

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

سنتز ترکیبات جدید حاوی حلقه‌های ۱،۲،۳-تری آزول با استفاده از رنگینه‌ی N-متیل-N-(۴-۴-نیترو-
فنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین

نگارش:
هانیه قره‌سفلو

استاد راهنما:
دکتر حسین نصرافهانی

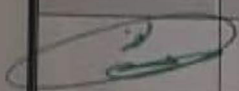
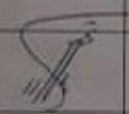
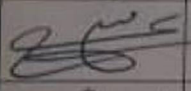
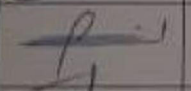
استاد مشاور:
دکتر محمد باخرد

بهمن ۱۳۹۹

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خاتم / آقای هادی قره‌سفلو با شماره دانشجویی ۹۷۱۲۰۹۴ رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان سنتز ترکیبات جدید حاوی حلقه‌های ۳،۴،۵-تری‌آزول با استفاده از رنگیننده‌ی N-متیل-N-(۴-نیتروفنیل‌آزو)فتیل‌ایزوپارزیدل آمین که در تاریخ ۱۳۹۹/۱۱/۲۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ (ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸ ☒
ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹ - ۱۶ ☐ (د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹ - ۱۴ ☐
ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	حسن نصر اسفندی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	محمد باخره	استاد	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دستعلی باقریان دعقی	دانشیار	
۵- استاد محترم اول	علی کبوانلو	استاد	
۶- استاد محترم دوم	مهدی سرزایی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: مهدی سرزایی
تاریخ و امضاء: مهر دانشکده

آستانِ حقیقت و آمان کہ وصالش رامی جویند
حضرت امام عصر (عج) کہ جہان منظر ولایت ایشان است...
ہر چند از این اوراق بی بہابی نیازند.

تث روقدرانی

ر ا ویش هر را و لا که آ رقدرت اهر روز روتقی ان است و انوار مت او تار شان هوا رار که
 ویشتن رابه مانا اندو م را ماشیرو و رصتی اسر مو تاران ندید ویش ر ق م و متلیاز ر.
 راونداه ماتویلی سست مر نوید بلابابی رار و ت مین بی نیا بی وام رمت بی نان امان بی
 ر ا منات بی و ر شقی و و وست اتن بی آن، وست رارند را نایت سرا.
 از رروما لهنو انم که موار را و جو ان ندورار من قیثو لات و است و ا م که در اینش نام زندی
 و لند ازار می نمایم.

نمی توانم نای الا ترا تفتشو ر زانم ازم و ا و رله و استا ان ویش آ ارنایم حرکه ویم و مرایم یم ام.
 از اسرا نشیند و ت ام نا قاآ تر حسین نصرا مانی که احسن ق و روتنی از می این من ننموند و زمت
 را نامی این ا ر ر مد نهایت قدرانی و م را ازمی ارم. از اسرا رامی نا قاآ متریدا که مشاور امان یه نا ا را
 مد ارونند و از را نامی و مندان تث سرا اوم نین از اوران رزا نا قاآ ان تریوانوو ترمیزان تث روقدرانی
 ارم.

لازم می انم که از را نامی بی ا و لوزا نا قاآ زین ا این شهر رو ا از نمایم: هر ا و را تقدیم به تمامی دران و
 وستان زندی ام می نم که اتی را نار ان راندم.

ت نامه

اینجانب هانیه قره‌سفلو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه سنتز ترکیبات جدید حاوی حلقه‌های ۱،۲،۳-تری‌آزول با استفاده از رنگینه‌ی N -متیل- N -(۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین تحت راهنمایی دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.



باتوجه به طیف وسیعی از کاربردهای ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول و خواص دارویی و بیولوژیکی مشتقات آن، در این کار پژوهشی مشتقات جدیدی از ترکیبات دو استخلافی ۳،۲،۱-تری آزول متصل به رنگینه به وسیلهی واکنش کلیک تهیه گردید. رنگینهی آزویی *N*-متیل-*N*-(۴-نیتروفنیل آزو) فنیل) بنزن آمین از طریق دی-آزودار کردن یک آمین آروماتیک (پارانیتروانیلین) و سپس واکنش آن با محصول واکنش *N*-متیل آنیلین و پروپارژیل توسیلات سنتز شد. آزیدهایی ۲-نیتروفنیل آزید، بنزیل آزید، ۴-کلرو-۳-نیتروفنیل آزید، ۳-نیتروفنیل آزید، ۴-نیتروفنیل آزید، ۴-کلرو-۲-نیتروفنیل آزید، ۲-کلرو-۴-نیتروفنیل آزید با *N*-متیل-*N*-(۴-نیتروفنیل آزو) فنیل) پروپارژیل آمین که به صورت درجا از واکنش *N*-متیل آنیلین و پروپارژیل توسیلات تهیه شده بود از طریق واکنش کلیک، واکنش دادند که منجر به تولید محصولات جدید ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به رنگینه شد. ساختار ترکیبات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای ¹H-NMR، FT-IR و ¹³C-NMR تایید گردید.

کلمات کلیدی: واکنش کلیک، ۳،۲،۱-تری آزول، *N*-متیل آنیلین، رنگینه.

فهرست مطالب

فصل اول مقدمه	۱
۱- مقدمه	۲
۱-۱- شیمی کلیک	۲
۱-۱-۱- مکانیسم واکنش کلیک	۴
۱-۱-۲- حلالها	۵
۱-۱-۳- سنتز تریآزولها از طریق واکنش کلیک	۶
۱-۱-۴- نمونه‌هایی از واکنش کلیک	۷
۱-۱-۵- کاربردهای شیمی کلیک	۱۰
۱-۱-۶- مزایای شیمی کلیک	۱۱
۱-۲- رنگینه‌ها	۱۱
۱-۲-۱- انواع رنگینه‌ها	۱۱
۱-۲-۲- کاربردهای رنگینه‌ها	۱۳
۱-۲-۳- رنگینه‌های آزو	۱۳
فصل دوم بحث و بررسی نتایج	۱۵
۱-۲- تهیه N-متیل-N-(۴-نیتروفنیلآزو)فنیل پروپارژیل آمین	۱۶
۲-۲- تهیه آزیدها	۱۷
۳-۲- واکنش‌های کلیک رنگینه با انواع آزیدها	۱۸
۴-۲- شواهد طیفی مشتقات	۱۹
۱-۴-۲- مشتق ۴-نیتروفنیل آزید	۱۹
۲-۴-۲- مشتق ۲-نیتروفنیل آزید	۲۰
۳-۴-۲- مشتق ۲-کلرو-۴-نیتروفنیل آزید	۲۱
۴-۴-۲- مشتق ۳-نیتروفنیل آزید	۲۱
۵-۴-۲- مشتق ۴-کلرو-۳-نیتروفنیل آزید	۲۲
۶-۴-۲- مشتق ۴-کلرو-۲-نیتروفنیل آزید	۲۲
۷-۴-۲- مشتق بنزیل آزید	۲۳
۵-۲- نتیجه‌گیری	۲۴
۶-۲- آینده‌نگری	۲۴

فصل سوم بخش تجربی ۲۵

۳-۱- دستگاه‌ها ۲۶

۳-۲- مواد اولیه ۲۶

۳-۳- تهیه رنگینه‌ی N -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل (پروپارژیل آمین ۲۶

۳-۴- تهیه‌ی آزیدها ۲۷

۳-۴-۱- آزیدهای آروماتیک ۲۷

۳-۴-۲- آزید آلیفاتیک ۲۷

۳-۵- واکنش کلیک ۲۷

۳-۵-۱- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (۴-نیتروفنیل)-۳،۲،۱-تریآزول ... ۲۸

۳-۵-۲- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (۲-نیتروفنیل)-۳،۲،۱-تریآزول ... ۲۸

۳-۵-۳- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۳،۲،۱- ...

تریآزول ۲۸

۳-۵-۴- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (۳-نیتروفنیل)-۳،۲،۱-تریآزول ... ۲۹

۳-۵-۵- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۳،۲،۱- ...

تریآزول ۲۹

۳-۵-۶- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (۴-کلرو-۲-نیتروفنیل)-۳،۲،۱- ...

تریآزول ۳۰

۳-۵-۷- تهیه ۴- $\{N$ -متیل- N -(۴-نیتروفنیل)ازوفنیل [آمینومتیل { ۱- (فنیل متیل)-۳،۲،۱-تریآزول ۳۰

منابع ۳۱

پیوست‌ها ۳۷

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): نمای کلی از واکنش کلیک ۲
- شکل (۲-۱): انواع واکنش‌های کلیک ۴
- شکل (۳-۱): مکانیسم حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزیدها و آلکین‌های انتهایی در حضور کاتالیزگر مس ۵
- (شکل ۴-۱): ۳،۲،۱-تریآزول‌های تک حلقه‌ای ۶
- (شکل ۵-۱): بنزوتریآزول‌ها ۶
- شکل (۶-۱): نمک‌های ۳،۲،۱-تریآزولیوم و بنزوتریآزولیوم ۷
- شکل (۷-۱): اصلاح بستر نانو ذرات مغناطیس به وسیله کمپلکس (آزابیس) اکسازولین و تهیه نانو ذرات مس به روش کلیک ۸
- شکل (۸-۱): تهیه مشتقات آریلسلنو ۳،۲،۱-تریآزول از طریق واکنش کلیک ۸
- شکل (۹-۱): مورفولین‌های متصل شده به حلقه تریآزول به روش کلیک ۹
- شکل (۱۰-۱): سنتز آنزیم‌های مهارکننده TTE و TTP به روش کلیک ۹
- شکل (۱۱-۱): گروه‌های عاملی رایج و مهم رنگینه‌ها ۱۲
- شکل ۱۲-۱: مثال‌هایی از رنگینه‌های آروبی مختلف: (الف): جوهر قرمز (مونوآزو)، (ب): رنگ زرد کمرنگ (دی آزو)، (ج): رنگ خاکستری (تتراآزو) ۱۴
- شکل (۱-۲): تهیه N-متیل-N-(۴-۴-نیتروفنیلازو)فنیل پروپارژیل آمین ۱۶
- شکل (۲-۲): تهیه انواع آزیدهای آروماتیک و آلیفاتیک ۱۸
- شکل (۳-۲): واکنش‌های کلیک رنگینه با انواع آزیدها ۱۸

جدول ۱-۲- بهره واکنش، زمان و نقطه ذوب مشتقات جدید رنگینه N-متیل-N-(۴-۴-نیتروفنیل)-

آزو(فنیل) پروپارژیل آمین ۱۹

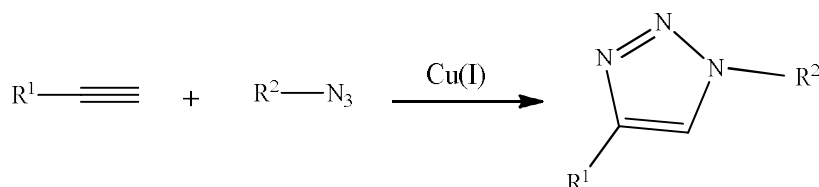
ل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- شیمی کلیک

یکی از انواع واکنش‌های کلیک، واکنش بین آزید و آلکین است که منجر به محصول ۱،۴-دواستخلافی و ۱،۲،۳-تری‌آزول می‌شود. این فرآیند همچنین به‌عنوان حلقه‌افزایی آزیدها و آلکین‌های انتهایی کاتالیز شده به‌وسیله‌ی مس^۱(I) نیز شناخته شده است (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱): نمای کلی از واکنش کلیک

یکی از معمول‌ترین واکنش‌ها با مفهوم شیمی کلیک، واکنش حلقه‌افزایی هویزگن^(۱) در دمای اتاق است. این واکنش به‌طور اتفاقی و جداگانه توسط گروه والرئوی. فوکین^(۲) و گروه کی. بری‌شارپلس^(۳) در آزمایشگاه تحقیقاتی اسکریپس^(۴) در کالیفرنیا [۱] و همچنین به‌طور هم‌زمان توسط مورتن ملدال^(۵) در آزمایشگاه کارلسبرگ^(۶) [۲] در دانمارک کشف شد. کاتالیزگرهای مس(I) مختلف، ابتدا به‌وسیله‌ی ملدال و همکارانش برای سنتز پپتید و تری‌آزول‌ها بر روی بستر جامد گزارش شدند، ولی نتوانستند توانایی واکنش را تشخیص دهند و ارتباطی با مفهوم کلیک پیدا کنند. شارپلس و فوکین به‌طور مستقل این فرآیند کاتالیزگری را به‌صورت یک پیشنهاد شرح دادند. به‌طور مرسوم جفت شدن پیوندهای C-S و C-N تحت شرایط خاص و با استفاده از حلال‌های قطبی با نقطه جوش بالا مثل *N,N*-دی‌متیل فراماید (DMF)، کینولین (*C*₉*H*₇*N*)، *N,N*-دی‌متیل استاماید (DMAc)، هگزامتیل فسفر آمید (HMPA) در حضور یک باز و کمپلکس‌های گران‌قیمت پالادیوم انجام می‌گیرد. این روش‌ها نیازمند *N*-هتروسیکل‌های گران‌قیمت، فسفین و لیگاند‌های آلی دیگر به‌عنوان واکنشگر هستند. بسیاری از لیگاند‌های آلی مورد استفاده، به‌هوا حساس بوده و برای کامل شدن واکنش نیازمند زمان طولانی هستند. استفاده از کاتالیزگرهای Ni و Co نیز به دلیل سمی بودن این یون‌ها محدود شده‌است. به‌تازگی فرآیندهای جفت شدن آریل‌هالیدها با آمین‌ها و تیول‌ها به‌وسیله مس کاتالیز می‌شود که بسیار مورد توجه است. حلقه‌افزایی آزیدها و آلکین‌های انتهایی کاتالیز شده

¹ CuAAC (Cu catalyzed alkyne azide cycloaddition)

² Huisgen

³ Valery V. Fokin

⁴ K. Barry Sharpless

⁵ Scripps

⁶ Morten Meldal

⁷ Carlsberg Laboratory

به وسیله ی مس(I) در حضور واکنشگرهای مناسب مانند سدیم آسکوربات (به عنوان عامل کاهنده) و در حضور کاتالیزگر مس(I) یا (II) انجام می گیرد [۳].

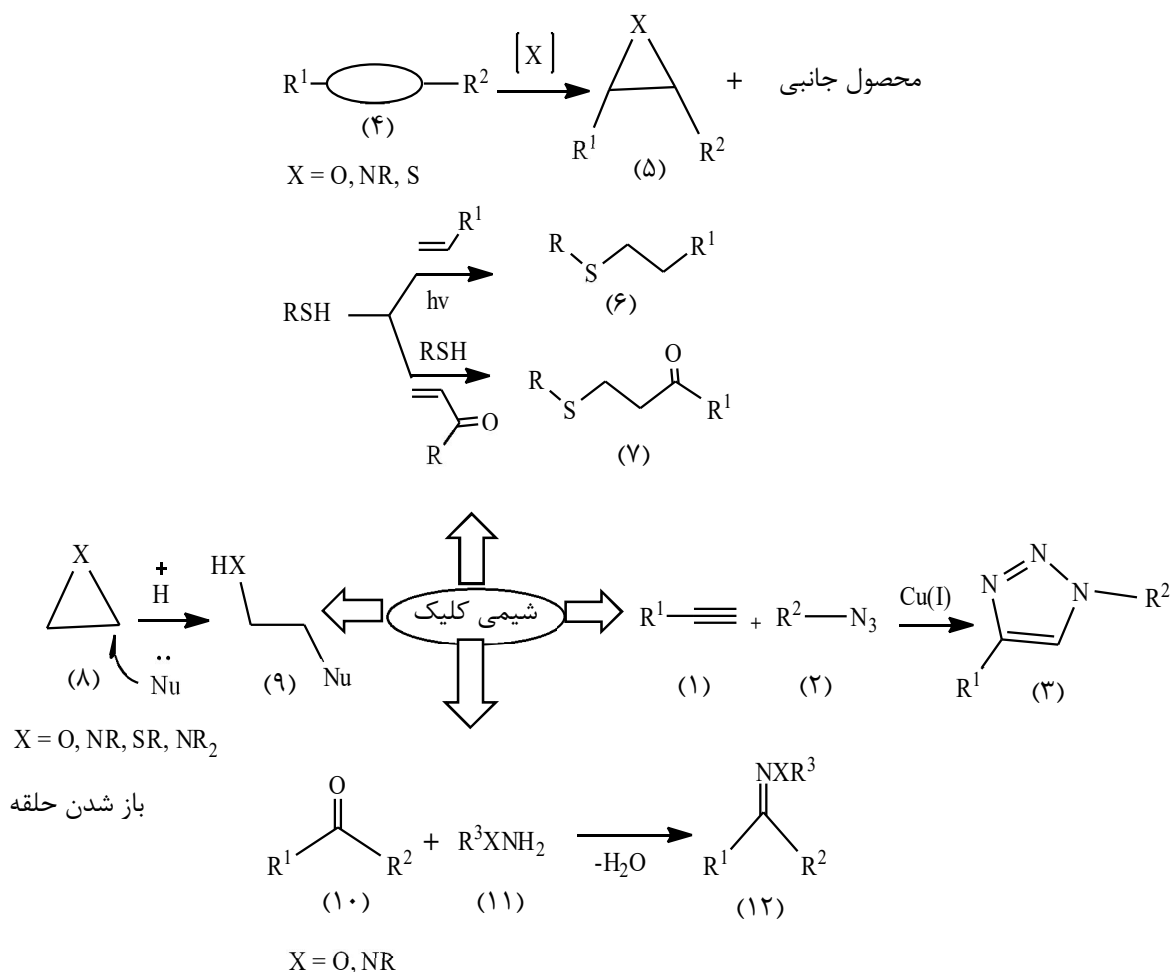
شیمی کلیک به واکنش های سنتزی اشاره دارد که دارای بازده بسیار بالا و گستره کاربردی زیاد بوده و فقط محصولات جانبی را ایجاد می کند که بدون استفاده از کروماتوگرافی می توان آن ها را جدا کرد. این واکنش ها فضاگزین بوده، ساده انجام می شوند و به راحتی می توان محصول را از حلال ها جدا کرد. این نوع واکنش ها کاربرد بسیار گسترده ای در صنایع مختلف دارند و به چهار دسته طبقه بندی می شوند شکل (۱-۲).

واکنش های مساعد ترمودینامیکی که به یک محصول ختم می شوند مانند واکنش های باز شدن هسته دوستی حلقه های هتروسیکل تحت کشش (مانند اپوکسیدها، آزیریدین ها، یون های آزیریدینیوم و یون های اپی- سولفونیوم، واکنش های کربونیل غیر آلدولی مانند تشکیل هیدرازون ها، اوره، اکسیم و ناجور حلقه ها، واکنش افزایش به باندهای چندگانه کربن-کربن مانند تشکیل اپوکسیدها، آزیریدین دار کردن، افزایش سولفونیل، افزایش مایکل^۱ و در نهایت واکنش های افزایش حلقه ای گونه های غیراشباع که متداول ترین آن ها حلقه افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن^۲ است. در بین این واکنش ها، حلقه افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن آزیدها و آلکین های انتهایی که به وسیله مس(I) کاتالیز می شوند (CuAAC)^۳، به طور گسترده به کار می رود [۴-۵].

¹ Michael

² Huisgen

³ Copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition

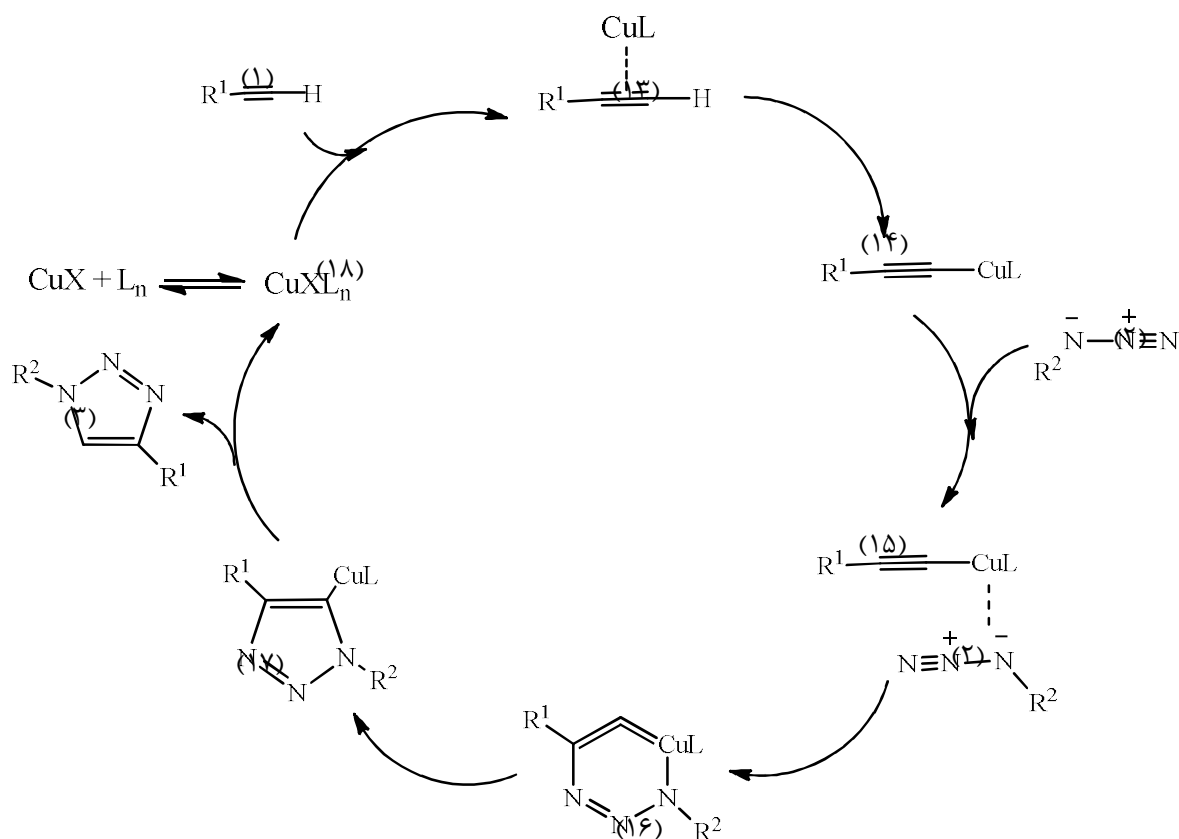


شکل (۱-۲): انواع واکنش‌های کلیک

۱-۱-۱- مکانیسم واکنش کلیک

گروه‌های متعددی تحقیقات خود را به سمت بررسی مکانیسم واکنش CuAAC به کمک داده‌های تجربی، و محاسبات DFT^۱ معطوف داشته‌اند [۶-۷]. مکانیسم واکنش در حضور مس از طریق فعال شدن گروه آلکینی به وسیله کاتالیزگر مس و در ادامه پیوستن آزید به این گروه انجام می‌گیرد. انواع مختلفی از کاتالیزگرهای مس را می‌توان برای واکنش CuAAC استفاده کرد که برخی گونه‌های مس(I) را تولید می‌کنند. پیش-کاتالیزگر می‌تواند نمک مس(II) (به‌طور معمول سولفات مس) همراه با عامل کاهنده (به‌طور معمول سدیم آسکوربات)، یک ترکیب مس(I) (ترجیحاً مس‌برمید یا مس‌استات) همراه با یک باز یا لیگاند آمینی و یک عامل کاهنده (سدیم آسکوربات) باشد تا مانع از اکسایش به مس(II) گردد یا ترکیب مس(0) (سیم، تراشه، پودر یا نانوذره‌ها) باشد. مکانیسم واکنش CuAAC در (شکل ۱-۳) نشان داده شده است [۸-۱۱]:

^۱Density Functional Theory



شکل (۱-۳): مکانیسم حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزیدها و آلکین‌های انتهایی در حضور کاتالیزگر مس

این مکانیسم شامل تشکیل یک π -کمپلکس بین آلکین انتهایی و کاتیون مس (I) می‌باشد. سپس به راحتی پروتون از دست می‌دهد و کمپلکس استیلید مس (I) تشکیل می‌شود. این کمپلکس استیلید مس (I) با آزید کئوردینه می‌شود و از طریق یک حلقه‌ی شش عضوی دارای فلز مس و طی یک نوآرایی یک حلقه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول حاوی مس را تشکیل می‌دهد. در آخر پروتونه شدن رخ می‌دهد و کاتالیزگر مس به محیط باز می‌گردد و محصول ۴،۱-دو استخلافی ۳،۲،۱-تری‌آزول تشکیل می‌گردد [۱۲-۱۳].

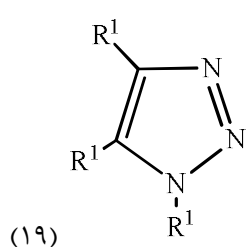
۱-۱-۲- حلال‌ها

استفاده از حلال‌های مختلف در واکنش CuAAC یکی از برجسته‌ترین خصوصیات این واکنش‌ها است. حلال‌های غیرکئوردینه‌شونده مانند: تولوئن، کلروفرم و دی‌کلرومتان، حلال‌های کئوردینه‌شونده ضعیف مانند: استونیتریل، DMF، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)، الکل‌ها و حلال‌های آبی مانند مخلوط آب با یک الکل، استون، تتراهیدروفوران، استونیتریل، دی‌اکسان، DMSO، محیط دو فازی مخلوط آب با دی‌کلرومتان

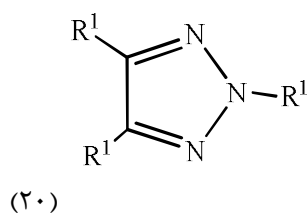
و سایر مخلوط‌های دوتایی یا سه‌تایی حلال در این واکنش استفاده می‌شوند. کاتالیزگر سولفات مس و سدیم آسکوربات و کاتالیزگرهای مس(0) با حلال‌های آبی مختلفی به کار می‌روند، درحالی‌که کاتالیزگر مس(I) بیشتر اوقات با حلال‌های غیرآبی استفاده می‌شود. نقش کلیدی حلال یا مخلوط حلال‌ها برای حل کردن سوبستراها و کاتالیزگر مس(I) است تا واکنش با سرعت بیشتری انجام شود. حلال‌های قطبی باعث سهولت تشکیل پیوند هتروسیکلی و حلالیت واکنش‌دهنده و کاتالیزگر می‌گردد. اما اگر حلال‌ها کئوردینه‌شونده باشند، می‌توانند مانع کئوردینه شدن فلز و واکنش‌دهنده شده یا این کئوردیناسیون را کند کنند [۱۴-۱۵].

۳-۱-۱- سنتز تری‌آزول‌ها از طریق واکنش کلیک

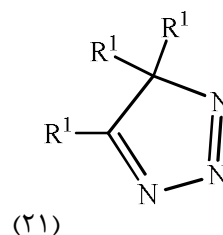
۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها می‌توانند به سه دسته مهم ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های تک حلقه‌ای (شکل ۱-۴)، بنزوتری‌آزول-ها (شکل ۱-۵) و نمک‌های ۳،۲،۱-تری‌آزولیوم شکل (۱-۶) تقسیم شوند [۱۶].



۳،۲،۱-تری‌آزول ۱H

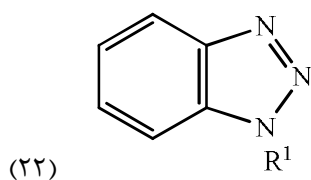


۳،۲،۱-تری‌آزول ۲H

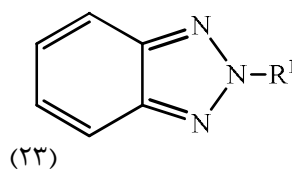


۳،۲،۱-تری‌آزول ۴H

(شکل ۱-۴): ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های تک حلقه‌ای

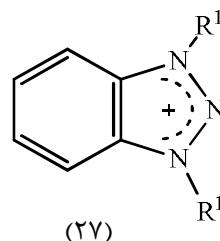
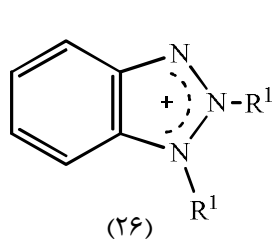
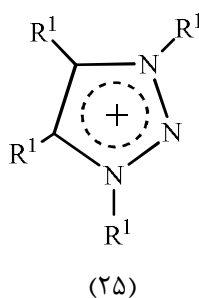
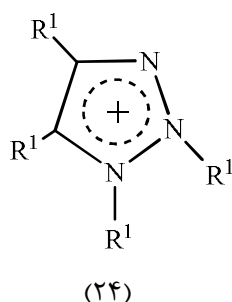


۱H-بنزوتری‌آزول



۲H-بنزوتری‌آزول

(شکل ۱-۵): بنزوتری‌آزول‌ها



شکل (۱-۶): نمک‌های ۱،۲،۳-تری‌آزولیوم و بنزوتری‌آزولیوم

همان‌طور که مشاهده می‌شود تری‌آزول‌های تک حلقه‌ای در سه دسته متفاوت قرار داده می‌شوند. ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های $1H$ و $2H$ آروماتیک هستند درحالی‌که ایزومر $4H$ غیرآروماتیک است که این حقیقت، فراوانی

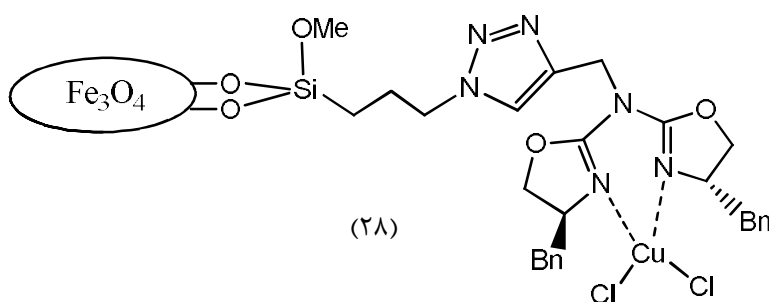
۱،۲،۳-تری‌آزول‌های $1H$ و $2H$ و در عین حال کمیاب بودن ایزومر $4H$ را توجیه می‌کند. ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها و بنزوتری‌آزول‌ها دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل هستند. برای آن‌ها کاربردهای زیادی در صنعت به-عنوان مواد رنگی، مواد فلوئورسانس، پایدارکننده نوری پلیمر، بازدارنده از خوردگی و گیرنده عکاسی گزارش شده است. همچنین به‌واسطه‌ی فعالیت‌های بیولوژیکی گسترده، کاربردهای قابل توجهی از تری‌آزول‌ها در داروسازی، علوم پزشکی و مواد شیمیایی کشاورزی کشف شده است [۱۷].

۱-۱-۴- نمونه‌هایی از واکنش کلیک

تعداد زیادی واکنش با استراتژی شارپلس پیش رفت و اصلاحات متعددی در واکنش کلیک گزارش شده است. ۱- بجا به تعدادی از واکنش‌های کلیک سال‌های اخیر اشاره می‌شود.

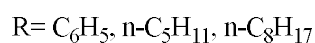
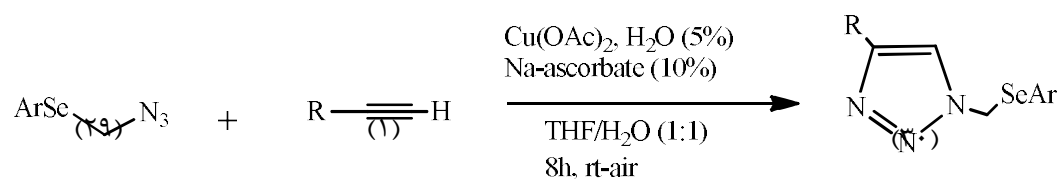
۱- در سال ۲۰۱۰ ریزر^۱ و همکاران با استفاده از شیمی کلیک و بر مبنای حلقه‌های تری‌آزول کاتالیزگر جدیدی بر پایه‌ی فلز مس تهیه کردند و واکنش بنزیل دار شدن ۱ و ۲-دی‌ال را با این کاتالیزگر مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱-۷) [۱۸].

^۱Reiser



شکل (۷-۱): اصلاح بستر نانو ذرات مغناطیس به وسیله کمپلکس (آزابیس) اکسازولین و تهیه نانو ذرات مس به روش کلیک

۲- در سال ۲۰۱۲ سئوس^۱ و همکارانش چندین آلکین انتهایی را با استخلافات مختلف با آزیدومتیل-فنیل سلنید^۲ در حضور مس(I) سولفات آبدار، سدیم آسکوربات در مخلوطی از THF و آب در دمای اتاق واکنش داده شد و محصول سلنیمتری آزول را با راندمان بالا تولید کنند (شکل ۸-۱) [۲۰-۱۹].



شکل (۸-۱): تهیه مشتقات آریل سلنو ۳،۲،۱-تری آزول از طریق واکنش کلیک

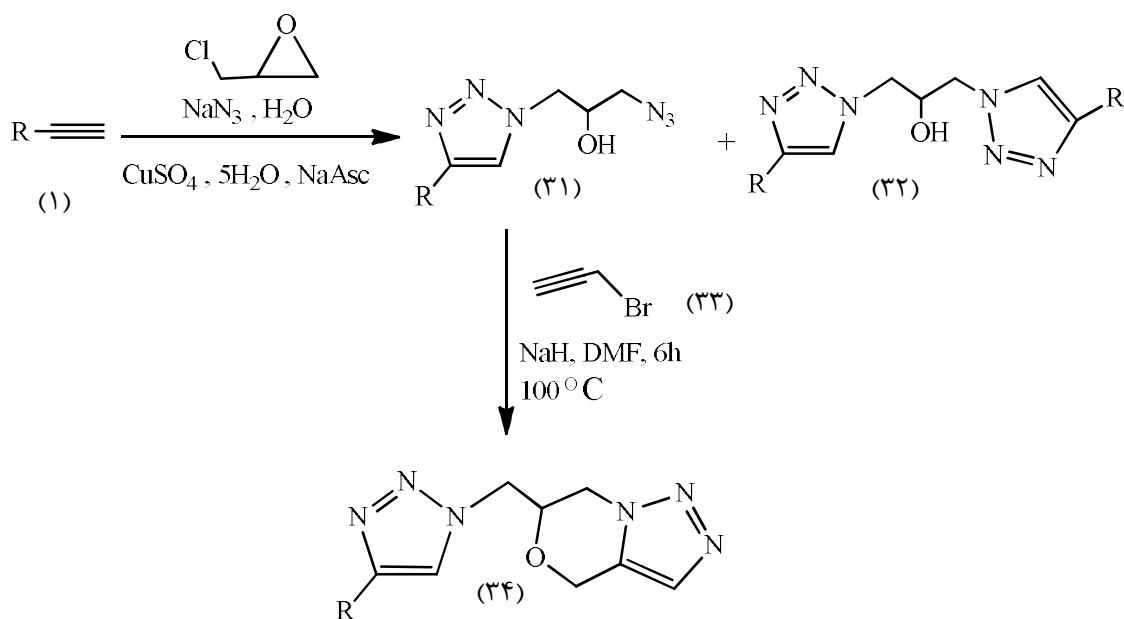
۳-

در سال ۲۰۱۴ تیواری^۳ و همکارانش انواعی از مورفولین‌های متصل شده به حلقه تری آزول را که در داروهای شیمی درمانی به کار می‌روند به روش کلیک تهیه کردند (شکل ۹-۱) [۲۱].

¹ Seouse

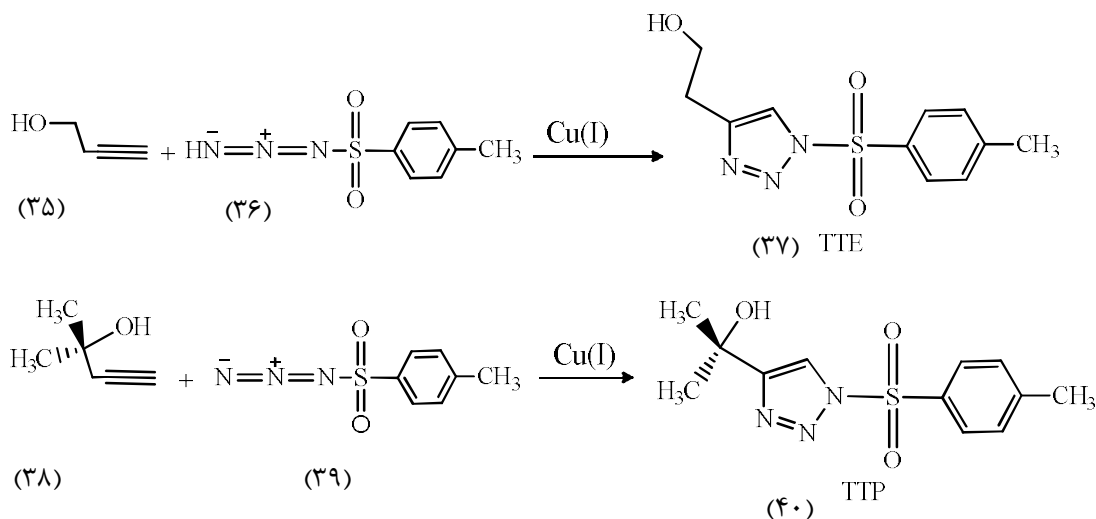
² Azidomethyl phenyl selenide

³ Tiwari



شکل (۱-۹): مورفولین‌های متصل شده به حلقه تری‌آزول به روش کلیک

۴- در سال ۲۰۱۸ لی^۱ و همکارانش با استفاده از واکنش کلیک آنزیم‌های مهارکننده تری‌آزولی TTE [۲-(۱-توسیل-۳,۲,۱-H-تری‌آزول-۴-یل)-تانول] و TTP [۲-(۱-توسیل-۳,۲,۱-H-تری‌آزول-۴-یل)-توسیل-۳,۲,۱-H-تری‌آزول-۴-یل] را سنتز کردند که این آنزیم‌ها منجر به تشکیل غشاء محافظ روی سطح مس می‌شوند و از این طریق خوردگی مس را کاهش می‌دهند و روند آندی را عقب می‌اندازند. شکل (۱۰-۱) [۲۲].



شکل (۱۰-۱): سنتز آنزیم‌های مهارکننده TTP و TTE به روش کلیک

¹ Li

۱-۱-۵- کاربردهای شیمی کلیک

شیمی کلیک ابزاری برای تغییرات کلی DNA، پروتئین‌ها و برچسب زدن فلورسنت است. از جمله کاربردهای مهم واکنش‌های کلیک می‌توان به ساخت DNA مصنوعی اشاره کرد که قادر به حفظ عملکرد خود در سلول‌های زیستی و سنتز ژن است. DNA مصنوعی با پیوستن اولیگونوکلوئوتیدها به روش کلیک تولید می‌شود. در این روش با تقلید از طبیعت می‌توان پیوند واحدهای کوچک مواد طبیعی به یکدیگر را با سرعت و دقت بالا شبیه‌سازی کرد. واکنش حلقه‌افزایی و جفت شدن هر پیوند بین کربن و هترو اتم نقش مهمی را در سنتز مواد آلی ایفا می‌کند و مرحله‌ای کلیدی در انجام سنتز مواد خاص صنعتی و بیولوژیکی است. این واکنش در زمینه‌ی پزشکی برای درمان التهاب [۲۳]، دیابت [۲۴]، آلزایمر [۲۵]، ایدز [۲۶] و سرطان کاربرد دارد. در ادامه به برخی از کاربردهای دیگر شیمی کلیک اشاره می‌شود:

- ۱- جداسازی ژل الکتروفورز دوبعدی [۲۷]
- ۱- سنتز ترکیب‌های ۴،۱-دواستخلافی تری‌آزول
- ۲- اصلاح عملکرد پپتیدها با استفاده از تری‌آزول
- ۳- اصلاح محصولات طبیعی و دارویی
- ۴- تحویل و رهایش دارو
- ۵- اصلاح DNA و نوکلئوتیدها به وسیله‌ی اتصال تری‌آزول به عنوان لیگاند
- ۶- پلیمرها و بیوپلیمرها
- ۷- نانوتکنولوژی [۲۸]
- ۸- علم مواد و بیومواد [۲۹]
- ۹- ی کلیک همچنین در سیستم‌های بیولوژیکی برای برچسب‌دار کردن بیومولکول‌ها به‌طور انتخابی مورد استفاده قرار می‌گیرد. قبل از انجام یک واکنش در سیستم‌های زنده، باید شرایط واکنش در یک محیط *in vitro* تنظیم شود و واکنش ارتوگونال^۱ باشد به این معنی که مواد اولیه‌ی مورد استفاده به هیچ عنوان نباید با سیستم بیولوژیکی برهمکنش داشته و سمی باشد. همچنین این واکنش باید در pH طبیعی بدن و در دمای بدن رخ دهد. بسیاری از واکنش‌های کلیک محتویات انرژی بالایی دارند و برگشت‌ناپذیرند و شامل تشکیل پیوند کربن و هترو اتم هستند.

^۱ Orthogonal

۱-۱-۶- مزایای شیمی کلیک

شیمی کلیک به دلیل مزایای متعددی که دارد در بین انواع گسترده‌ای از واکنش‌های آلی به‌عنوان یک واکنش شیمیایی اتصال‌دهنده انتخاب شده است. از جمله مزایای آن عبارتند از:

- ۱- ساده است.
- ۲- بسیار گزینشی است
- ۳- از حلال‌های DMF، DMSO، استونیتریل، الکل و آب می‌توان برای واکنش کلیک استفاده کرد. توانایی انجام واکنش در محیط آب باعث می‌شود واکنش زیست سازگار باشد و به راحتی در سلول‌های زنده اتفاق بیفتد.
- ۴- این واکنش به pH حساس نیست: شیمی کلیک نیاز به کنترل pH و اضافه کردن بافر ندارد و می‌تواند به خوبی در بازه‌ی pH ۴ تا ۱۱ کار کند.
- ۵- واکنش سریع و کمی است [۲۳].

۱-۲- رنگینه‌ها

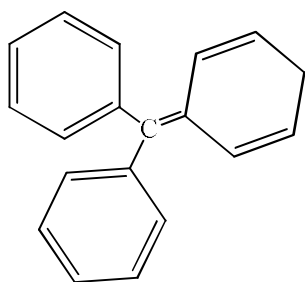
مواد رنگی از زمان‌های قدیم مورد استفاده انسان‌ها بوده است. این مواد از گیاهان، مواد معدنی و حیوانات تهیه می‌شدند. در دنیای امروز اکثر رنگ‌ها به‌طور مصنوعی تهیه می‌شوند و رنگ‌های مصنوعی نسبت به رنگ‌های طبیعی کاربرد خیلی بیشتری دارند، به‌طوری که از رنگ‌های طبیعی به‌ندرت استفاده می‌گردد. مواد رنگی اشعه مرئی را در محدوده ۴۰۰ nm تا ۸۰۰ nm جذب می‌کنند و به‌شدت رنگی می‌باشند. رنگینه‌ها ترکیبات آروماتیک حاوی گروه‌های عاملی^۱، سیستم‌های الکترونی متحرک دارای پیوندهای دوگانه مزدوج، رنگیار^۲ و استخلاف‌های حاوی الکترون که رنگ گروه عاملی را تحت تأثیر قرار می‌دهند، می‌باشند [۳۱-۳۰].

۱-۲-۱- انواع رنگینه‌ها

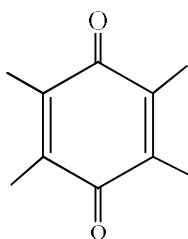
انواع مختلفی از رنگینه‌ها در بازار در دسترس هستند رنگینه‌ها از جنبه‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند که می‌توان به طبقه‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی و روش‌های کاربردی اشاره کرد [۳۱]. طبقه‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی (گروه عاملی) توسط شیمیدانان اهمیت زیادی دارد شکل (۱-۱۱).

^۱ Chromophore

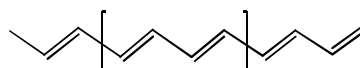
^۲ Auxochrome



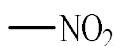
گروه تری‌آریل‌متان (۴۱)



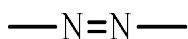
گروه آنتراکینون (۴۲)



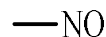
گروه پلی‌ان مزدوج (۴۳)



گروه نیترو (۴۴)



گروه آزو (۴۵)



گروه نیتروزو (۴۶)

شکل (۱۱-۱): گروه‌های عاملی رایج و مهم رنگینه‌ها

بر این اساس ۲۰ تا ۳۰ گروه مختلف از رنگینه‌ها قابل تشخیص بوده [۳۲] که می‌توان به رنگینه‌های آزو^۱، آنتراکینون^۲، فتالوسیانین^۳، تری‌آریل‌متان^۴، آکریدین^۵، سیانین^۶، نیترو^۷، نیتروزو^۸، کینون-ایمین^۹، زانتن^{۱۰}، تiazول^{۱۱}، پورفیرین^{۱۲}، گوگردی^{۱۳} و ایندیگو^{۱۴} اشاره کرد که جزء مهم‌ترین رنگینه‌های تجاری می‌باشند [۳۱-۳۳].

¹ Azo

² Anthraquinone

³ Phthalocyanine

⁴ Triarylmethane

⁵ Acridine

⁶ Cyanine

⁷ Nitro

⁸ Nitroso

⁹ Quinone-imine

¹⁰ Xanthene

¹¹ Thiazole

¹² Porphyrin

¹³ Sulphor

¹⁴ Indigo

۱-۲-۲- کاربردهای رنگینه‌ها

رنگینه‌ها به‌طور گسترده در صنایع مختلفی از قبیل نساجی، کاغذسازی، چاپ، وسایل آرایشی و داروسازی استفاده می‌شوند [۳۴-۳۵]. براساس کاربرد در فرآیندهای رنگریزی، رنگینه‌ها را می‌توان به رنگینه‌های فعال^۱، مستقیم^۲، پخشی^۳، اسیدی^۴، بازی^۵ و وات^۶ تقسیم کرد [۳۴]. تعداد رنگینه‌هایی که در حال حاضر در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند حدود ۱۰۰۰ می‌باشد [۳۶].

در میان رنگینه‌ها مشتقات تری‌آزین^۷ جایگاه مهمی دارند و به‌دلیل ویژگی‌های خوب آن‌هاست که تحقیقات بر روی مشتقات جدیدشان حائز اهمیت می‌باشد [۳۷].

۱-۲-۳- رنگینه‌های آزو

در این دسته از رنگینه‌ها گروه عاملی گروه آزو ($-N=N-$) بوده که به طرفین آن دو گروه آروماتیک متصل می‌شود [۳۸]. رنگینه‌های آزو یک دسته بزرگ از ترکیبات آلی رنگی می‌باشند [۳۹] که به‌طور گسترده در صنعت برای کاربردهایی نظیر منسوجات، محصولات چرمی، لوازم آرایشی و روزنامه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۰-۴۱]. رنگینه‌های آزو بزرگ‌ترین و مهم‌ترین طبقه از رنگینه‌های تجاری را تشکیل می‌دهند [۳۶] و بیشترین تنوع رنگی را در محدوده زرد تا سیاه در بر می‌گیرند. این رنگینه‌ها به دلیل پایداری حرارتی خوب یکی از پرکاربردترین ترکیبات در ذخیره داده‌های نوری می‌باشند [۴۲]. به‌طور کلی در این رنگینه‌ها گروه‌های آمینو و هیدروکسی به‌عنوان رنگیار وجود دارند. این رنگینه‌ها بر اساس تعداد گروه‌های عاملی آزو به زیردسته‌های مونوآزو، دی‌آزو، تریس‌آزو و پلی‌آزو طبقه‌بندی می‌شوند [۳۱]. چند نمونه از رنگینه آزو در شکل (۱-۱۲) نشان داده شده است [۴۳].

¹ Reactive

² Direct

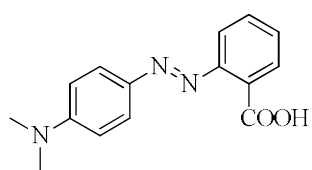
³ Disperse

⁴ Acid

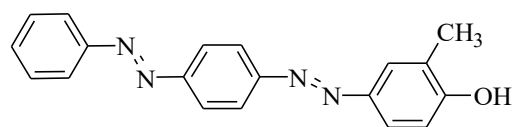
⁵ Basic

⁶ Vat

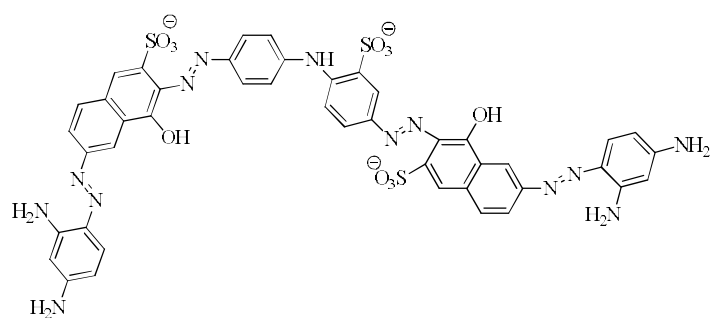
⁷ Triazine



(۴۹)



(۴۷)



شکل ۱-۱۲: مثالی از رنگینه‌های آزویی مختلف: (الف): جوهر قرمز (مونوآزو)، (ب): رنگ زرد کم‌رنگ (دی آزو)، (ج): رنگ خاکستری (تترازو)

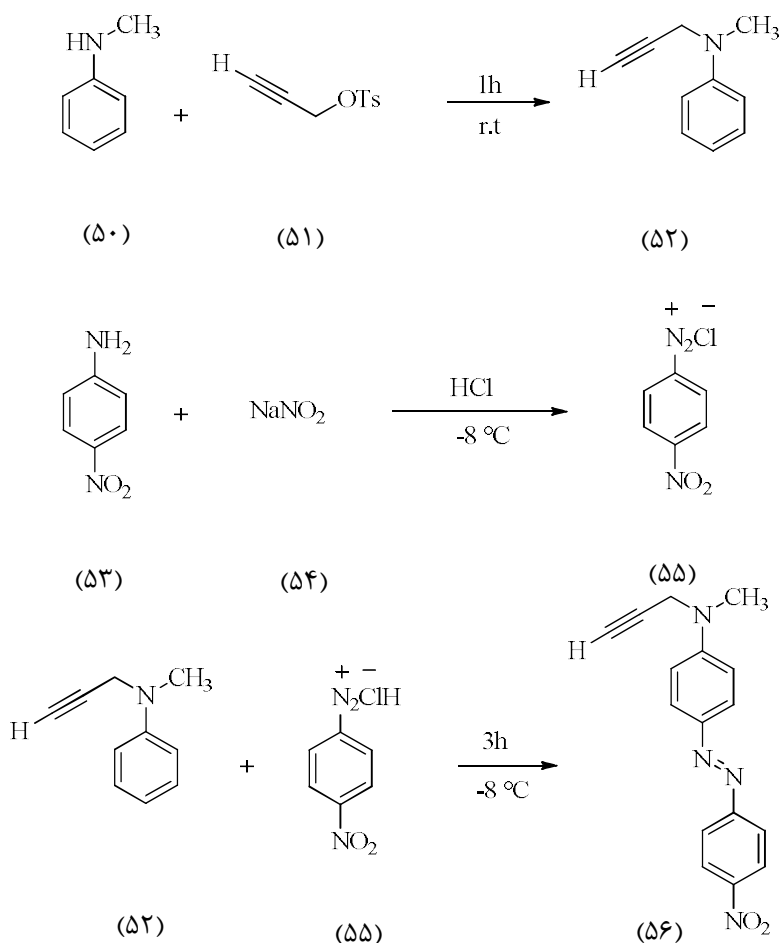
فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

باتوجه به طیف وسیعی از کاربردهای ترکیبات ۳،۲،۱-تری‌آزول و خواص دارویی و بیولوژیکی آن‌ها همچنین، اهمیت و کاربرد رنگینه‌ها در زندگی روزمره انسان و مناسب بودن شرایط واکنش کلیک بر آن شدیم تا در این تحقیق مشتقات جدیدی از ترکیبات دو استخلافی ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به رنگینه‌ی *N*-متیل-*N*-(۴-۴-نیتروفنیل‌آزو)فنیل پروپارژیل آمین را به‌وسیله‌ی واکنش کلیک تهیه کنیم.

۲-۱- تهیه *N*-متیل-*N*-(۴-۴-نیتروفنیل‌آزو)فنیل پروپارژیل آمین

در یک فرایند دو مرحله‌ای، از ترکیب کردن محصول واکنش *N*-متیل‌آنیلین (۵۰) و پروپارژیل توسیلات (۵۱) که به‌صورت درجا تهیه شد، با نمک دی‌آزونیوم حاصل از واکنش پارا نیتروآنیلین (۵۳) و سدیم نیتريت (۵۴) مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۳) ترکیب مورد نظر سنتز شد (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲): تهیه‌ی *N*-متیل-*N*-(۴-۴-نیتروفنیل‌آزو)فنیل پروپارژیل آمین

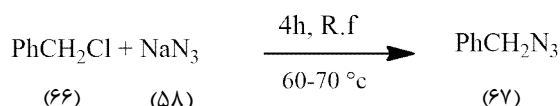
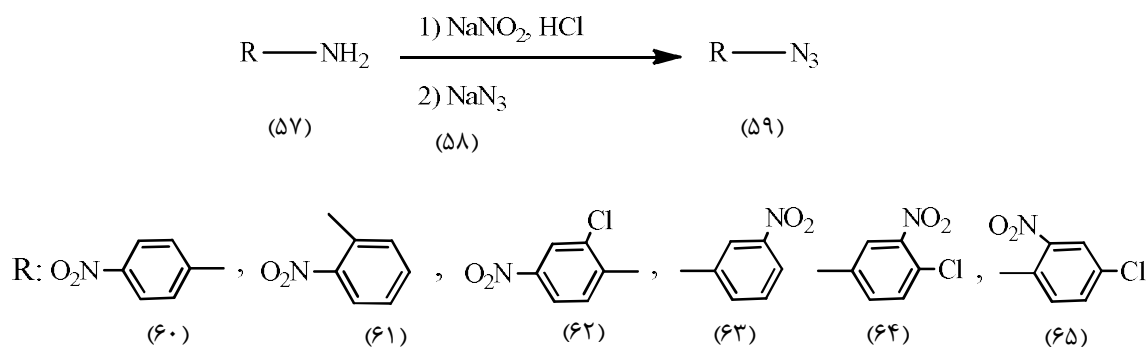
در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیه 3253 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند CH استیلنی می‌باشد. جذب کششی (C=C) در ناحیه 1423 cm^{-1} و 1601 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به آلifatیک در محدوده 2914 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین نوارهای جذبی قوی در نواحی 1377 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 هستند (طیف شماره ۱).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب قله‌ی موجود در ناحیه $3/1\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه $3/3\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون مربوط به هیدروژن استیلنی است. قله‌ی موجود در ناحیه $4/3\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک به صورت چهاردسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت d با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در $6/98\text{ ppm}$ ، پروتون‌های موقعیت e با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن در $7/88\text{ ppm}$ مشاهده می‌گردد. پروتون‌های موقعیت f با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن در $7/95\text{ ppm}$ ظاهر شده اند. پروتون‌های موقعیت g با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن در $8/36\text{ ppm}$ دیده می‌شوند (طیف شماره ۲).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی $38/62\text{ ppm}$ و $41/62\text{ ppm}$ به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌ی موجود در ناحیه ppm $75/27$ و قله‌ی موجود در ناحیه $79/88\text{ ppm}$ مربوط به کربن‌های استیلنی است. قله‌های موجود در نواحی $113/41\text{ ppm}$ تا $156/42\text{ ppm}$ مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود دوازده قله برای دوازده کربن در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۳ نیز مشاهده شده است.

۲-۲- تهیه آزیدها

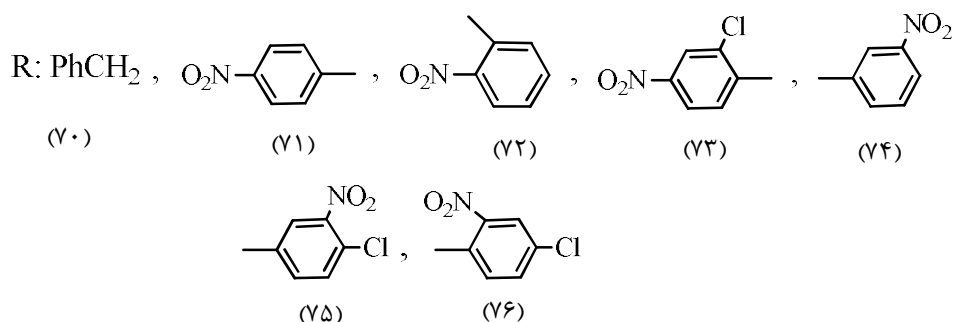
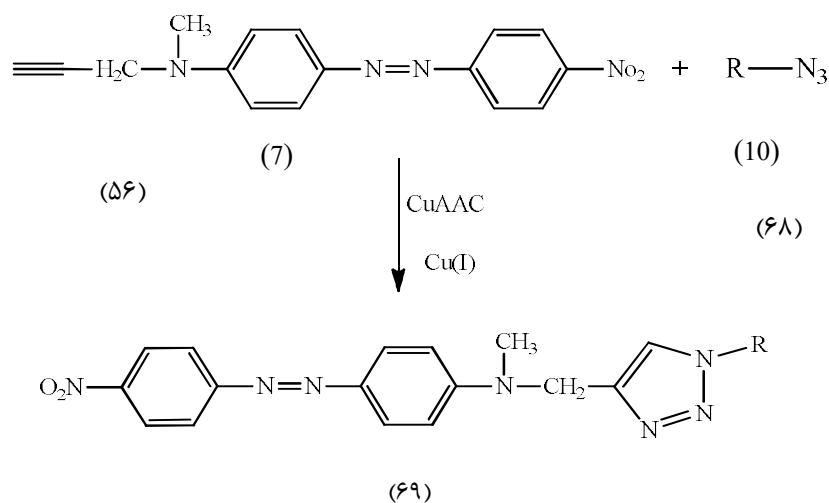
طبق شکل (۲-۲) با استفاده از انواع مشتقات آروماتیک و آلifatیک در واکنش با سدیم نیتريت و در ادامه افزودن سدیم آزید انواع آزیدهای آروماتیک و آلifatیک مورد نظر حاصل می‌شود.



شکل (۲-۲): تهیه انواع آزیدهای آروماتیک و آلیفاتیک

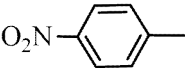
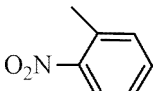
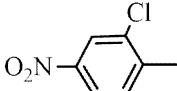
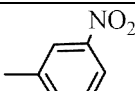
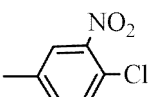
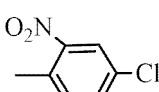
۲-۳- واکنش‌های کلیک رنگینه با انواع آزیدها

از واکنش رنگینه‌ی پروپارژیل‌دار با انواع آزیدهای آروماتیک و آلیفاتیک و درحضور کاتالیزگر مس (I) انواع مشتقات مورد نظر تهیه شد شکل (۲-۳).



شکل (۲-۳): واکنش‌های کلیک رنگینه با انواع آزیدها

جدول ۱-۲- بهره واکنش، زمان و نقطه ذوب مشتقات جدید رنگینه N-متیل-N-(۴-نیتروفنیل)-
آزو(فنیل)پروپارژیل آمین

بهره واکنش	زمان (دقیقه)	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	استخلاف	شماره ترکیب
۹۵	۱۲۰	۲۰۰		۱
۷۲	۱۵۰	۱۸۶		۲
۸۸	۲۴۰	۱۹۲		۳
۷۷	۱۸۰	۱۹۸		۴
۹۲	۱۵۰	۱۹۴		۵
۹۴	۹۰	۲۰۵		۶
۹۸	۱۸۰	۱۷۹	PhCH_2	۷

۴-۲- شواهد طیفی مشتقات

۴-۲-۱- مشتق ۴-نیتروفنیل آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، جذب کششی ($\text{C}=\text{C}$) در ناحیه 1427 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به CH آلیفاتیک و CH های حلقه آروماتیک به ترتیب در محدوده 2916 cm^{-1} و 1334 cm^{-1} و 1512 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1334 cm^{-1} و 1512 cm^{-1} مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۴).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۳/۲ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۴/۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در

۷/۰۸ ppm مشاهده می‌گردد. در ناحیه‌ی ۷/۹-۷/۸ ppm، ۸/۲۵-۸/۲۲ ppm و ۸/۴-۸/۳ ppm پنج قله‌ی دوتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و ثابت کوپلاژ ۹ Hz متعلق به پروتون‌های d-e-f-g-h-f مشاهده می‌گردد. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول به‌صورت پیک یکتایی در ۹/۰۳ ppm با سطح زیرپیک یک هیدروژن ظاهر شده است (طیف شماره ۵).

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی ۳۹/۱۲ ppm و ۴۰/۷۹ ppm به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی ۱۱۲/۸۱ تا ۱۵۶/۵۸ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود شانزده قله برای شانزده کربن موجود در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۶ نیز مشاهده شده است.

۲-۴-۲- مشتق ۲-نیتروفنیل آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، جذب کششی ($\text{C}=\text{C}$) در ناحیه‌ی 1427 cm^{-1} و 1601 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به CH آلیفاتیک و CH های حلقه آروماتیک به ترتیب در محدوده‌ی 2920 cm^{-1} و 3435 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1373 cm^{-1} و 1514 cm^{-1} مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۷).

در طیف ^1H -NMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۳/۲ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۴/۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به‌صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در ۷/۰ ppm مشاهده می‌گردد. در ناحیه ۷/۹-۷/۸ ppm یک قله‌ی چندتایی معادل هفت پروتون، در ناحیه‌ی ۸/۲ ppm یک دو شاخه معادل یک پروتون و در ناحیه ۸/۳ ppm یک قله دوتایی معادل دو پروتون مشاهده می‌گردد که در مجموع با ده پروتون موقعیت‌های d-e-f-g-h-i-j مطابقت دارد. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول به‌صورت پیک یکتایی در ۸/۷ ppm با سطح زیرپیک یک هیدروژن ظاهر شده است (طیف شماره ۸).

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی ۳۸/۹۷ ppm و ۴۷/۱۱ ppm به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی ۱۱۲/۸۲ تا ۱۵۶/۵۶ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود هجده قله برای هجده کربن موجود در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۹ نیز مشاهده شده است.

۲-۴-۳- مشتق ۲-کلرو-۴-نیتروفنیل آزید

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ppm ۳/۲ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ppm ۴/۹ با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در ppm ۷/۱ مشاهده می‌گردد. در ناحیه ppm ۷/۸-۸/۰۴ سه قله‌ی دوتایی با سطح زیر پیک شش پروتون، در ناحیه‌ی ppm ۸/۴ یک دوشاخه معادل دو پروتون و با ثابت کوپلاژ ۹ Hz مشاهده می‌شود که در مجموع با هشت پروتون موقعیت‌های d-e-f-g-h مطابقت دارد. پروتون موقعیت i با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت شدن در ppm ۸/۶ به صورت دوتایی شکافته شده است. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول به صورت پیک یکتایی در ppm ۸/۷ با سطح زیرپیک یک هیدروژن ظاهر شده است (طیف شماره ۱۰).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی ppm ۳۹/۱۸ و ppm ۴۷/۰۶ به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی ppm ۱۱۲/۸۸ تا ppm ۱۵۶/۵۸ مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود هجده قله برای هجده کربن موجود در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۱۱ نیز مشاهده شده است.

۲-۴-۴- مشتق ۳-نیتروفنیل آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، جذب کششی (C=C) در ناحیه‌ی 1425 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به CH آلیفاتیک و CH های حلقه آروماتیک به ترتیب در محدوده‌ی 2850 cm^{-1} و 3095 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1334 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۱۲).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ppm ۳/۲ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ppm ۴/۹ با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در ppm ۷/۰۹ مشاهده می‌گردد. در ناحیه ppm ۷/۸-۷/۹ دو قله دوتایی معادل چهار پروتون، در ناحیه ppm ۸/۳-۸/۴ یک قله چندتایی معادل پنج پروتون، مشاهده می‌گردد که در مجموع با نه پروتون موقعیت‌های d-e-f-g-h-i مطابقت دارد. پروتون f با ثابت جفت شدن در ppm ۹/۰ با سطح

زیر پیک یک هیدروژن به صورت یکتایی شکافته شده است و CH حلقه‌ی تری‌آزول به صورت پیک یکتایی در ۸/۷ ppm با سطح زیرپیک یک هیدروژن ظاهر شده است (طیف شماره ۱۳).

۲-۴-۵- مشتق ۴-کلرو-۳-نیتروفنیل آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، جذب کششی (C=C) در ناحیه‌ی 1425 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به CH آلیفاتیک و CH های حلقه آروماتیک به ترتیب در محدوده 2925 cm^{-1} و 3444 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1338 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۱۴).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه-۳/۲ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله-۴/۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در ۷/۰۴ ppm مشاهده می‌گردد. در ناحیه‌ی ۷/۸-۸/۰۴ ppm سه قله‌ی دوتایی با سطح زیر پیک شش پروتون و ثابت کوپلاژ ۹ Hz مشاهده می‌گردد که مربوط به پروتون‌های موقعیت d-e-f حلقه‌ی آروماتیک است. در ناحیه‌ی ۸/۲-۸/۴ ppm یک قله‌ی دوتایی به ترتیب معادل دو پروتون مشاهده می‌گردد که با دو پروتون موقعیت h-g مطابقت دارد. پروتون موقعیت i با سطح زیر پیک یک هیدروژن در ۸/۶ ppm مشاهده می‌گردد. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول به صورت پیک یکتایی در ۸/۹ ppm با سطح زیرپیک یک هیدروژن ظاهر شده است (طیف شماره ۱۵).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی ۳۹/۱ ppm و ۴۷/۳ ppm به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی ۱۱۲/۷۹ تا ۱۵۶/۵۸ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود هجده قله برای هجده کربن موجود در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۱۶ نیز مشاهده شده است.

۲-۴-۶- مشتق ۴-کلرو-۲-نیتروفنیل آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، جذب کششی (C=C) در ناحیه‌ی 1433 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به CH آلیفاتیک و CH های حلقه آروماتیک به ترتیب در محدوده‌ی 2920 cm^{-1} و 3425 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1333 cm^{-1} و 1512 cm^{-1} مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۱۷).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال DMSO دوتره ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه- $3/2$ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله-ی موجود در ناحیه‌ی $4/9$ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به‌صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در $7/06$ ppm مشاهده می‌گردد، در ناحیه‌ی $7/8 - 8/08$ ppm قله‌ی چندتایی معادل شش پروتون مشاهده می‌گردد که با پروتون‌های d-e-f مطابقت دارد. در ناحیه‌ی $8/3 - 8/4$ ppm یک چند شاخه معادل سه پروتون مشاهده می‌شود که متعلق به پروتون‌های موقعیت g-h-i می‌باشد. پروتون CH حلقه‌ی تری‌آزول به‌صورت پیک یکتایی در $8/7$ ppm با سطح زیرپیک یک هیدروژن ظاهر شده است (طیف شماره ۱۸).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی $38/9$ ppm و $47/14$ ppm به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی $112/86$ تا $156/62$ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود هجده قله برای هجده کربن موجود در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۱۹ نیز مشاهده شده است.

۲-۴-۷- مشتق بنزیل آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، جذب کششی ($\text{C}=\text{C}$) در ناحیه‌ی 1423 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به CH آلیفاتیک و CH های حلقه آروماتیک به ترتیب در محدوده‌ی 2920 cm^{-1} و 3150 cm^{-1} مشاهده می‌شود همچنین جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 به ترتیب در 1333 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۲۰).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در حلال CDCl_3 ثبت شده است، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $3/2$ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $4/7$ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های موقعیت c با سطح زیر پیک دو پروتون به‌صورت دوتایی با ثابت جفت شدن در $5/5$ ppm مشاهده می‌گردد. در ناحیه‌ی $6/8$ ppm، یک قله‌ی دوتایی معادل دو پروتون و در ناحیه‌ی $7/2 - 7/3$ دو قله‌ی چندتایی معادل شش پروتون مشاهده می‌گردد که در مجموع با هفت پروتون حلقه بنزیلی و یک پروتون حلقه‌ی تری‌آزولی مطابقت دارد. در ناحیه $7/8 - 7/9$ ppm یک سه شاخه مشاهده می‌گردد که مربوط به پروتون‌های k و l حلقه آروماتیک است. در ناحیه‌ی $8/3$ ppm یک قله‌ی دوتایی با سطح زیرپیک دو پروتون مشاهده می‌گردد که مربوط به پروتون‌های موقعیت m حلقه‌ی آروماتیک است (طیف شماره ۲۱).

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی ۳۸/۸۳ ppm و ۴۸/۲۹ ppm به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن می‌باشد. قله موجود در ۵۴/۲۵ ppm مربوط به CH_2 بنزینی و قله‌های موجود در نواحی ۱۲۶/۰۴-۱۱۲/۰۵۳ ppm و ۱۵۶/۶۴-۱۴۴/۱۷ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. همچنین، قله‌های موجود در ۱۲۷/۹۶ ppm و ۱۳۴/۵۵ ppm مربوط به کربن‌های حلقه بنزینی است. در این ترکیب وجود هفده قله برای هفده کربن موجود در ساختار مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف شماره ۲۲ نیز مشاهده شده است.

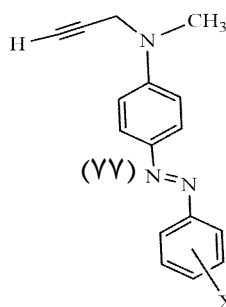
۲-۵- نتیجه‌گیری

روش مورد استفاده برای سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول سنتز شده در این پژوهش آسان، موثر و بدون خطر است، تهیه مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول که با رنگینه وارد واکنش شدند تا کنون گزارش نشده و این ترکیبات برای اولین بار سنتز شده‌اند و نسبت به روش‌های دیگر دارای مزیت‌های زیر است:

- ۱- واکنش‌ها در حلال استونیتریل انجام می‌گیرد، نیاز به دمای بالا نیست.
- ۲- واکنش‌ها یک ظرفی بوده و نیاز به جداسازی هیچ واسطه‌ای نیست.
- ۳- استفاده از سیستم کاتالیزگری Cu(I) (مس استات)، از نظر اقتصادی و مسائل مربوط به محیط زیست مطلوب می‌باشد.

۲-۶- آینده‌نگری

با توجه به خواص بیولوژیکی و دارویی مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول، تهیه‌ی مشتقات جدیدی از این ترکیبات و ارائه آن می‌تواند خواص جدیدی را به دنیای علوم شیمی، بیوشیمی و دارویی معرفی نماید. رنگینه‌های آزو با استخلاف‌های دیگر را نیز می‌توان به‌طور کاملاً خالص تهیه و با انواع ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک حاوی گروه آزید از طریق واکنش کلیک واکنش داده و مشتقات تری‌آزولی متفاوت تهیه کرد. به عنوان مثال به جای گروه نیترو در موقعیت پارا رنگینه، می‌توانیم گروه‌های الکترون کشنده دیگر مانند: CO_2CH_3 ، CO_2H ، SO_3H را در موقعیت‌های مختلف آنیلین اولیه داشته باشیم.



X: 2- NO_2 , 3- NO_2 , 2- CO_2H , 3- CO_2H , 4- CO_2H , 2- CO_2CH_3 , 3- CO_2CH_3 , 4- CO_2CH_3 , 2- SO_3H , 3- SO_3H , 4- SO_3H

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیس هسته ای $^1\text{H-NMR}$ با میدان ۳۰۰ MHz و $^{13}\text{C-NMR}$ با قدرت ۷۵ MHz به‌وسیله‌ی بخش آنالیز دستگاهی پژوهشکده بوعلی مشهد انجام شده است. چندگانگی رزونانس مغناطیس هسته‌ای به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چندتایی (m)، مشخص شده اند. از (TMS) به‌عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز (FT-IR) با استفاده از دستگاه Rayleigh دانشگاه صنعتی شاهرود ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) هستند. نقطه‌ی ذوب ترکیبات به‌وسیله‌ی دستگاه Bamstead دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده از شرکت تجاری Merck خریداری و مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۳ تهیه رنگینه‌ی N -متیل- N -(۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر N -متیل‌آنیلین (۰/۰۰۴۶ مول) و ۰/۹ میلی‌لیتر (۰/۰۰۵۰ مول) پروپارژیل توسیلات بدون حضور حلال در دمای محیط به‌مدت یک ساعت تا کامل شدن واکنش (TLC) به‌هم زده شد. برای تهیه‌ی نمک دی‌آزونیوم در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۶ گرم (۰/۰۰۴۶ - مول) پارا نیتروآنیلین در ۱ میلی‌لیتر HCl کاملاً حل شد. ظرف واکنش در حمام یخ و نمک قرار داده شد و دمای آن زیر صفر درجه‌ی سانتیگراد (حدود -8°C) کنترل شد؛ سپس مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۴۴ مول) سدیم نیتريت حل شده در حداقل آب به آن اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، محتویات بالن به آرامی به بشر اضافه شده و در حمام یخ به‌مدت ۳ ساعت به‌هم زده شد. رسوب حاصل صاف و با مقداری آب شسته شد. روش تهیه‌ی رنگینه در این مرحله اصلاح شده است.

بهره واکنش: ۸۸/۸٪

فام: قرمز

نقطه‌ی ذوب: 165°C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3253 ($\equiv \text{C} - \text{H}$), 1601 ($\text{C}=\text{C}$), 1516-1377 (NO_2)

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): 8.36 (d, 2H, H-Ar), 7.95 (d, 2H, H-Ar), 7.8 (d, 2H, H-Ar), 6.8 (d, 2H, H-Ar), 4.32 (s, 2H, CH_2), 3.4 (d, 1H, $\equiv \text{CH}$), 3.1 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO- d_6): 38.6, 41.6, 75.2, 79.8, 113.4, 123.1, 125.4, 126.0, 144.0, 147.6, 152.7, 156.4 ppm.

۳-۴- تهیهی آزیدها

۳-۴-۱- آزیدهای آروماتیک

در یک بالن ۵۰ mL، نسبت مساوی از آب مقطر (۱۳ mL) و هیدروکلریک اسید (۱۲ M، ۱۳ mL) تا دمای صفر درجه‌ی سانتیگراد سرد شد. مشتق آنیلین (۵ mmol)، به بالن اضافه شد و به‌وسیله‌ی همزن مغناطیسی به‌مدت ۴۵ دقیقه هم زده شد. سدیم نیتريت (۶ mmol) در آب (۴/۰ mL) به‌طور کامل حل شد و طی ۴۵ دقیقه به‌صورت قطره قطره به بالن اضافه شد. در ادامه سدیم آزید (۱۰ mmol) در آب (۴/۰ mL) حل شد و به‌صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. هم‌زدن به‌مدت ۱۰ دقیقه تا بعد از رسیدن دمای بالن به دمای محیط ادامه پیدا کرد. رسوب تشکیل شده صاف گردید و با آب مقطر شستشو داده شد تا آب حاصل از شستشوی رسوب به pH خنثی رسید. مخلوط واکنش صاف گردید و رسوب به- دست آمده در اتانول متبلور شد [۴۴].

۳-۴-۲- آزید آلیفاتیک

در یک بالن ۱۰ mL مقدار ۱ mmol بنزیل کلرید به ۴ mL حلال استونیتریل در دمای محیط اضافه شد و (۰/۹ mmol) سدیم آزید حل شده در حداقل آب طی ۲۰ دقیقه و به‌صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید در ادامه واکنش تحت شرایط رفلاکس به‌مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰-۷۰ درجه سانتیگراد هم زده شد.

۳-۵- واکنش کلیک

در یک بالن ۱۰ mL مقدار ۰/۰۸ g (۰/۵ mmol) آزید آروماتیک و ۰/۱۴ g (۰/۵ mmol) رنگینه و مخلوط ۲۰٪ مولی استات مس (۰/۰۳ mmol) و ۴۰٪ مولی سدیم آسکوربات (۰/۰۶ mmol) در (۵ mL) حلال استونیتریل در دمای محیط به‌هم اضافه شد و به‌مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰-۵۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. رسوب حاصل صاف و با آب و آمونیاک و حلال استونیتریل شست و شو داده شد، سپس خشک شد.

۳-۵-۱-تهیه ۴- $\{N\text{-متیل-}N\text{-}[(۴\text{-نیتروفنیل})\text{-}۴\text{-آزوفنیل}]\}$

آمینومتیل {۱- (۴-نیتروفنیل) -۲،۱،۳-تری آزول

بهره واکنش: ۹۵٪

نقطه ذوب: ۲۰۰ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3145 (C-H, Ar), 2916 (C-H, aliphatic), 1427-1597 (C=C), 1334-1512 (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): 9.03 (s, 1H, H-triazole), 9 (d, 2H, H-Ar), 4.92 (s, 2H, CH_2), 3.2 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO- d_6): 39.1, 40.7, 112.8, 121.0, 122.2, 123.0, 125.4, 126.0, 126.2, 143.7, 145.7, 147.5, 148.6, 152.1, 152.9, 156.5 ppm.

۳-۵-۲-تهیه ۴- $\{N\text{-متیل-}N\text{-}[(۴\text{-نیتروفنیل})\text{-}۴\text{-آزوفنیل}]\}$

آمینومتیل {۱- (۲-نیتروفنیل) -۲،۱،۳-تری آزول

بهره واکنش: ۷۲٪

نقطه ذوب: ۱۸۶ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3435 (C-H, Ar), 2920 (C-H, aliphatic), 1427-1601 (C=C), 1373-1514 (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): 8.7 (s, 1H, H-triazole). 8.36 (d, 2H, H-Ar), 8.7 (d, 2H, H-Ar), 6 (d, 1H, H-Ar), 8.1 (d, 2H, H-Ar), 4.9 (s, 2H, CH_2), 3.2 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO- d_6): 38.9, 47.1, 112.8, 123.0, 124.9, 125.4, 125.9, 126.2, 127.9, 129.5, 131.6, 134.8, 143.7, 144.4, 144.6, 147.4, 152.9, 156.5 ppm.

۳-۵-۳-تهیه ۴- $\{N\text{-متیل-}N\text{-}[(۴\text{-نیتروفنیل})\text{-}۴\text{-آزوفنیل}]\}$ آمینومتیل {۱-

(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲،۱،۳-تری آزول

بهره واکنش: ۸۸٪

نقطه ذوب: ۱۹۲ °C

۳-۵-۶-تهیه ۴- $\{N\text{-متیل}-N\text{-}[(۴\text{-نیتروفنیل})\text{-}۴\text{-آزوفنیل}]\}$

آمینومتیل ۱- $\{۱\text{-}[(۴\text{-کلرو-۲-نیتروفنیل})\text{-}۱\text{-تری آزول}$

بهره واکنش: ۹۲٪

نقطه ذوب: ۲۰۵ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3425 (C-H, Ar), 2920 (C-H, aliphatic), 1433-1595 (C=C), 1333-1512 (NO_2), 1039-1103 (C-Cl).

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): 8.7 (s, 1H, H-triazole), 9 (d, 2H, H-Ar), 4.9 (s, 2H, CH_2), 3.2 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO- d_6): 38.9, 47.1, 112.8, 123.0, 123.9, 125.0, 125.4, 125.6, 125.9, 126.2, 128.3, 129.3, 134.5, 135.4, 143.7, 147.5, 153.0, 156.6 ppm.

۳-۵-۷-تهیه ۴- $\{N\text{-متیل}-N\text{-}[(۴\text{-نیتروفنیل})\text{-}۴\text{-آزوفنیل}]\}$

آمینومتیل ۱- $\{۱\text{-}[(۴\text{-فنیل متیل})\text{-}۱\text{-تری آزول}$

بهره واکنش: ۹۸٪

نقطه ذوب: ۱۷۹ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3150 (C-H, Ar), 2920 (C-H, aliphatic), 1423-1595 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 8.7 (d, 2H, H-Ar), 9 (t, 4H, H-Ar), 9 (d, 2H, H-Ar), 5.5 (d, 2H, H-Ar), 4.7 (s, 2H, CH_2), 3.2 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): 38.8, 48.2, 54.2, 76.6, 77.0, 77.4, 112.0, 122.7, 124.7, 126.0, 127.9, 128.8, 129.1, 134.5, 144.1, 146.3, 147.5, 152.2, 156.6 ppm.

منابع

1. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., & Sharpless, K. B. **(2002)**. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper (I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angewandte Chemie*, 114(14), 2708-2711.
2. Tornøe, C. W., Christensen, C., & Meldal, M. **(2002)**. Peptidotriazoles on solid phase: [1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *The Journal of organic chemistry*, 67(9), 3057-3064.
3. Baig, R. N., Vaddula, B. R., Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. **(2015)**. The copper–nicotinamide complex: sustainable applications in coupling and cycloaddition reactions. *Green Chemistry*, 17(2), 1243-1248.
4. Samec, Joseph SM, Jan-E. Bäckvall, Pher G. Andersson, and Peter Brandt. **(2006)** "Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions." *Chemical Society Reviews* 35, no. 3, 237-248.
5. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., & Sharpless, K. B. **(2002)**. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper (I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angewandte Chemie*, 114(14), 2708-2711.
6. Ahlquist, M., & Fokin, V. V. **(2007)**. Enhanced reactivity of dinuclear copper (I) acetylides in dipolar cycloadditions. *Organometallics*, 26(18), 4389-4391.
7. Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., & Fokin, V. V. **(2005)**. Copper (I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 127(1), 210-216.
8. Rodionov, V. O., Presolski, S. I., Díaz Díaz, D., Fokin, V. V., & Finn, M. G. **(2007)**. Ligand-accelerated Cu-catalyzed azide–alkyne cycloaddition: A mechanistic report. *Journal of the American Chemical Society*, 129(42), 12705-12712.
9. Hein, J. E., & Fokin, V. V. **(2010)**. Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper (I) acetylides. *Chemical Society Reviews*, 39(4), 1302-1315.
10. Molteni, G., Bianchi, C. L., Marinoni, G., Santo, N., & Ponti, A. **(2006)**. Cu/Cu-oxide nanoparticles as catalyst in the “click” azide–alkyne cycloaddition. *New Journal of Chemistry*, 30(8), 1137-1139.
11. Pachón, L. D., van Maarseveen, J. H., & Rothenberg, G. **(2005)**. Click

- chemistry: Copper clusters catalyse the cycloaddition of azides with terminal alkynes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347(6), 811-815.
12. Meldal, M., & Tornøe, C. W. **(2008)**. Cu-catalyzed azide– alkyne cycloaddition. *Chemical reviews*, 108(8), 2952-3015.
 13. Siemsen, P., Livingston, R. C., & Diederich, F. **(2000)**. Acetylenic coupling: a powerful tool in molecular construction. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(15), 2632-2657.
 14. Wang, K., Bi, X., Xing, S., Liao, P., Fang, Z., Meng, X. & Ji, Y. **(2011)**. Cu₂O acting as a robust catalyst in CuAAC reactions: water is the required medium. *Green chemistry*, 13(3), 562-565.
 15. Buckley, B. R., Dann, S. E., Heaney, H., & Stubbs, E. C. **(2011)**. Heterogeneous Catalytic Reactions “On Water” by Using Stable Polymeric Alkynyl-copper (I) Pre-Catalysts: Alkyne/Azide Cycloaddition Reactions.
 16. Rulev, A. Y. **(2011)**. Aza-Michael reaction: achievements and prospects. *Russian Chemical Reviews*, 80(3), 197.
 17. Kolb, H. C., & Sharpless, K. B. **(2003)**. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug discovery today*, 8(24), 1128-1137.
 18. Schätz, A., Grass, R. N., Kainz, Q., Stark, W. J., & Reiser, O. **(2010)**. Cu(II) azabis (oxazoline) complexes immobilized on magnetic Co/C nanoparticles: Kinetic resolution of 1, 2-diphenylethane-1, 2-diol under batch and continuous-flow conditions. *Chemistry of Materials*, 22(2), 305-310.
 19. Shafran, E. A., Bakulev, V. A., Rozin, Y. A., & Shafran, Y. M. **(2008)**. Condensed 1, 2, 3-triazoles. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 44(9), 1040-1069.
 20. Kappe, C. O., & Van der Eycken, E. **(2010)**. Click chemistry under non-classical reaction conditions. *Chemical Society Reviews*, 39(4), 1280-1290.
 21. Mishra, K. B., & Tiwari, V. K. **(2014)**. Click chemistry inspired synthesis of morpholine-fused triazoles. *The Journal of organic chemistry*, 79(12), 5752-5762.
 22. Li, J., Chen, D., Zhang, D., Wang, Y., Yu, Y., Gao, L., & Huang, M. **(2018)**. Preparation of triazole compounds via click chemistry reaction and formation of the protective self-assembled membrane against copper corrosion.

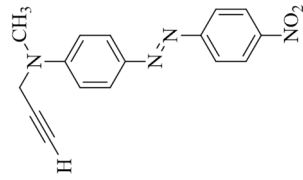
Colloids and Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 550, 145-154.

23. Seus, N., Saraiva, M. T., Alberto, E. E., Savegnago, L., & Alves, D. **(2012)**. Selenium compounds in Click Chemistry: copper catalyzed 1, 3-dipolar cycloaddition of azidomethyl arylselenides and alkynes. *Tetrahedron*, 68(51), 10419-10425.
24. Ley, S. V., & Thomas, A. W. **(2003)**. Modern Synthetic Methods for Copper-Mediated C (aryl)-O, C (aryl)-N, and C (aryl)-S Bond Formation. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(44), 5400-5449.
25. Nielsen, S. F., Nielsen, E. Ø., Olsen, G. M., Liljefors, T., & Peters, D. **(2000)**. Novel potent ligands for the central nicotinic acetylcholine receptor: synthesis, receptor binding, and 3D-QSAR analysis. *Journal of medicinal chemistry*, 43(11), 2217-2226.
26. Mamidyala, S. K., & Finn, M. G. **(2010)**. In situ click chemistry: probing the binding landscapes of biological molecules. *Chemical Society Reviews*, 39(4), 1252-1261.
27. Osterman, I. A., Ustinov, A. V., Evdokimov, D. V., Korshun, V. A., Sergiev, P. V., Serebryakova, M. V., ... & Dontsova, O. A. **(2013)**. A nascent proteome study combining click chemistry with 2 DE. *Proteomics*, 13(1), 17-21.
28. Moses, J. E., & Moorhouse, A. D. **(2007)**. The growing applications of click chemistry. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1249-1262.
29. Lutz, J. F., & Zarafshani, Z. **(2008)**. Efficient construction of therapeutics, bioconjugates, biomaterials and bioactive surfaces using azide-alkyne "click" chemistry. *Advanced drug delivery reviews*, 60(9), 958-970.
30. Khan, M. N., & Sarwar, A. **(2006)**. Study of dye-surfactant interaction: aggregation and dissolution of yellowish in N-dodecyl pyridinium chloride. *Fluid Phase Equilibria*, 239(2), 166-171.
31. Hunger, K. (Ed.). **(2007)**. Industrial dyes: *chemistry, properties, applications*.
32. Lucas, M. S., & Peres, J. A. **(2006)**. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3), 236-244.
33. Duman, O., Tunç, S., & Kancı, B. **(2011)**. Spectrophotometric studies on

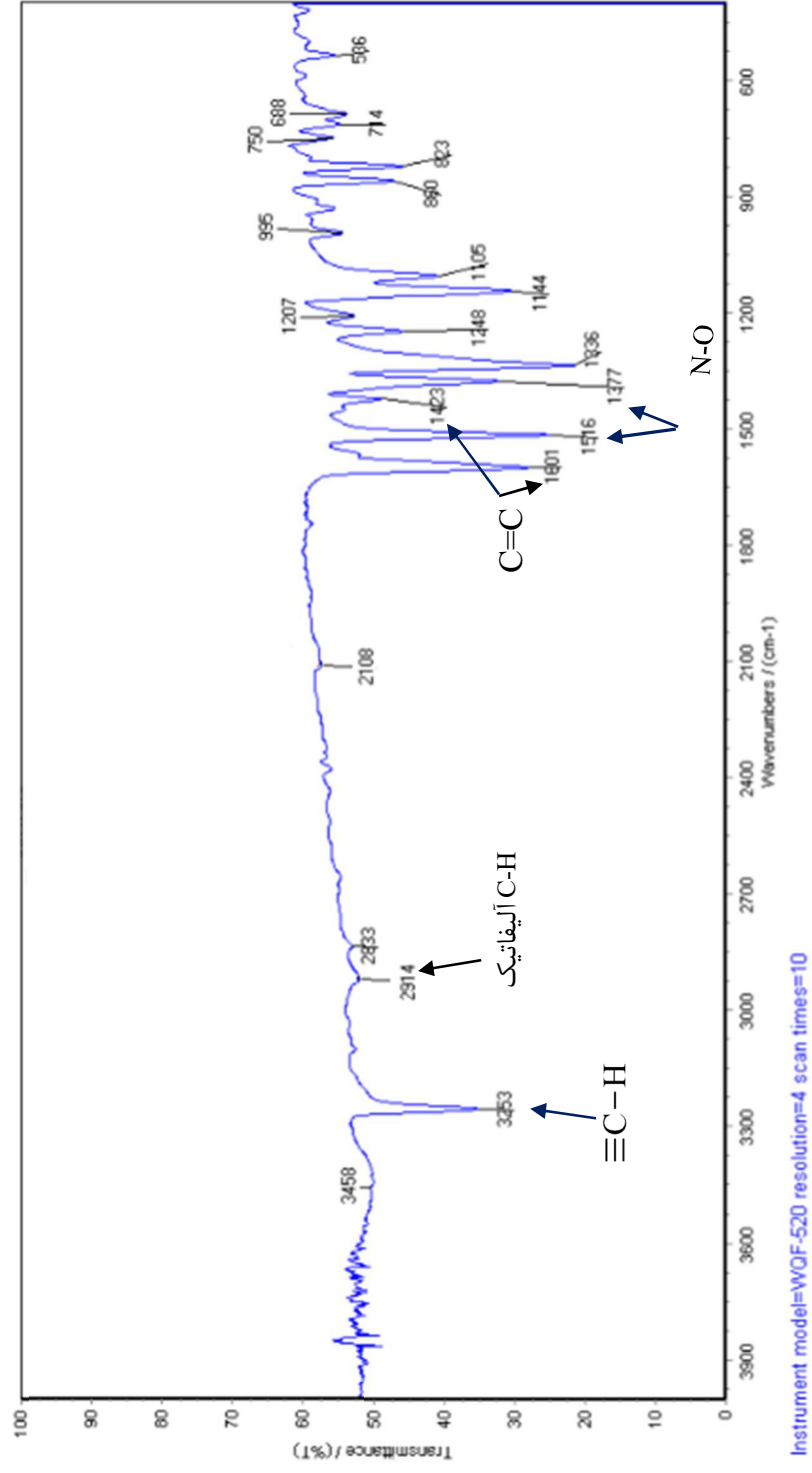
the interactions of CI Basic Red 9 and CI Acid Blue 25 with hexadecyltrimethylammonium bromide in cationic surfactant micelles. *Fluid phase equilibria*, 301(1), 56-61.

34. Ghodbane, H., & Hamdaoui, O. (2009). Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(5), 593-598.
35. Murugesan, K., Kim, Y. M., Jeon, J. R., & Chang, Y. S. (2009). Effect of metal ions on reactive dye decolorization by laccase from *Ganoderma lucidum*. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 523-529.
36. Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A., & Kettrup, A. (2002). Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and pigments*, 53(2), 93-99.
37. Konstantinova, T., & Petrova, P. (2002). On the synthesis of some bifunctional reactive triazine dyes. *Dyes and pigments*, 52(2), 115-120.
38. Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M. L., & Strehaiano, P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering Journal*, 99(2), 169-176.
39. Dakiky, M., & Nemcova, I. (2000). Aggregation of o, o'-Dihydroxy azo Dyes III. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electronic spectra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4"-sulfophenyl)-5-pyrazolone]. *Dyes and pigments*, 44(3), 181-193.
40. Hassanzadeh, A., Zeini-Isfahani, A., & Habibi, M. H. (2006). Molecular exciton theory calculations based on experimental results for Solophenyl red 3BL azo dye-surfactants interactions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 464-476.
41. Al Abdul Zahra, A. (2011). Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from 8-hydroxyquinoline. *basrah journal of science*, 29(1), 15-36.
42. Nejati, K., Rezvani, Z., & Massoumi, B. (2007). Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and pigments*, 75(3), 653-657.
43. Stengel-Rutkowski, B., & Metz, H. J. (2001). A new yellow azo pigment. *European coatings journal*, (3), 126-129.
44. Kloss, F., Köhn, U., Jahn, B. O., Hager, M. D., Görls, H., & Schubert, U. S. (2011). Metal-Free 1, 5-Regioselective Azide-Alkyne [3+ 2]-Cycloaddition. *Chemistry—An Asian Journal*, 6(10), 2816-2824.

پوستها



۳۸



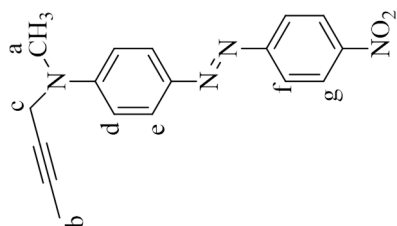
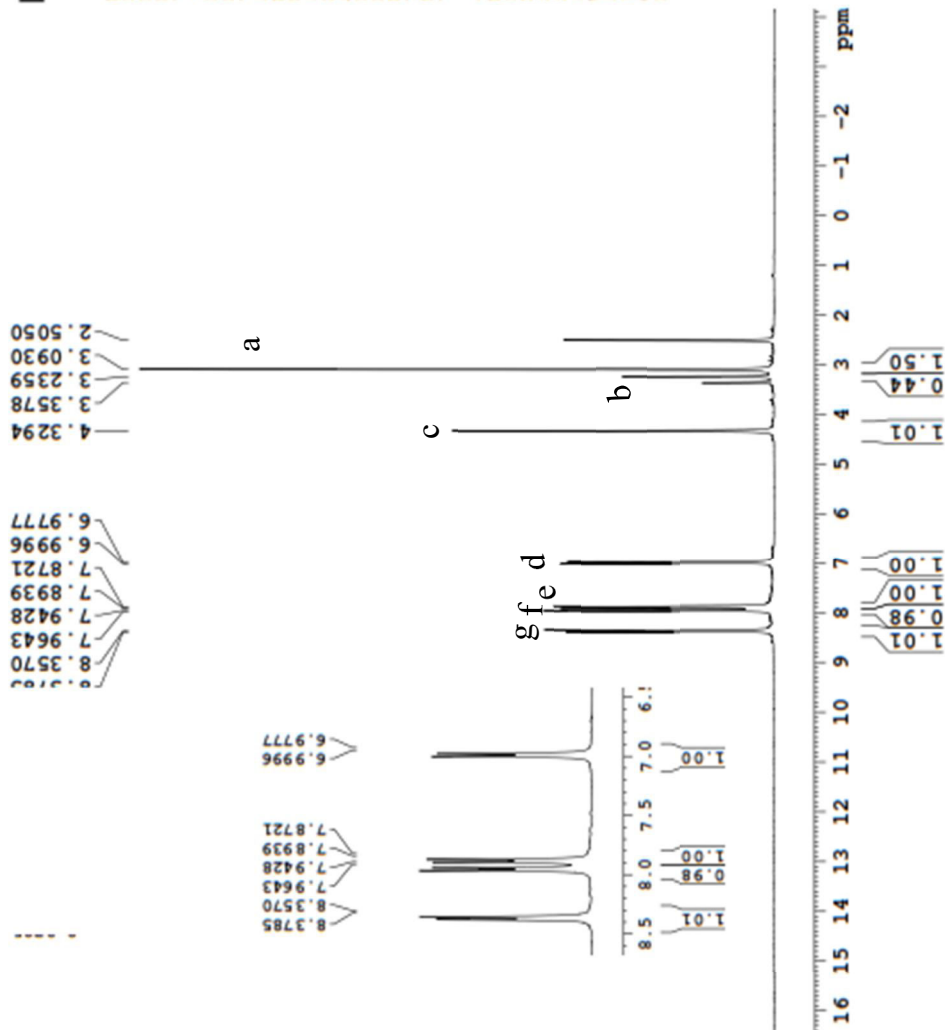
طیف شماره ۱: طیف FT-IR متیل-N-(۴-نیتروفنیل آزو)پروپان

72-2-1H

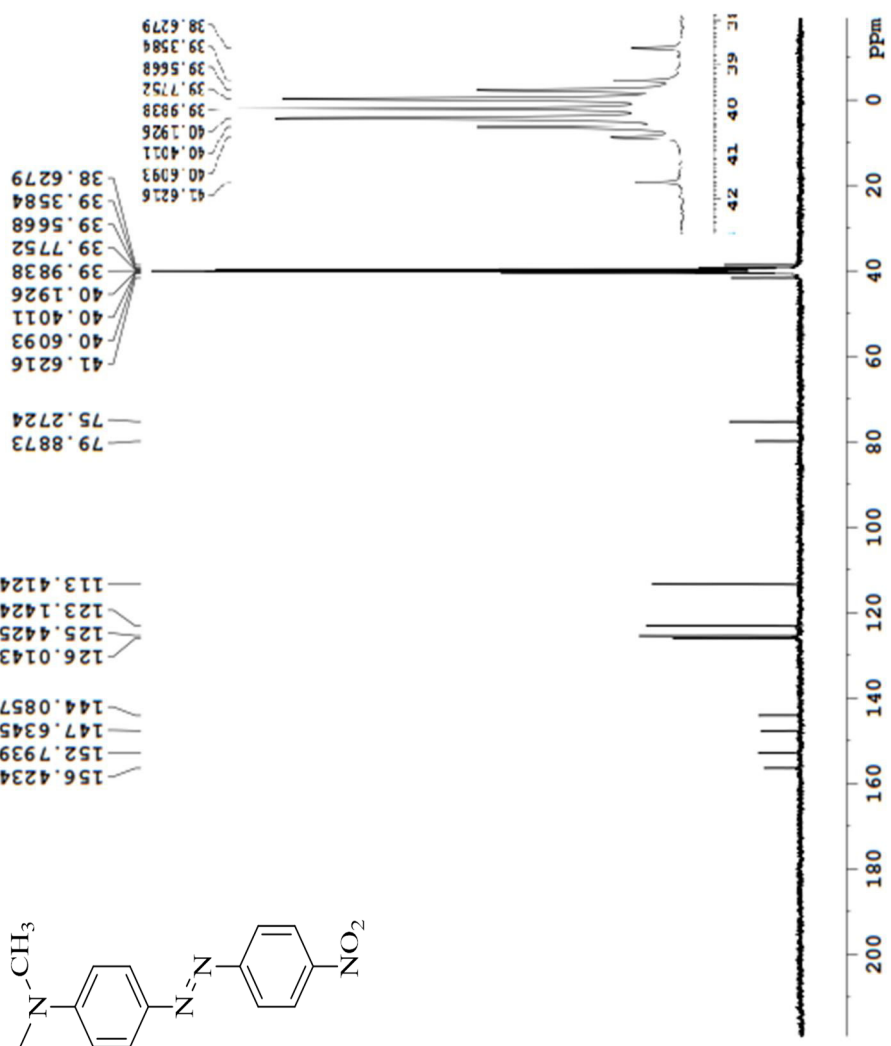
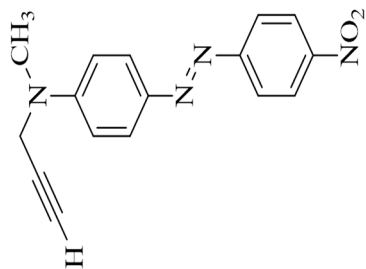


NAME darvishi
EXPNO 4
PROCNO 1
Date_ 20190218
Time 9.39
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 64
DS 2
SWH 8278.146 Hz
FIDRES 0.251629 Hz
AQ 1.9792372 sec
RG 256
ECW 60.400 usec
DE 8.550 usec
TE 294.5 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL 0.251629 Hz
FL1 3.00 dB
SF01 400.1324710 MHz
SI 32768
SF 400.1300000 MHz
SFO1 400.1300000 MHz
NEM EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۲ طیف ¹H-NMR متیل-N-(۴-نیتروفنیل آزو)پروپارنیل آمین

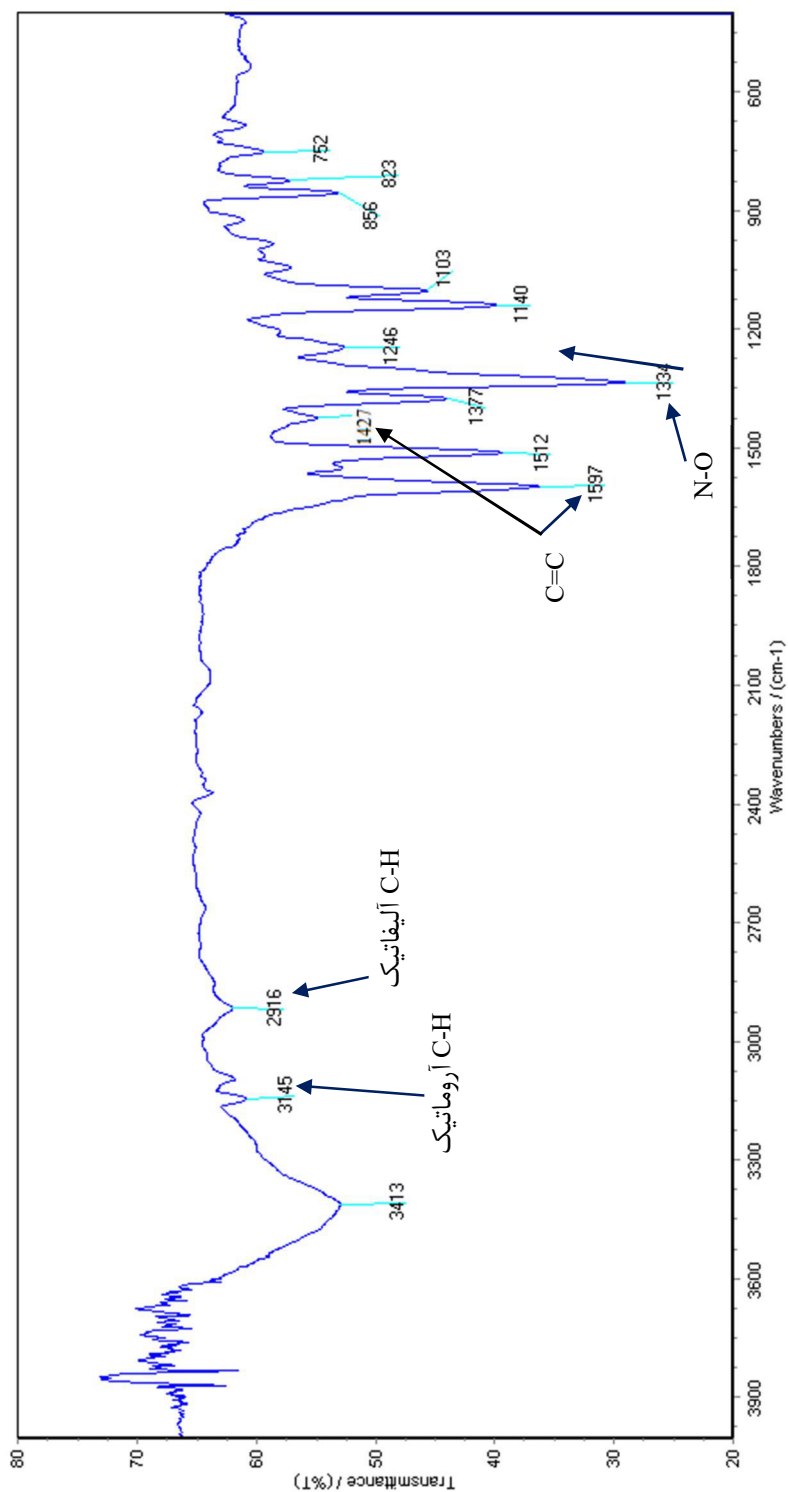
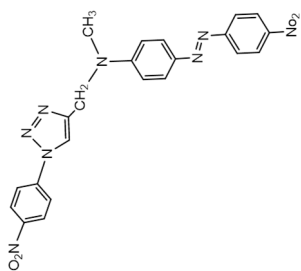


NAME darvishi
EXPNO 1
PROCNO 1
Date_ 20190218
Time_ 10.30
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 512
DS 2
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.731836 Hz
AQ 0.683268 sec
RG 18390.4
DW 20.850 usec
DE 6.50 usec
TE 296.0 K
F2 2.00000000 sec
D1 0.03000000 sec
D11 1
TD0 1

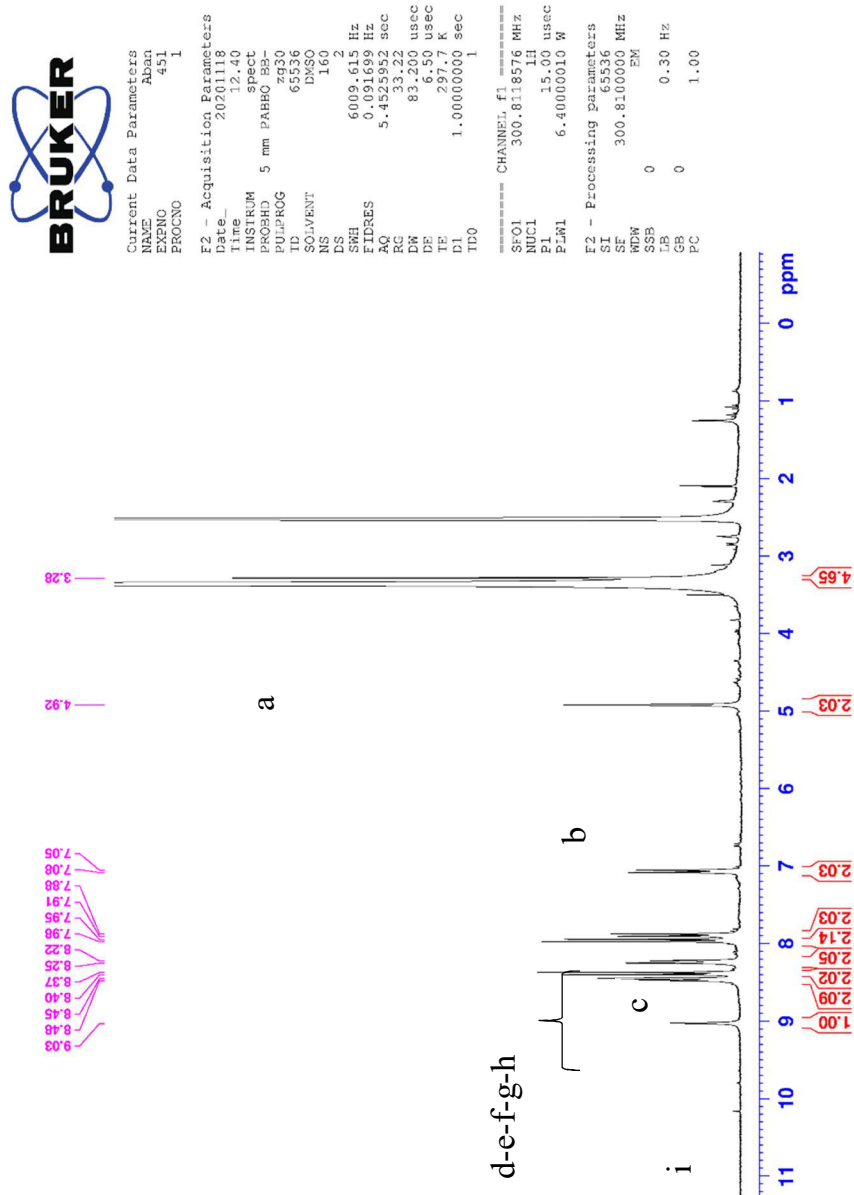
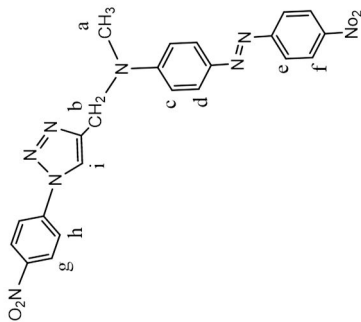
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 11.00 usec
PL1 0.00 dB
SFO1 100.6228298 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CFDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 100.00 usec
PL2 120.00 dB
PL12 20.00 dB
PL13 20.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz
SI 32768
SF 100.6127690 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
FC 1.40

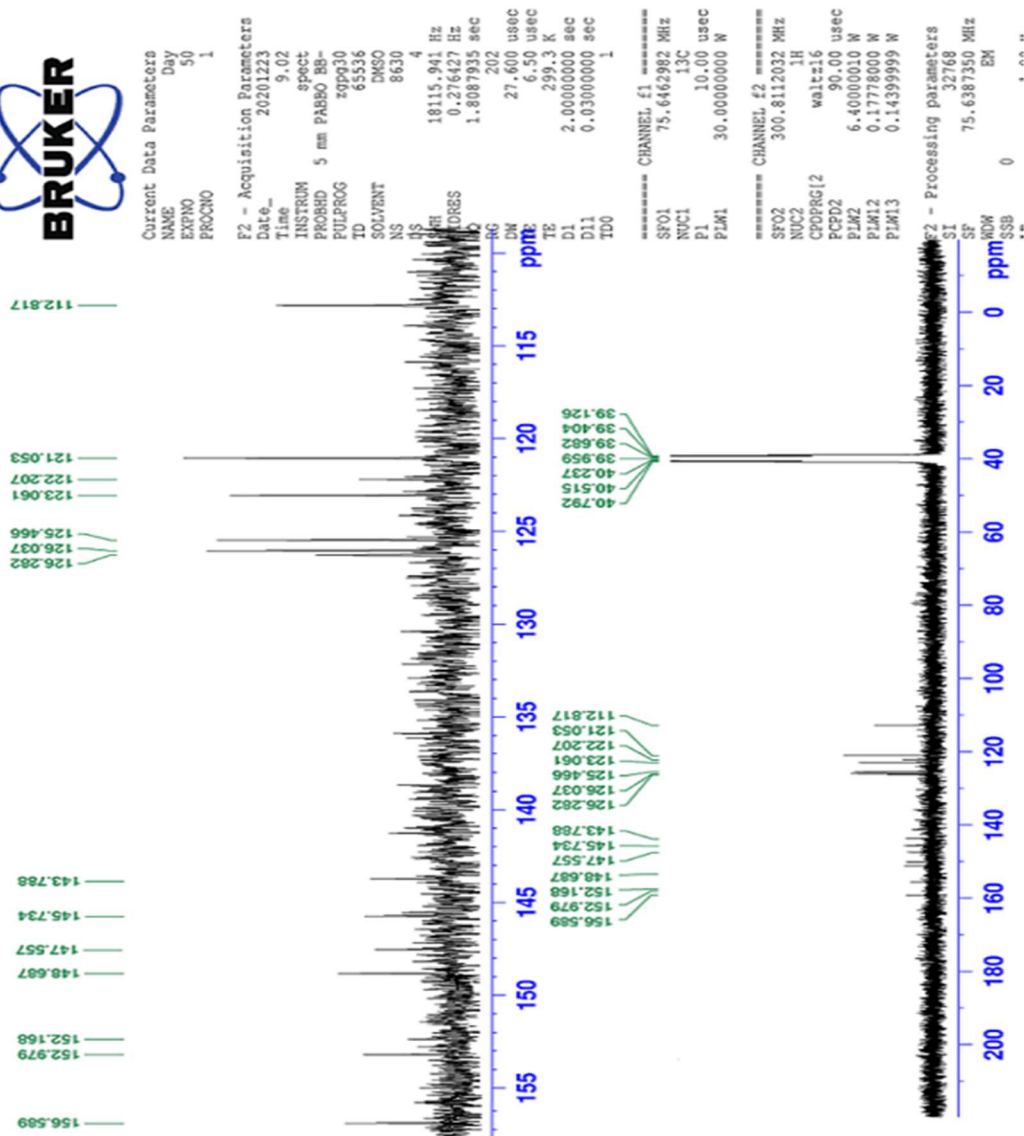
طیف شماره ۳: طیف ^{13}C -NMR متیل-N-(۴-نیتروفنیل آزو)فنیل پروپارژیل آمین



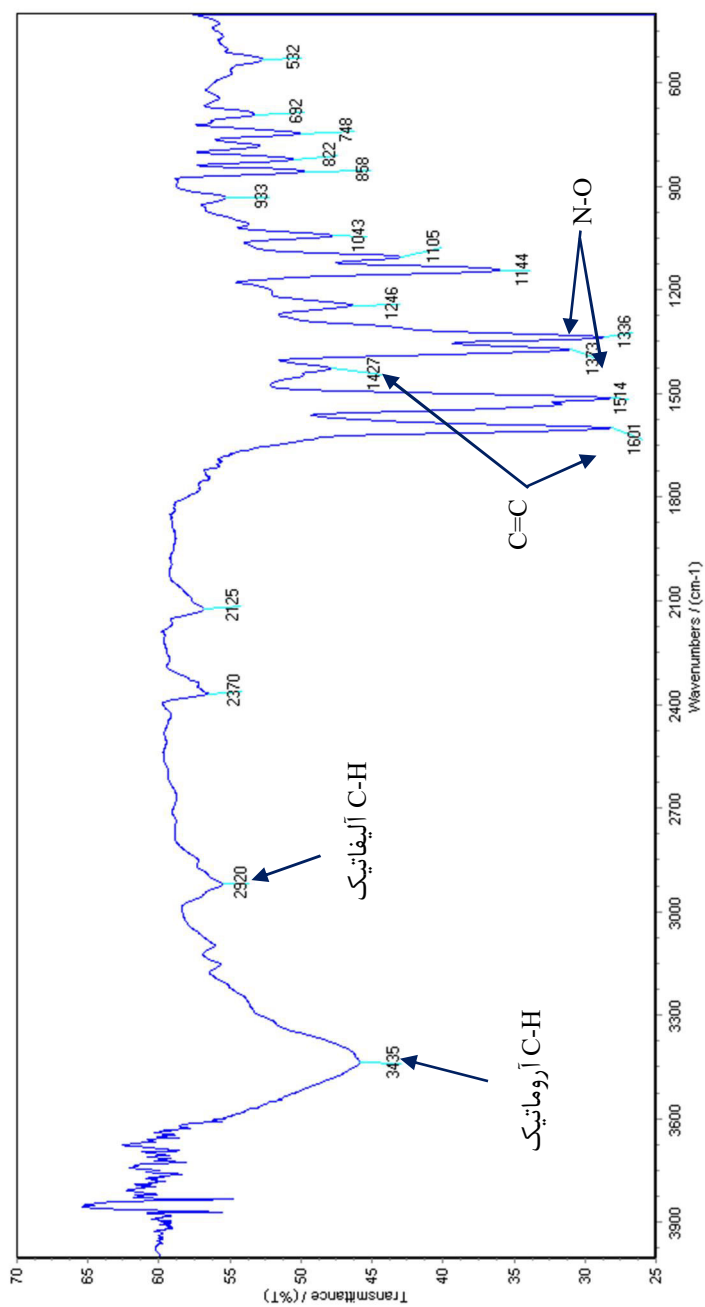
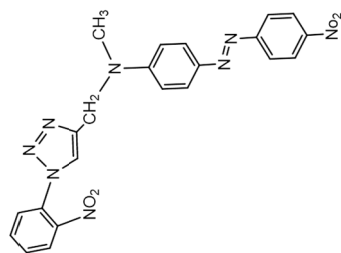
طیف شماره ۴: طیف FT-IR مشتق ۴-نیتروفنیل آزید



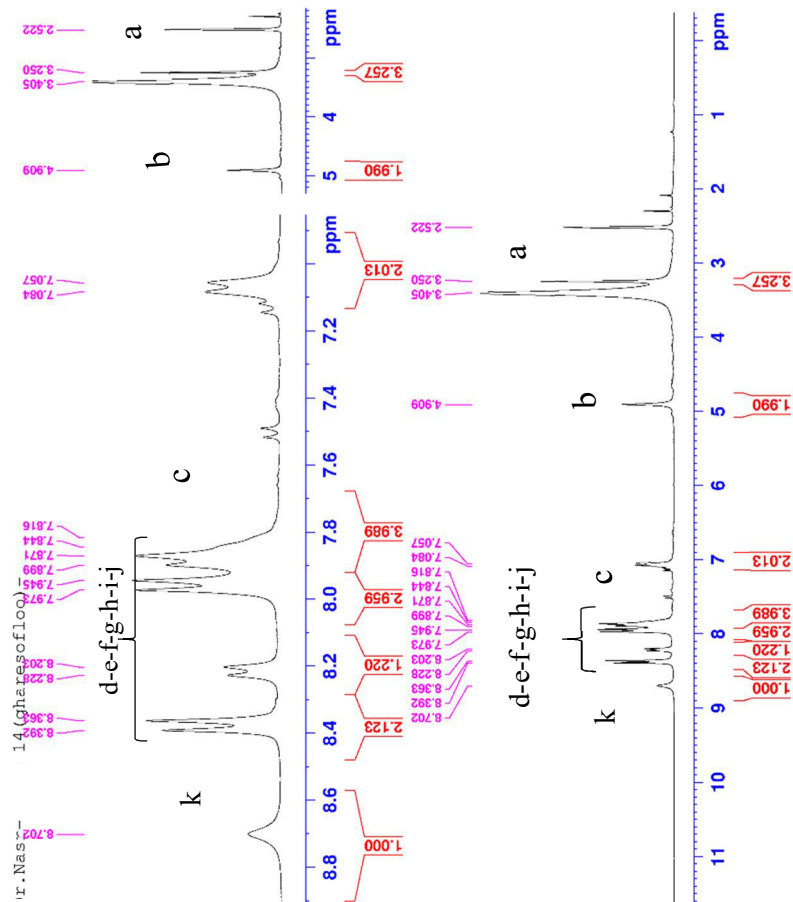
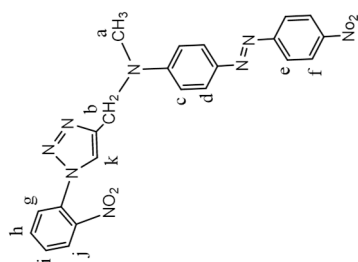
طیف شماره ۵: طیف ¹H-NMR مشتق ۴-نیتروفیل آزید



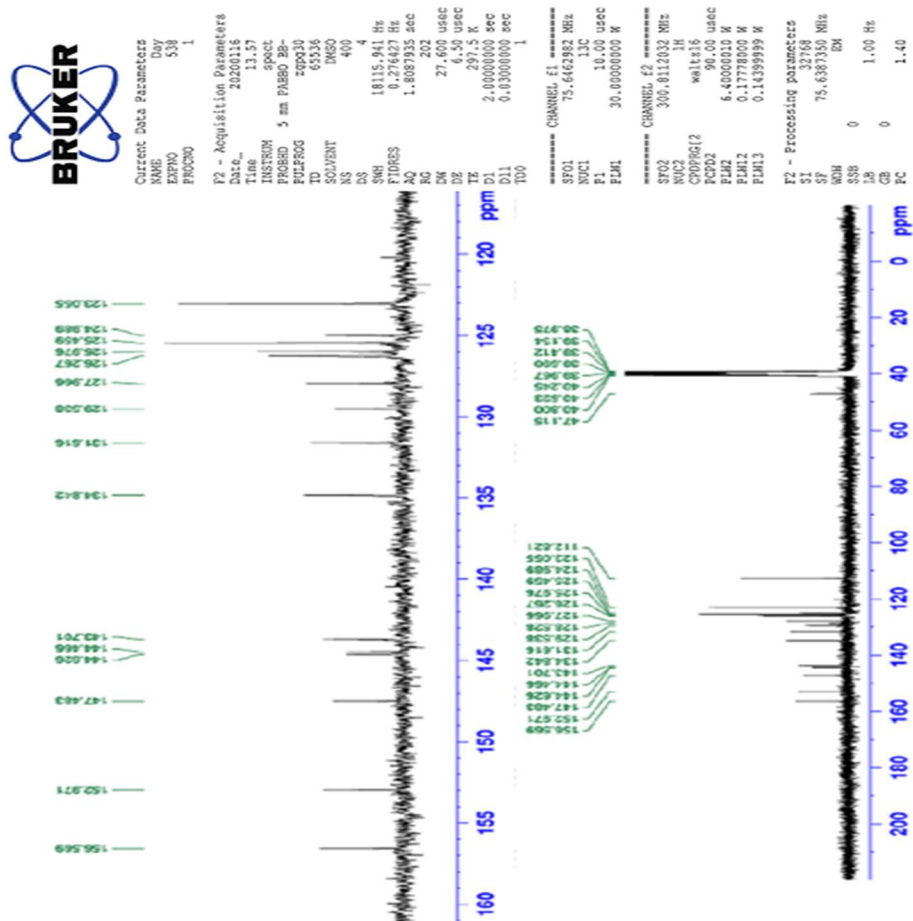
طیف شماره ۶: طیف ^{13}C -NMR مشتق ۴-نیتروفنیل



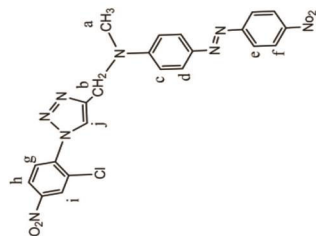
طیف شماره ۷: طیف FT-IR مشتق ۲-نیتروفنیل آزید



طیف شماره ۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ مشتق ۲-نیتروفنیل آزید



طیف شماره ۹: طیف ^{13}C -NMR مشتق ۲-نیتروفنیل آزید

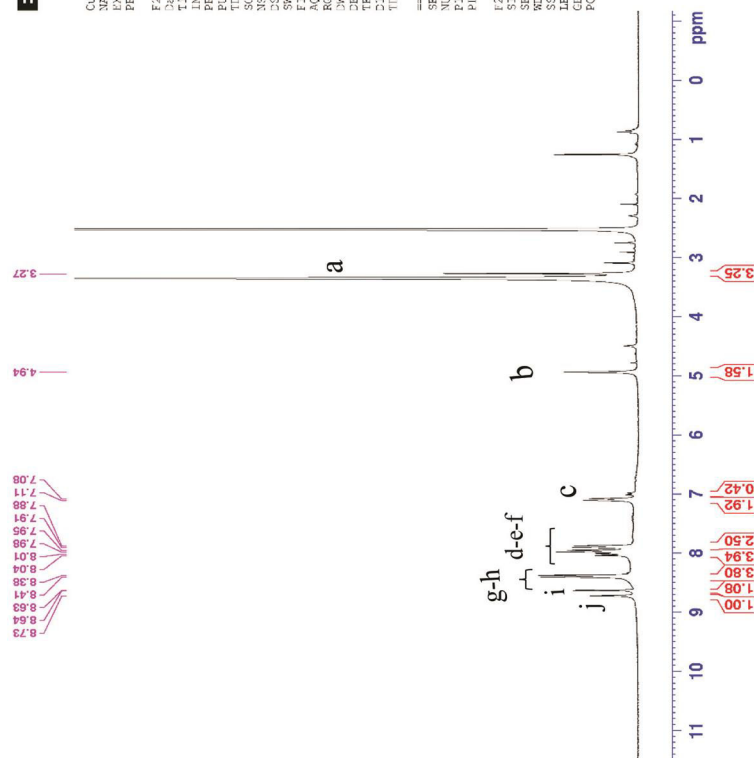


Current Data Parameters
NAME: Aban
F1: 400
PROCNO: 1

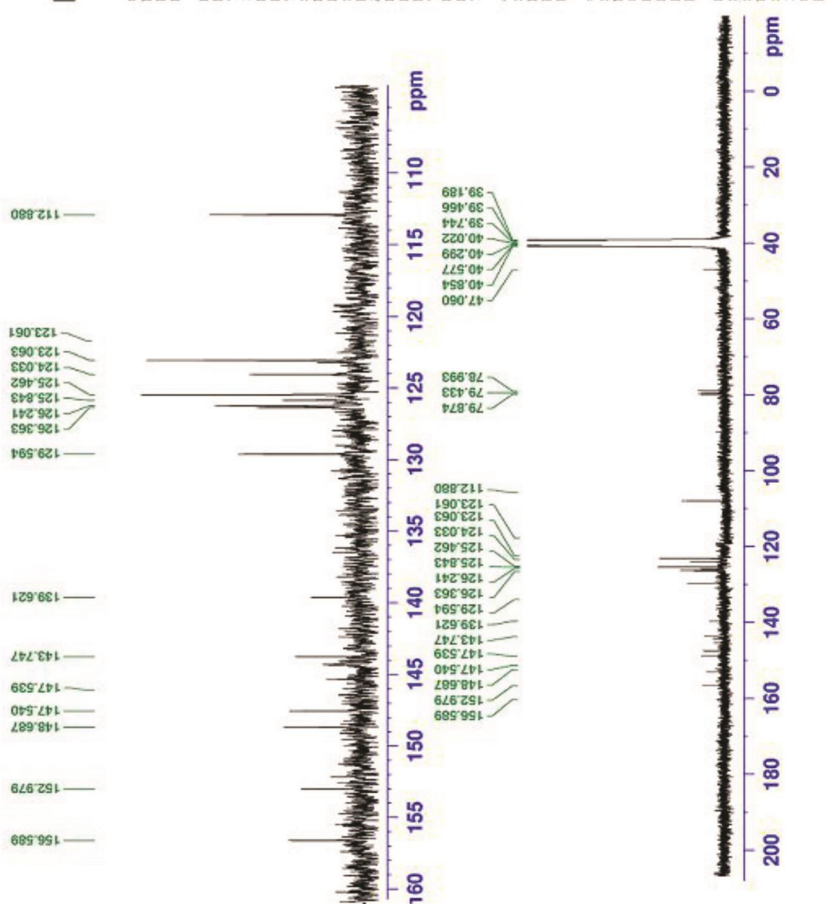
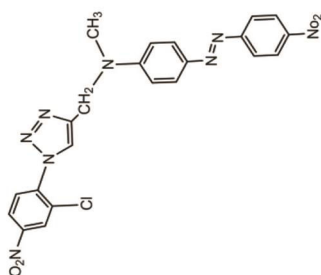
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20201118
Time: 13.12
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 180
DS: 4
SSB: 6009.615 Hz
FIDRES: 0.091699 Hz
AQ: 5.4525932 sec
RG: 33.22
DW: 83.200 usec
DE: 19.000 usec
TE: 297.7 K
D1: 1.00000000 sec
TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1: 300.818576 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PL1: 6.4000000 W
===== CHANNEL f2 =====
SFO2: 300.818576 MHz
NUC2: 1H
P2: 15.00 usec
PL2: 6.4000000 W

F2 - Processing Parameters
SI: 32768
SF: 300.810000 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00



طیف شماره ۱۰: طیف ¹H-NMR مشتق ۲-کلرو-۴-نیتروفنیل آزید



BRUKER

Current Data Parameters
NAME: 20201222
Date: 9.02
Time: 22
EXPTNO: 1
PROCNO: 1

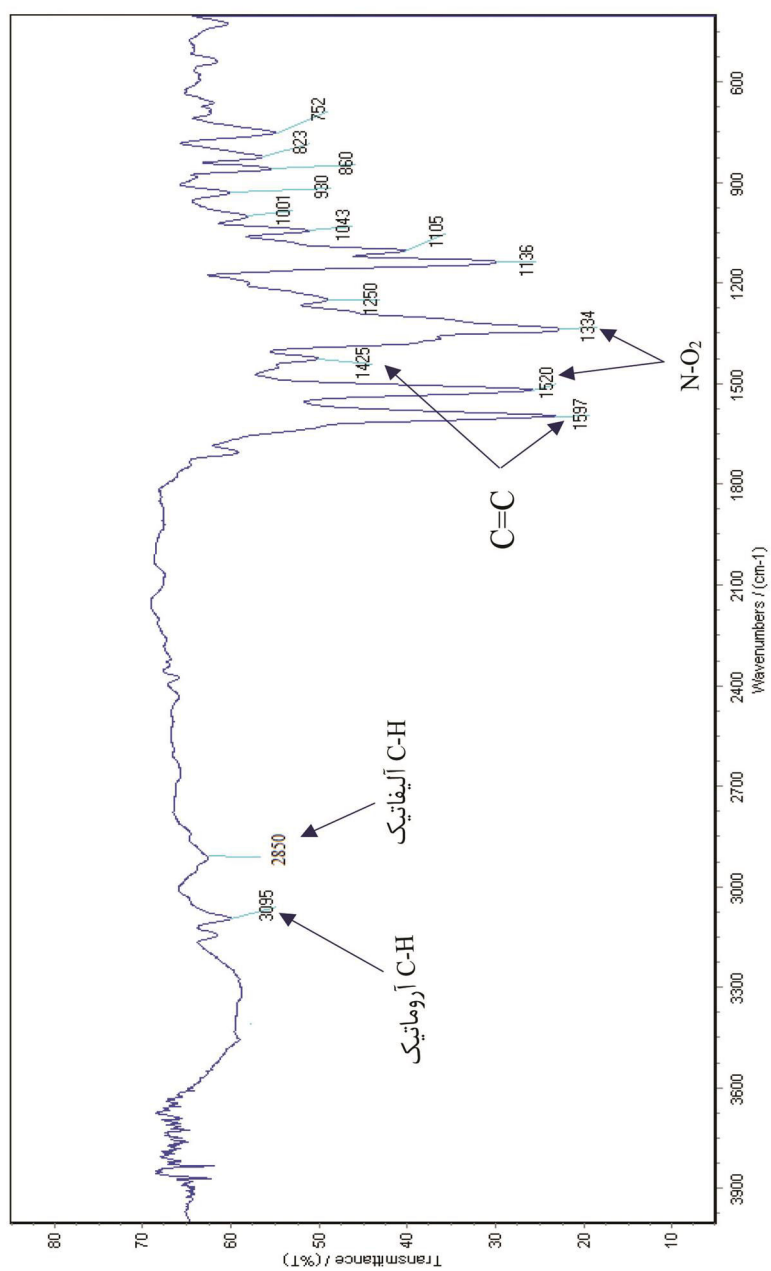
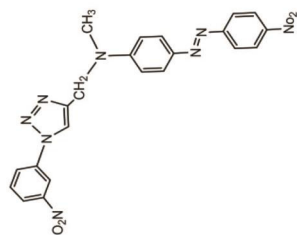
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20201222
Time: 9.02
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO HNP
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 8825
DS: 4
SWH: 18115.941 Hz
FIDRES: 0.276427 Hz
AQ: 1.808735 sec
RG: 27.202
AQ: 27.202 usec
DE: 6.50 usec
TE: 299.2 K
D1: 2.00000000 sec
D11: 0.03000000 sec
TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1: 75.6462982 MHz
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PL1: 30.00000000 W

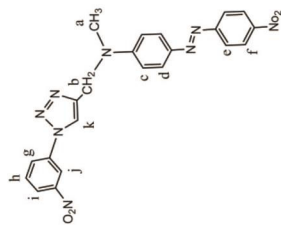
===== CHANNEL f2 =====
SFO2: 300.8112032 MHz
NUC2: 1H
PCPDPRG12: wait=16
PCPD2: 90.00 usec
PLM2: 6.40000010 W
PLM12: 0.1778000 W
PLM13: 0.14399999 W

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

طیف شماره ۱: طیف ¹³C-NMR مشتق ۲-کلرو-۴-نیتروفنیل آزید



طیف شماره ۱۲: طیف FT-IR مشتق ۳-نیتروفیل آزید

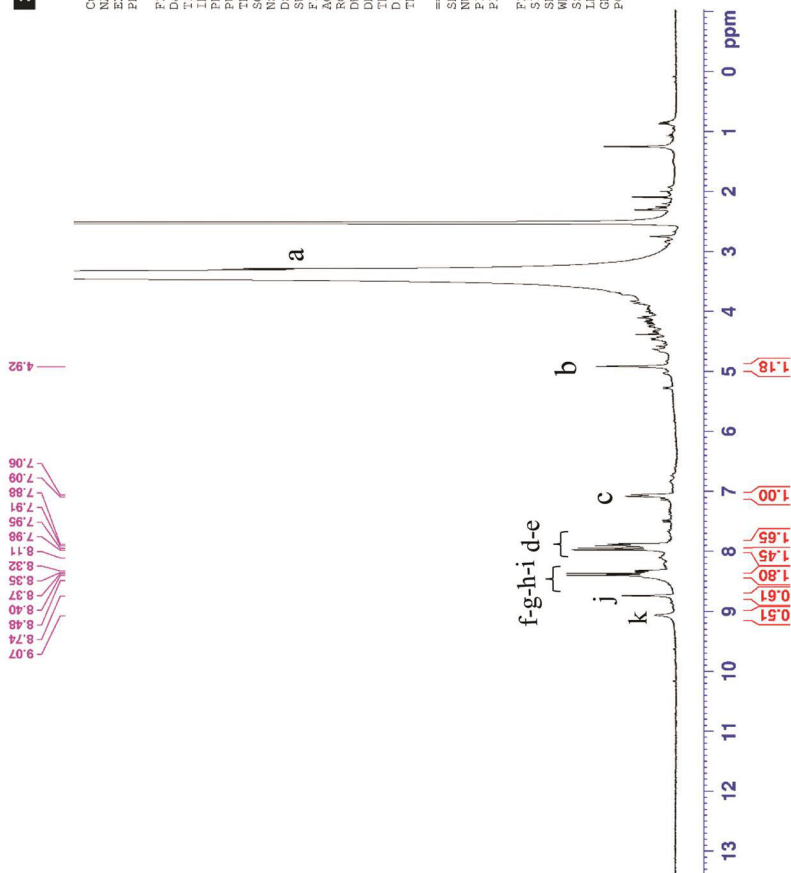


Current Data Parameters
 Name: Abon
 EXNO: 430
 PROCNO: 1

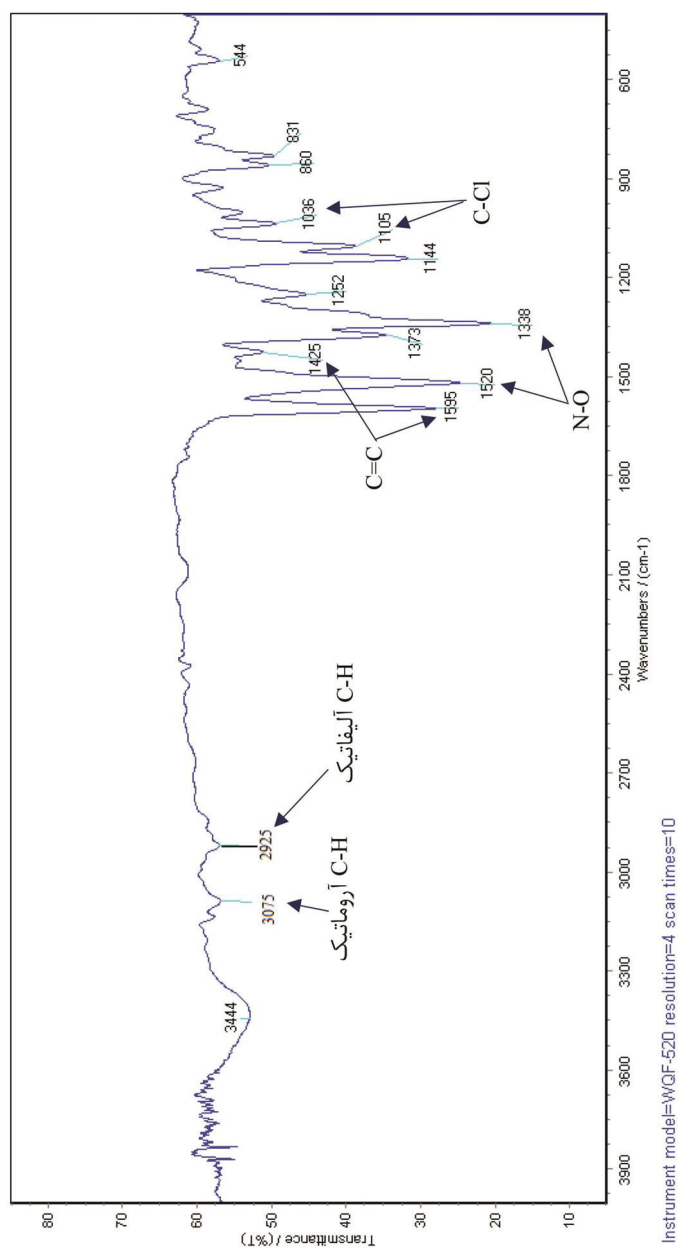
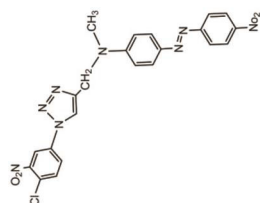
F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20201118
 Time: 12.20
 INSTRUM: spect
 PULPROG: zgpg30
 TD: 65536
 SOLVENT: DMSO
 NS: 230
 DS: 2
 SWH: 6009.615 Hz
 FIDRES: 0.091699 Hz
 AQ: 5.455952 sec
 RG: 327.22
 DW: 83.200 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 297.6 K
 D1: 1.00000000 sec
 TDO: 1

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

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



طیف شماره ۱۳: طیف ¹H-NMR مشتق ۳-نیتروفنیل آزید



طیف شماره ۱۴: طیف FT-IR مشتق ۴-کلرو-۳-نیتروفنیل آزید

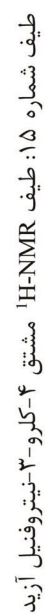


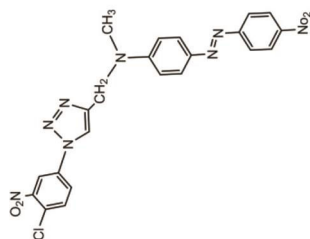
Current Data Parameters	
NAME	Abon
EXPNO	448
PROCNO	1

22- Acquisition Parameters	
File Name	20201116
Time	11:16
Spec	
Probe	5 mm FAREBO BBO
PULPROG	zg30
TD	65536
RG	327.68
DSO	128
AS	2
US	6009.615 Hz
SH	0.09.659 Hz
TDRES	5.452374 sec
AC	83.210 usm
TE	297.6 K
DETE	1.00000000 sec
DEL	1

```
----- CHANNEL f1 -----
SF01      300.8118576 MHz
NUC1      1H
P1        15.00 usec
```

F2 - Processing parameters	
SI	6536
SF	300.810000 MHz
WDW	EM
SSB	0
LB	0.30 Hz
GB	0
PC	1.00





Current Data Parameters
NAME Azar
EXPNO 699
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20201221
Time 9.22

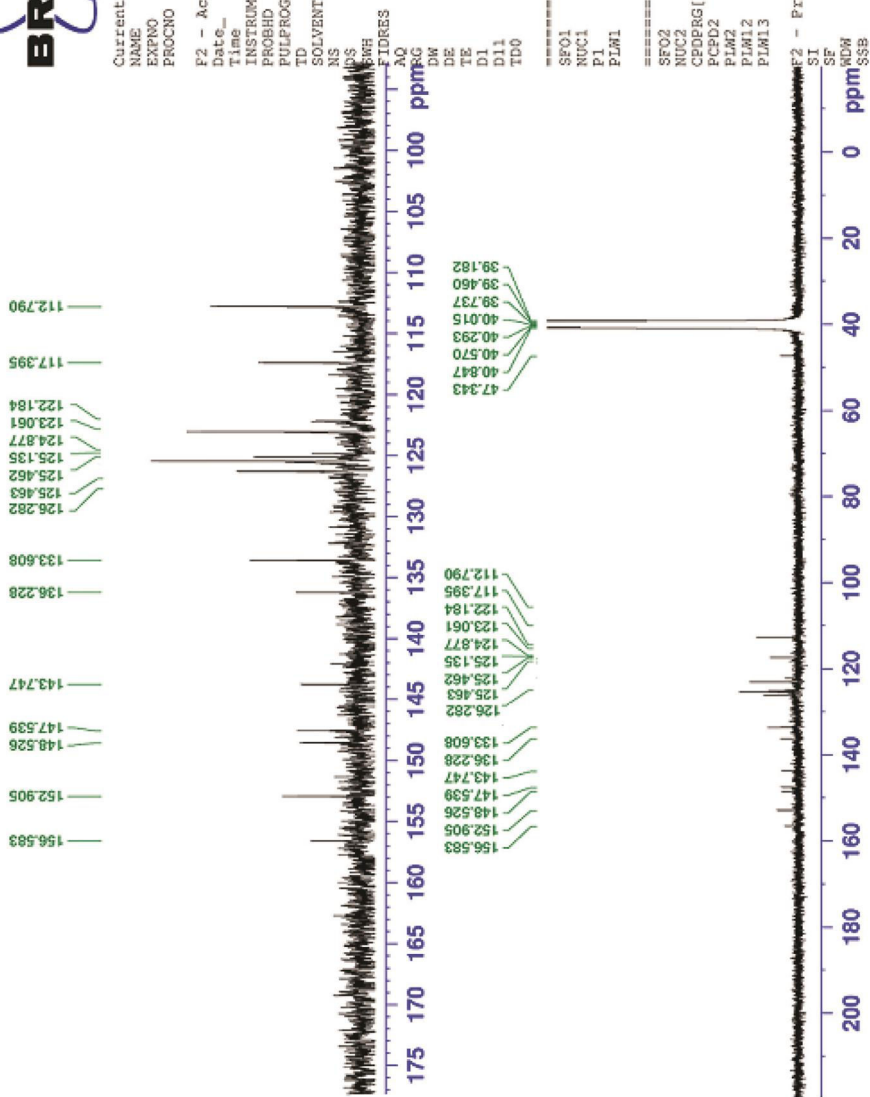
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO B8-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 12288
DS 4

F1 F2
AQ 18115.941 Hz
RG 0.274037 Hz
RG 1.8087955 sec
DW 27.202 usec
DE 6.50 usec
TE 298.1 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

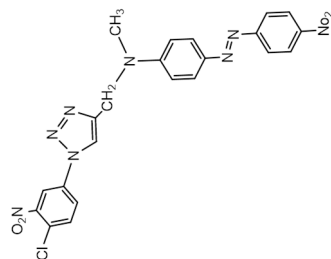
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
PCPD2 waltz16
PLM2 6.40000010 W
PLM12 0.1778000 W
PLM13 0.14399999 W

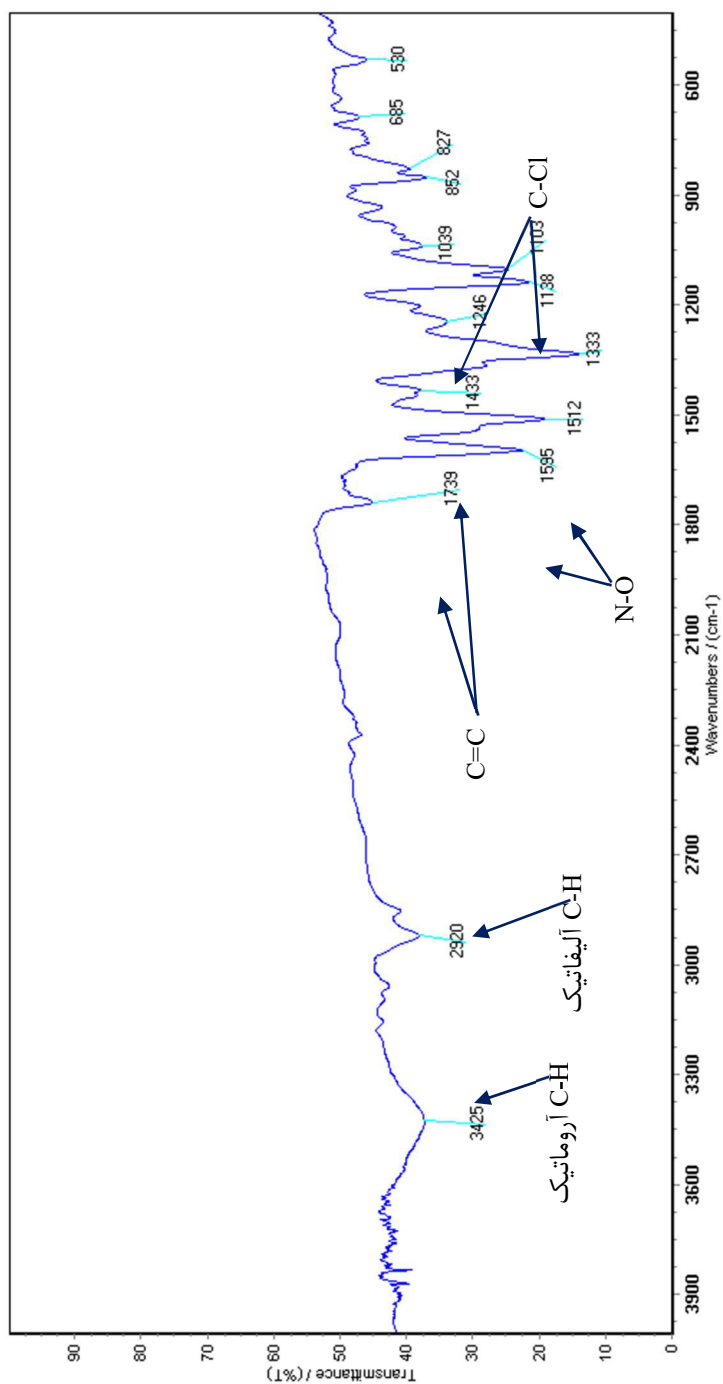
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6381350 MHz
WDW EM
SSB 0



طیف شماره ۱۶: طیف ^{13}C -NMR مشتق ۴-کلرو-۳-نیتروفنیل آزید



۵۴



طیف شماره ۱۷: طیف FT-IR مشتق ۴-کلرو-۲-نیتروفنیل آزید



Current Data Parameters
NAME: Alben
EXNO: 452
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20201118
Time: 12.51
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 64
DS: 2
SWH: 6009.615 Hz
FIDRES: 0.091699 Hz
AQ: 5.4525952 sec
RG: 33.22
DM: 83.200 usec
DE: 6.50 usec
TE: 297.7 K
D1: 1.0000000 sec
TD0: 1

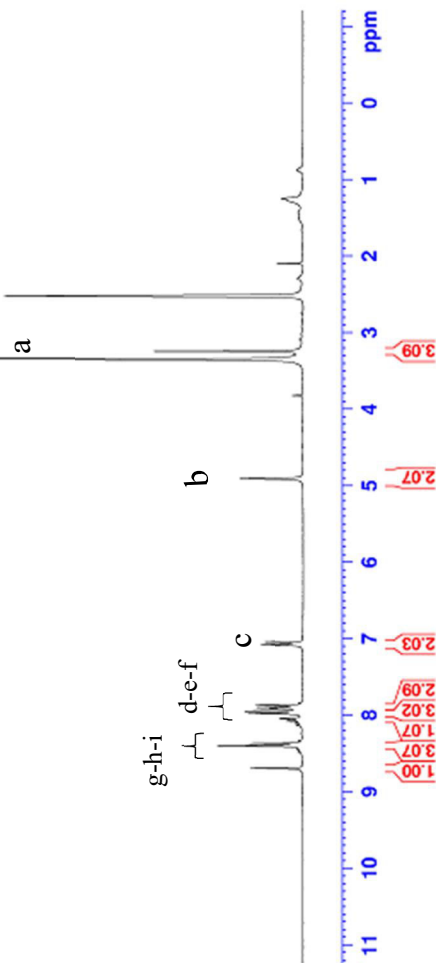
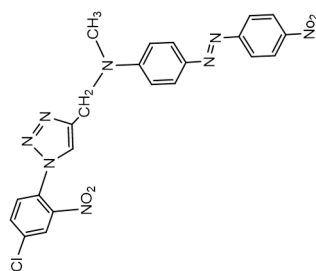
CHANNEL f1
SFO1: 300.811876 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PL1: 6.4000010 K

F2 - Processing Parameters
SI: 65536
SF: 300.810000 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

8.70
8.41
8.40
8.37
8.08
8.07
8.05
8.04
7.98
7.95
7.92
7.90
7.87
7.09
7.06

4.91

3.25



طیف شماره ۱۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ مشتق ۴-کلرو-۲-نیتروفنیل آزید



Current Data Parameters
NAME Azar
EXPNO 45
PROCNO 1

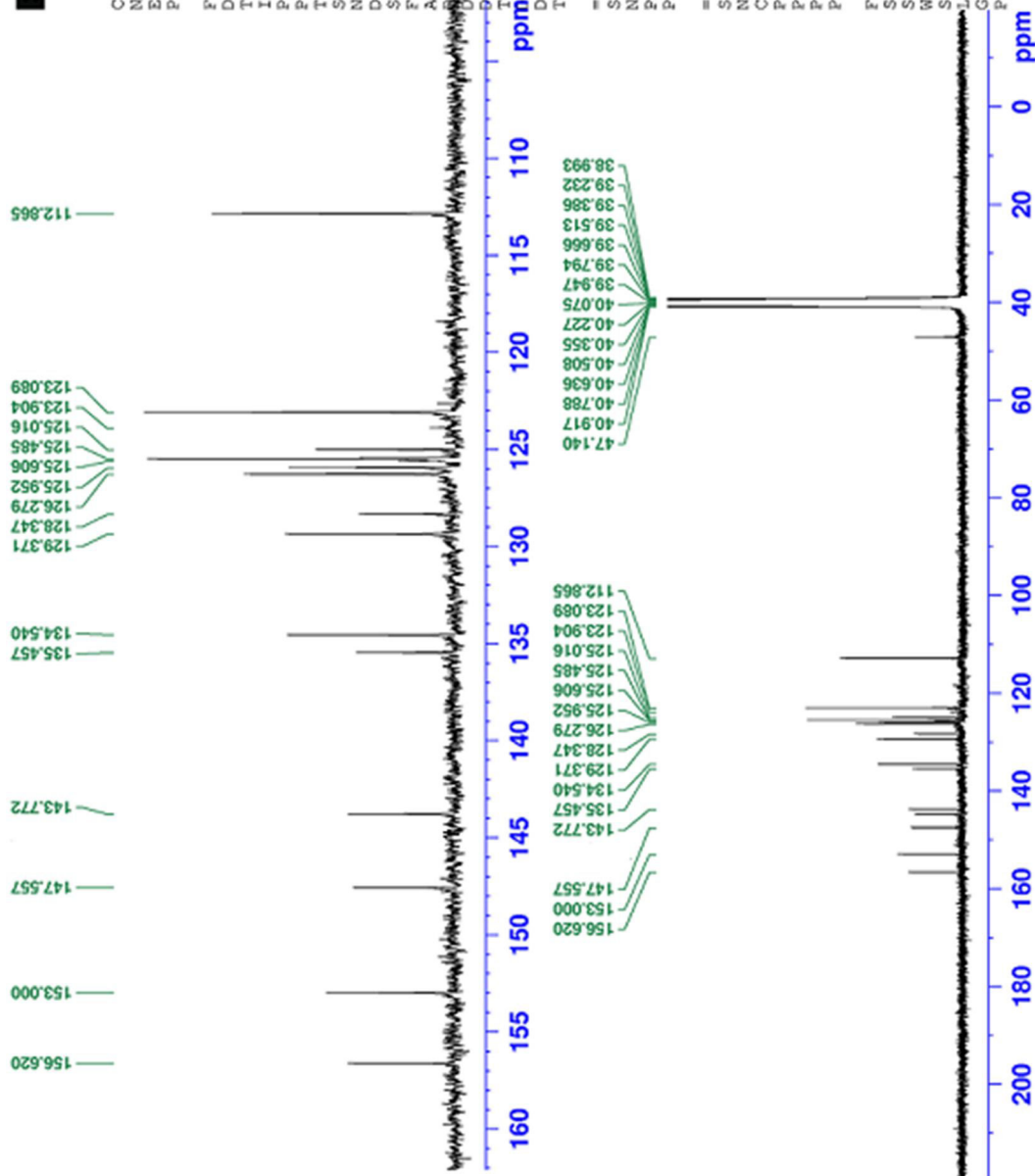
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20201125
Time 8.01
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 10240
DS 4
SMH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DE 27.600 usec
TE 300.6 K
2.00000000 sec
0.03000000 sec

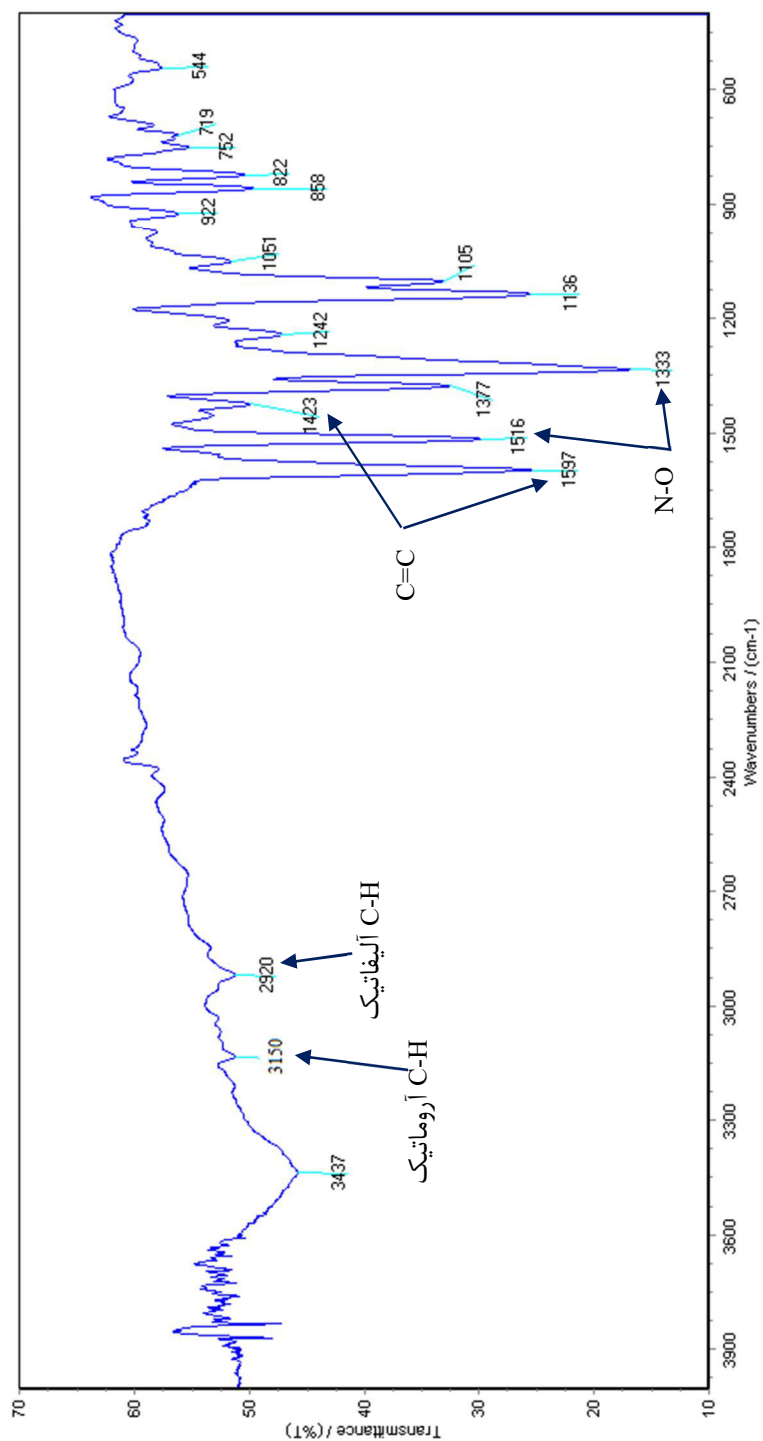
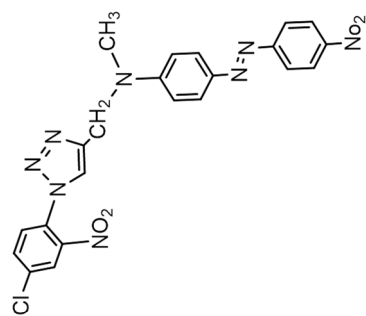
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14399999 W

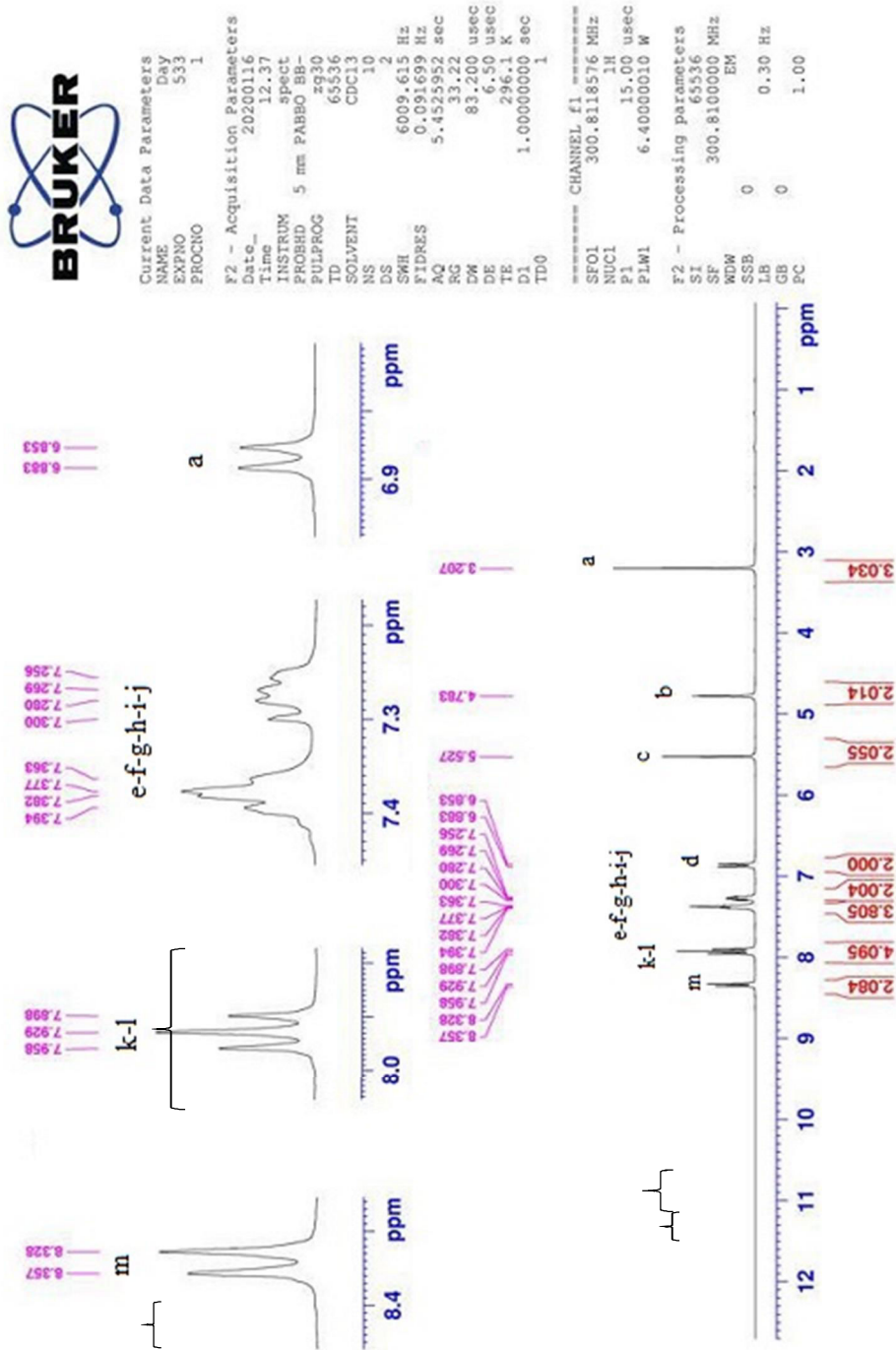
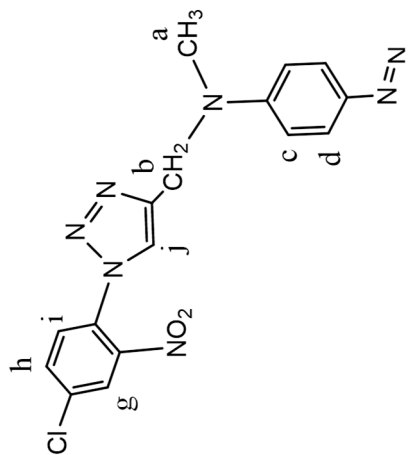
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



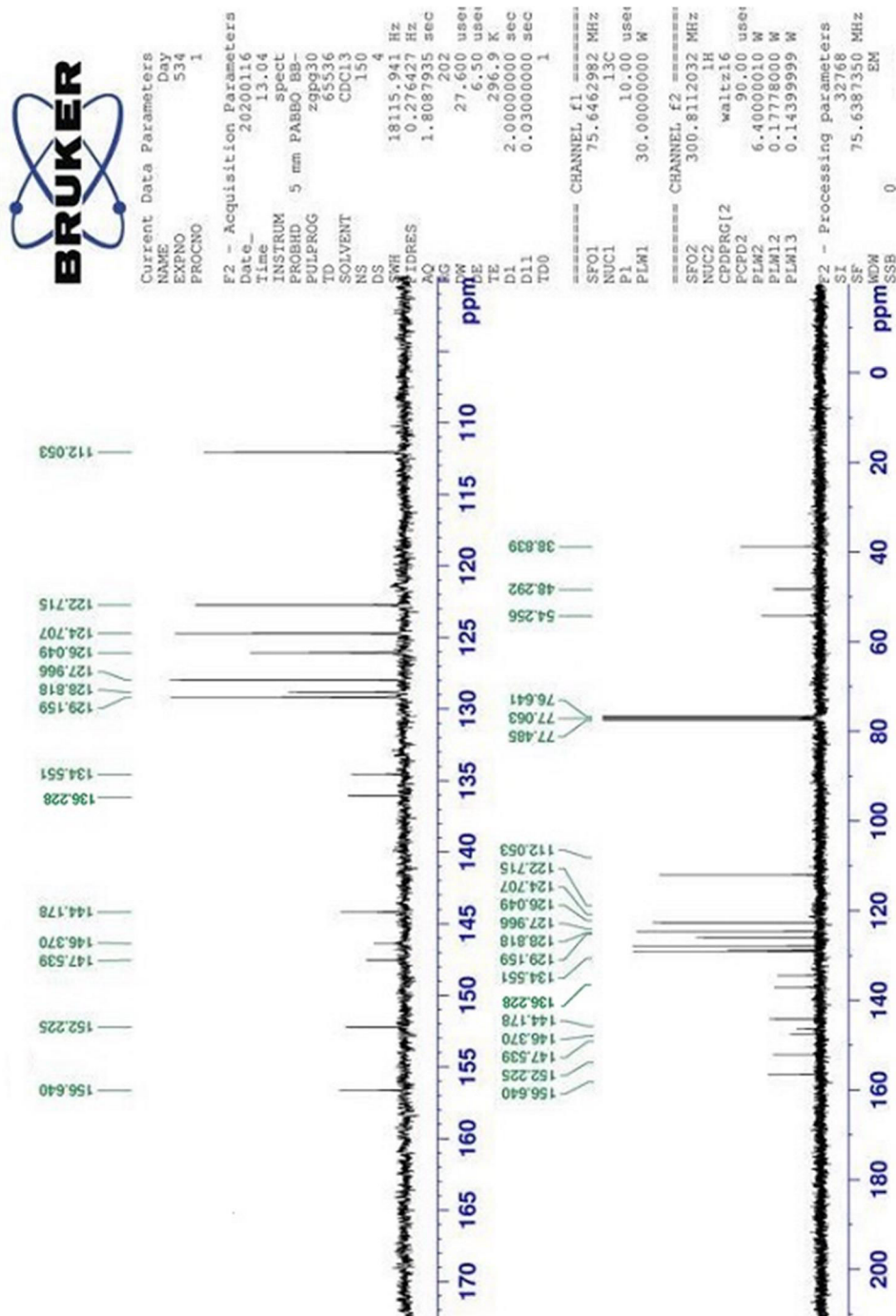
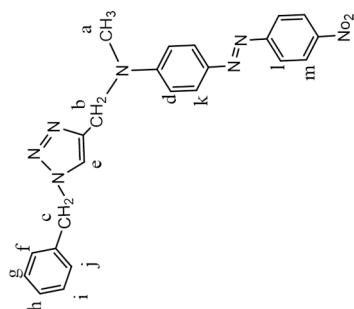
طیف شماره ۱۹: طیف ^{13}C -NMR مشتق ۴-کلرو-۲-نیتروفنیل آزید



طیف شماره ۲۰: طیف FT-IR مشتق بنزیل آزید



طیف شماره ۲۱: طیف ¹H-NMR مشتق بنزیل آزید



طیف شماره ۲۲: طیف ^{13}C -NMR مشتق بنزیل آزید

Abstract

Triazoles are important class of compounds in drug discovery and material science. In this work new derivatives of 1,2,3-triazoles linked to dye were prepared by click reaction. azo dye of *N*-methyl-*N*-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl]benzene amine was synthesized by the reaction of diazotized aromatic amine (*para* nitroaniline) and then reacted with reaction product of *N*-methylaniline and propargyl tosylate. 2-nitrophenyl azide, benzyl azide, 4-chloro-3-nitrophenyl azide, 3-nitrophenyl azide, 4-nitrophenyl azide, 4-chloro-2-nitrophenyl azide, 2-chloro-4-nitrophenyl azide, was reacted with *N*-methyl-*N*-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl]propargyl amine which was prepared *insitu* by the reaction of *N*-methylaniline with propargyl tosylate, then CuAAC reaction to synthesize new 1,2,3-triazoles products linked to the dye. All synthesized compounds were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis.

Keyword: Click reaction, 1,2,3-triazole, *N*-methylaniline, dye.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

Synthesis of new compounds having 1,2,3-triazole ring using *N*-methyl-(4-(4-nitrophenylazo)phenyl)propargyl amin dye.

By:

Hanieh gharehsofloo

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. M. Bakherad

February 2020