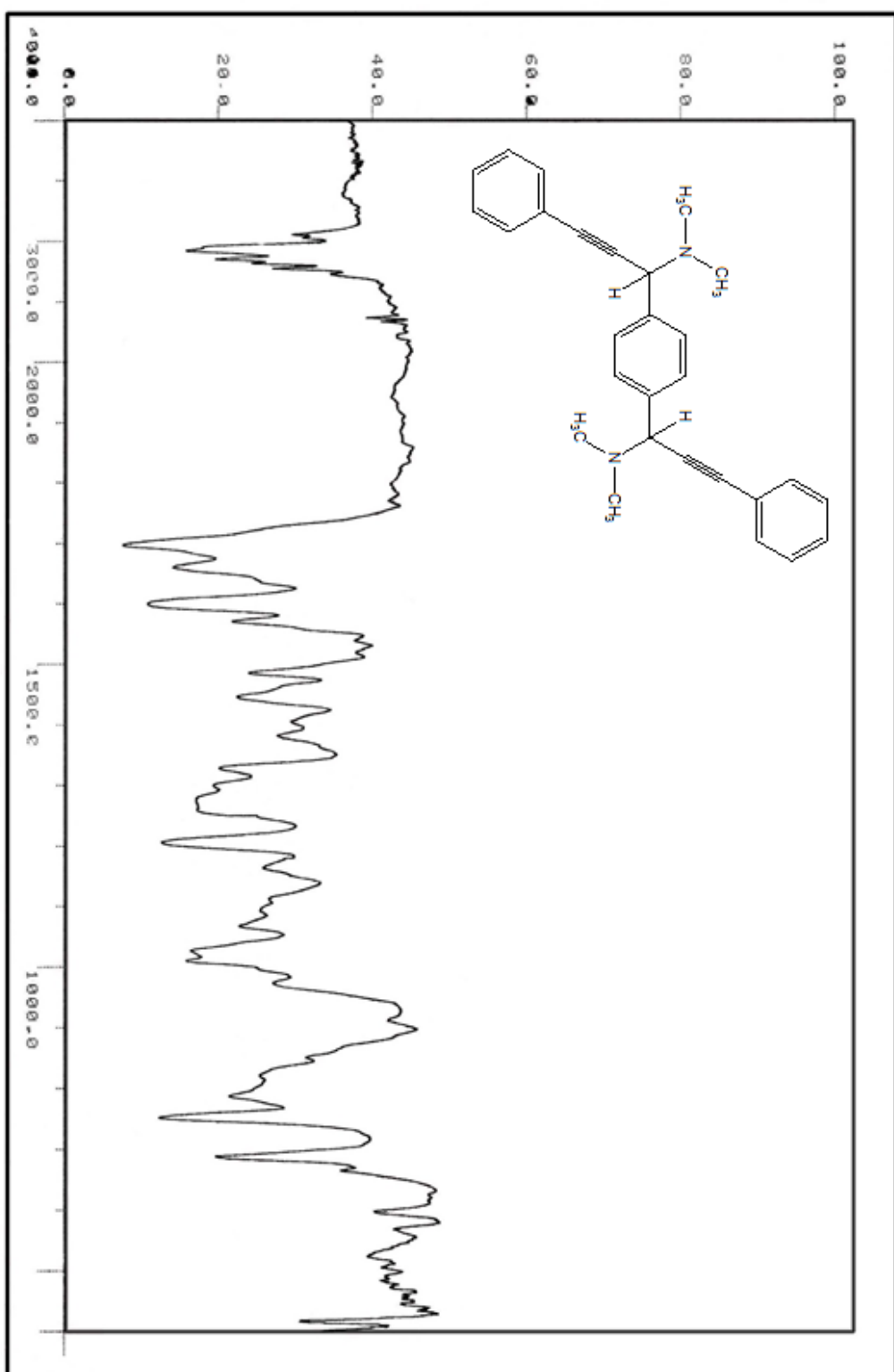


(طیف شماره ۱۳) : طیف ^1H NMR, (۴۰۰ MHz), ترکیب شماره (۲۴) در حلال CDCl_3





(طیف شماره ۱۵) : طیف (۴۰۰ MHz) ¹H NMR، ترکیب شماره (C) (۳۵) در حلال CDCl₃



(طیف شماره ۱۶) : طیف IR ترکیب شماره (۲۵ C) به صورت قرص KBr

منابع

- [1] Dabiri, M; Salehi, p; Otokesh, s; Baghbanzadeh, m; Kozehgary, Gh. *Tetrahedron let.* **2005**, *46*, 6123
- [2] Biginelli, P. *Chim. Ital.* **1893**, *23*, 360
- [3] Kappe, C; Stadler. A. *Org. React.* **2004**, *63*, 1.
- [4] Kappe, C. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 879.
- [5] Biginelli, P. *Ber.* **1891**, *24*, 2962.
- [6] Kappe, C. O. J. *Org. Chem.* **1997**, *62*, 7201.
- [7] Kappe, C; Facione, S; Fabian, W; Belaj, F. *Heterocycles.* **1999**, *51*, 77.
- [8] Kappe, C. O; Shishkin, O; Uray, J; Verdino, P. *Tetrahedron.* **2000**, *56*, 1859.
- [9] Mannikh, C; Krosche, W. *Arch. Pharm.* **1912**, *250*, 647.
- [10] Hantzsch, A. *Justus Liebigs Ann Chem.* **1882**, *215*, 1.
- [11] Undale, K; Shaikh, T; Gaikwad, D. *Chimie.* **2011**, *14*, 511.
- [12] Passerini, M. *Chim. Ital.* **1921**, *51*, 126.
- [13] Borah, S; Borah, K; Saikia, K. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4001.
- [14] Guo, N; Ji, I. *Tetrahedron Let.* **2012**, *53*, 4797.
- [15] Samai, S; Chandra, M; Singh, S. *Tetrahedron Let.* **2010**, *51*, 5555.
- [16] Kochman, A; Skolimowski, J; Gebicka, L; Metodiewa, D. *Pol. J. Pharmacol.* **2003**, *55*, 389.
- [17] Wei, C; Li, Z; Li, C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4473.
- [18] B. Sreedhar, P; Surendra, B; Prakash, V; Ravindra, A. *Tetrahedron Let.* **2005**, *46*, 7019.
- [19] Kantam, L; Laha, S; Yadav, J; Bhargav, S. *Tetrahedron Let.* **2008**, *49*, 3083.

- [20] Ramón, D; Yus, M. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 8, 43.
- [21] Sharghi, H; Khoshnood, A; Khalifeh, R. *Iranian Journal of Science & Technology.* **2012**, 25.
- [22] Tajbaksh, M; Farhang, M; Mardani, H; Hosseinzadeh, R; Sarrafi, Y. *Chin. J. Chem.* **2013**, 34, 2217.
- [23] Naeimi, H; Moradian, M. *Tetrahedron.* **2014**, 25, 429.
- [24] Mirzaii, M, "Preparation, Stabilization and Characterization of Some Metal Alkoxide and Investigation of Their Hydrolysis by Hydrothermal Assisted Sol-Gel Processing", *PH.D. Tesis, Shahid Beheshti University.* **2007**.
- [25] Vatanpour, V; Madaeni, S; Rajabi, L. *J. Mem. Sci.* **2012**, 401, 32.
- [26] Mayo, M. et al, *Nanostructured materials.* **1999**, 11, 271.
- [27] Bagwell, R; Messing, G. *Key Engineering materials.* **1996**, 115, 45.
- [28] Roman, M; Drofenic, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 2449.
- [29] Kuang, D; Fang, Y; Liu, H; Frommen, C; Fenske, D. *J. Chem.* **2003**, 13, 660.
- [30] Sleppy, W; Pearson, A; Mishra, C; MacZura, G. "Light Metals. The Minerals, Metals and Materials Society", *TMS, Warrendale, PA.* **1991**, 117.
- [31] Komarneni, S; Roy, R; Breval, E; Ollinen, M; Suwa, Y. *Adv. Ceram. Mater.* **1986**, 1, 87.
- [32] Anand, N; Ramudu, P; Prasad, K; Seetha, K; Rao, R; Jagadeesh, B; Phani Babu, V; Raju, D. *Appl. Catal., A.* **2013**, 454, 119.
- [33] Park, k; Heo, Y; Lee, S. *org. Lett.* **2013**, 15, 3322
- [34] Tietze, L; Kinzel, T; Brazel, C. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 367–378
- [35] Tejedor, D; Garcia, F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 484-491.

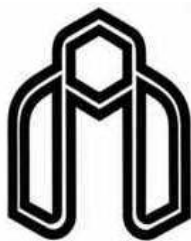
[36] Keivanloo, A; Bakherad, M; Imanifar, E; Mirzaee, M. *Appl. Catal., A*. **2013**, 467, 291.

[37] Park, S. B; Alper, H. *Chem. Commun.* **2005**, 1315-1317.

Abstract

One-pot multi component reactions (MCRs) are an attractive synthetic strategy to generate multiple molecular scaffolds and to increase structural as well as skeletal diversity from simple and easily available molecules. Activation of a terminal alkyne C–H bond by transition metal catalysts is a reaction of fundamental interest in organic synthesis . One of the best examples of such a process is three components coupling of aldehydes, alkynes, and amines (A^3 -coupling). we report an efficient three-component coupling of aldehydes, amines, and alkynes catalyzed by nano boehmite-CuI.

Keywords: propargylamines, nano boehmite Copper (I), A^3 -coupling



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

The Synthesis of Propargyl Amin Derivatives

Seyyede Omolbanin Hosseini Sorkhani

Supervisor:

Dr. M. Bakherad

Advisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Feb. 2015