

سنتز سه جزئی ۱،۲،۳-تری آزولها با استفاده از واکنش کلیک در حضور کمپلکس

مس-تری آزول تثبیت شده بر روی پی‌وی‌سی (PVC)

علی کیوانلو^{۱*}، مصطفی قلی زاده^۲، الناز رضایی^۱

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۱

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۱۳

چکیده

در این تحقیق، کمپلکس جدید مس (I) یدید-تری آزول تثبیت شده بر روی پی‌وی‌سی (PVC-Triazole-CuI) به وسیله واکنش PVC، سدیم آزید، پروپارژیل الکل و مس (I) یدید در آب تهیه شد. ساختار این کاتالیزگر به وسیله طیف نگاری فرسرخ، آنالیز عنصری، ICP و میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید گردید. در ادامه از این کمپلکس پلیمری به عنوان کاتالیزگری کارآمد در سنتز ۱،۲،۳-تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ به وسیله واکنش کلیک استفاده شد. از مزیت‌های این روش سنتزی، زمان کوتاه واکنش، بهره‌ی بالا و قابلیت بازیابی کاتالیزگر و همچنین استفاده از آب به عنوان یک حلال سبز است.

کلمات کلیدی: واکنش کلیک، پی‌وی‌سی، سدیم آزید، الکین انتهایی، ۱،۲،۳-تری آزول.

۱- مقدمه

مفهوم شیمی کلیک به انواع واکنش‌هایی اطلاق می‌شود که سریع، آسان، با دامنه‌ی وسیع، مواد اولیه‌ی قابل دسترس و بهره‌ی بالا هستند. این واکنش‌ها گزینش پذیر هستند، فاقد محصول جانبی بوده و محصول واکنش بدون نیاز به روش‌های کروماتوگرافی خالص سازی می‌شوند [۱]. یکی از واکنش‌های کلیک، واکنش سیکلوافزایشی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس می‌باشد، که به طور گزینشی منحصراً محصول ۱،۲،۳-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ را ایجاد می‌کند [۲،۳]. ۱،۲،۳-تری آزول‌ها دسته‌ی مهمی از ترکیبات آلی هتروسیکل هستند که کاربردهای زیادی در زمینه‌های متنوع پژوهشی مانند شیمی آلی سنتزی [۴]، شیمی مواد [۵] و شیمی دارویی [۶] دارند. این ترکیبات دارای خواص زیستی متعددی شامل آنتی باکتری، ضد التهاب، ضد سرطان، ضد حساسیت و ضد ویروس HIV می‌باشند [۷].

در میان کمپلکس‌های فلزهای واسطه، کمپلکس‌های مس به عنوان کاتالیزگری موثر در انواع واکنش‌های شیمیایی به دلیل قیمت پایین و گزینش پذیری بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند و همچنین کاربردهای وسیعی در صنعت دارند [۸]. نمک‌های مس (I) به طور گسترده ای در واکنش‌های سیکلوفازیشی آزید-آلکین به عنوان کاتالیزگر استفاده شده است که به طور انتخابی منجر به تشکیل ۳،۲،۱-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ می‌گردد [۹]. نمک‌های مس (I) مانند CuBr, CuCl, CuI, Cu(OTf) به طور مستقیم در واکنش‌های سیکلوفازیشی مورد استفاده قرار می‌گیرند. معمولاً به دلیل ناپایداری گونه‌های مس (I) این گونه‌های فعال به صورت درجا از کاهش نمک‌های مس (II) مانند CuCl₂, CuSO₄, Cu(OAc)₂ به وسیله‌ی سدیم اسکوربات تولید شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰]. مواردی گزارش شده است که نمک‌های مس (I) در حضور لیگاند برای واکنش‌های کلیک استفاده شده است. لیگاند باعث پایداری گونه‌های مس (I) می‌گردد و از اکسایش آن در هوای آزاد جلوگیری می‌کند [۱۱].

کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل مزیت‌هایی مانند استفاده آسان، مساحت سطح بالا، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد، قیمت پایین و جلوگیری از آلودگی محیط زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این کاتالیزگرها به طور موثری در سنتز ترکیبات هتروسیکل مانند پیروول‌های چهاراستخلافی [۱۲]، تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها [۱۳] و مشتقات اسپرو[ا]بندولین-۳، ۴-پیرانو[۲،۳-c]پیرازول [۱۴] بکار گرفته شده است. همچنین از کاتالیزگرهای ناهمگن بر پایه‌ی مس، به طور وسیعی در سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها به وسیله‌ی واکنش کلیک استفاده شده است. مواردی از واکنش‌های کلیک با گونه‌های مس تثبیت شده بر روی بستریهایی مانند زئولیت [۱۵]، پلیمرها [۱۶]، سیلیکا [۱۷]، زغال فعال [۱۸]، آلومینا [۱۹] و تیتانیوم دی‌اکسید [۲۰] گزارش شده است. با توجه به کاربرد گسترده‌ی ۳،۲،۱-تری آزول‌ها در صنایع دارویی و صنایع شیمیایی، ارایه‌ی روش‌های جدید سنتزی با استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن جایگاه ویژه‌ای را در سنتز ترکیبات آلی به دست آورده است. بنابراین انجام واکنش‌های شیمیایی با فرآیندهای کاتالیزگری سبز، از نظر زیست محیطی اهمیت فراوانی دارند. در این تحقیق کمپلکس ۳،۲،۱-تری آزول-مس (I) تثبیت شده بر روی PVC در دو مرحله ساخته شد. PVC به وسیله‌ی سدیم آزید عامل‌دار گردید، سپس PVC عامل‌دار شده با پروپارژیل الکل و مس (I) یدید واکنش داده شد. در ادامه کاتالیزگر تهیه شده در سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی و واکنشگرهای لازم این پژوهش از شرکت‌های سیگما، آلدیچ و مرک خریداری شد و بدون هیچگونه فرآیند آماده سازی به کار گرفته شدند. طیف نگاری زیر قرمز (FT-IR) نمونه‌ها با دستگاه Rayleigh WQF-510A به دست آمد.

ریخت‌شناسی کاتالیزگر تهیه شده به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA-II TESCAN بررسی گردید. آنالیز عنصری نمونه‌ها با دستگاه Perkin Elmer 2400 و آنالیز مس با دستگاه نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) شرکت Varian انجام شد.

۲-۲- تهیه‌ی کاتالیزگر مس (I)-تری‌آزول تثبیت شده بر روی پی‌وی‌سی (PVC-Triazole-CuI)

۲-۲-۱- واکنش سدیم آزید با PVC و تهیه‌ی PVC-N₃

به محلولی از سدیم آزید (۳/۵۷ mmol) در ۵ میلی‌لیتر آب در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ گرم PVC اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت بازروانی گردید. پس از سرد شدن بالن، مخلوط واکنش صاف شد و ماده‌ی جامد روی صافی برای خارج کردن سدیم آزید اضافی از محصول (PVC-N₃)، سه بار به طور کامل با آب شستشو داده شد و سپس خشک گردید. آنالیز CHN، مقدار نیتروژن را ۱۵/۰۱ درصد نشان می‌دهد.

۲-۲-۲- واکنش PVC-N₃ با پروپارژیل الکل و مس (I) یدید و تهیه‌ی PVC-Triazole-CuI

مخلوطی از PVC-N₃ (۰/۳ g)، پروپارژیل الکل (۲ mmol) و مس (I) یدید (۰/۲ mmol) در حلال اتانول (۵ mL) به مدت ۶ ساعت در جو آرگون و در دمای محیط هم‌زده شد. سپس به آن مقدار ۲ میلی‌مول دیگر مس (I) یدید اضافه شده و در دمای ۸۰ °C به مدت ۴ ساعت بازروانی گردید. مخلوط واکنش صاف شد و به منظور خارج کردن مس (I) یدید اضافی با حلال‌های داغ اتانول، استونیتریل و کلروفرم هر کدام به مقدار ۵ میلی‌لیتر، شستشو داده شده و رسوب به دست آمده خشک گردید. آنالیز ICP مقدار مس را ۲/۲ درصد نشان می‌دهد.

۲-۲-۳- تهیه‌ی مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴

مخلوطی از مشتقات آلکیل‌هالید (۱/۲ mmol)، آلکین انتهایی (۱ mmol)، سدیم آزید (۱/۲ mmol) و کاتالیزگر (۰/۱۰ g) در حلال آب (۳ mL) به مدت معین در دمای ۵۰ °C هم‌زده شد. مخلوط واکنش صاف گردید و رسوب به دست آمده در هوای آزاد خشک شد. برای جدا کردن محصول از کاتالیزگر، رسوب به وسیله‌ی ۶ میلی‌لیتر کلروفرم دو بار استخراج گردید. پس از حذف حلال از محلول زیر صافی، محصول به دست آمده در حلال اتانول/آب متبلور شد. دمای ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی تعدادی از ترکیبات سنتز شده به صورت زیر می‌باشد:

۱-بنزیل-۴-فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول (۴a)

دمای ذوب: ۱۲۸-۱۲۹ °C بهره‌ی واکنش: ۹۵٪ زمان: ۳ ساعت

¹H-NMR, δ (DMSO-*d*₆), ۸/۶ (s, ۱H, CH triazole), ۷/۹-۷/۷ (d, ۲H, ArH), ۷/۳-۷/۶ (m, ۸H, ArH),

۵/۷ (s, ۲H, CH₂); IR, (KBr, cm⁻¹): ۳۱۱۰, ۳۰۰۰, ۱۶۰۰, ۱۴۴۰

۲- (۱- (۲- کلروبنزیل) -۴- فنیل -۱H- ۳،۲،۱- تری آزول -۴- ایل) - پروپان -۲- ال (۴f)

دمای ذوب: ۹۷-۹۹ °C بهره واکنش: ۸۵٪ زمان: ۳/۵ ساعت

¹H-NMR, δ (DMSO-*d*₆), ۷/۹ (s, ۱H, CH triazole), ۷/۳-۷/۵ (m, ۴H, ArH), ۵/۷ (s, ۲H, CH₂), ۱/۴ (s, ۶H, ۲CH₃); IR, (KBr, cm⁻¹): ۳۲۹۰ (OH), ۳۱۱۰, ۱۵۸۰, ۲۹۹۷, ۱۴۴۰

۱- (۲- کلروبنزیل) -۴- فنیل -۱H- ۳،۲،۱- تری آزول (۴g)

دمای ذوب: ۸۲-۸۴ °C بهره واکنش: ۸۶٪ زمان: ۳ ساعت

¹H-NMR, δ (DMSO-*d*₆), ۸/۶ (s, ۱H, CH triazole), ۷/۹-۷/۷ (d, ۲H, ArH), ۷/۵-۷/۳ (m, ۷H, ArH), ۵/۷ (s, ۲H, CH₂); IR, (KBr, cm⁻¹): ۱۴۲۰, ۳۱۱۰, ۲۹۹۰, ۱۵۸۰

۱- (۴- متیل بنزیل) -۴- فنیل -۱H- ۳،۲،۱- تری آزول (۴i)

دمای ذوب: ۱۰۶-۱۰۹ °C بهره واکنش: ۸۵٪ زمان: ۳ ساعت

¹H-NMR, δ (DMSO-*d*₆), ۸/۶ (s, ۱H, CH triazole), ۷/۹-۷/۸ (d, ۲H, ArH), ۷/۴-۷/۳ (m, ۷H, ArH), ۵/۶ (s, ۲H, CH₂), ۲/۳ (s, ۳H, CH₃); IR, (KBr, cm⁻¹): ۲۹۲۰, ۱۶۰۰, ۱۴۲۰, ۳۱۰۱

۲- (۱- (۴- متیل بنزیل) -۱H- ۳،۲،۱- تری آزول -۴- ایل) - پروپان -۲- ال (۴k)

دمای ذوب: ۹۹-۱۰۱ °C بهره واکنش: ۸۴٪ زمان: ۳/۵ ساعت

¹H-NMR, δ (DMSO-*d*₆), ۷/۹ (s, ۱H, CH triazole), ۷/۱-۷/۳ (m, ۴H, ArH), ۵/۵ (s, ۲H, CH₂), ۲/۳ (s, ۳H, CH₃), ۱/۴ (s, ۶H, ArH); IR, (KBr, cm⁻¹): ۳۳۱۰ (OH), ۳۱۰۱, ۲۹۷۰, ۱۵۸۰, ۱۴۴۰

۱- (۴- نیترو بنزیل) -۴- فنیل -۱H- ۳،۲،۱- تری آزول (۴q)

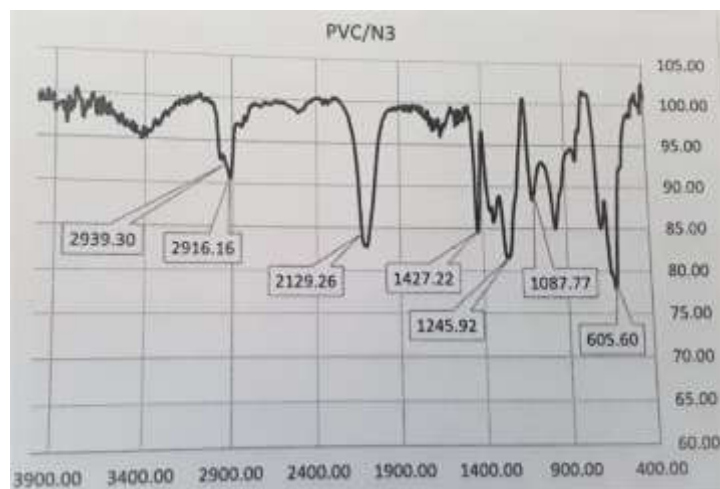
دمای ذوب: ۱۵۱-۱۵۳ °C بهره واکنش: ۸۹٪ زمان: ۲ ساعت

¹H-NMR, δ (DMSO-*d*₆), ۸/۷ (s, ۱H, CH triazole), ۸/۴-۸/۲ (d, ۲H, ArH), ۷/۹-۷/۲ (m, ۷H, ArH), ۵/۹ (s, ۲H, CH₂); IR, (KBr, cm⁻¹): ۳۱۱۰, ۲۹۹۰, ۱۶۰۰, ۱۵۲۰ (NO₂), ۱۳۴۰, ۱۴۲۰ (NO₂).

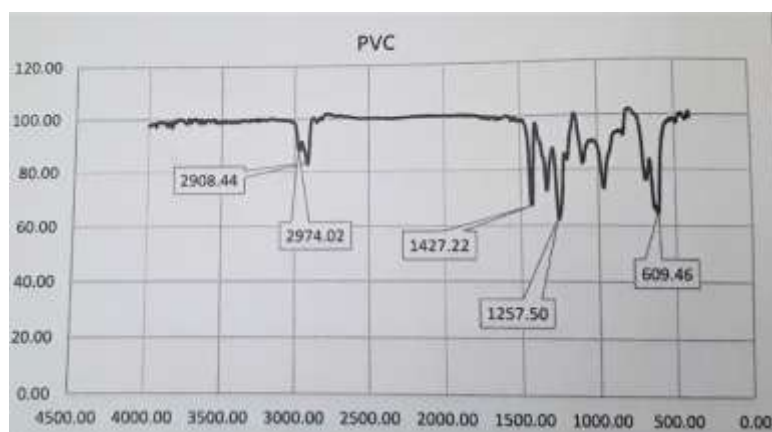
۳- بحث و بررسی نتایج

۳،۲،۱-تری آزولها به علت سنتز آسان توسط شیمی کلیک و ویژگیهای جذاب مانند فعالیت‌های بیولوژیکی متعدد، نقش مهمی را نه تنها در شیمی آلی بلکه در شیمی دارویی نیز ایفا می‌کنند. اگر چه روش‌های متعددی برای سنتز ۳،۲،۱-تری آزولها گزارش شده است، ولی آرایه‌ی روش‌های نوین و استفاده از کاتالیزگرهای جدید برای سنتز این ترکیبات مفید به نظر می‌رسد. (بررسی متون علمی برای سنتز ۳،۲،۱-تری آزولها نشان می‌دهد تا کنون از کاتالیزگر کمپلکس مس(I)-تری آزول تثبیت شده روی

و جذب‌های کششی C-H را در 2908 و 2939 cm^{-1} مشاهده می‌شود (شکل ۲). همچنین آنالیز CHN، مقدار نیتروژن را $15/01$ درصد نشان می‌دهد. بنابراین قرار گرفتن گروه آزید روی PVC تأیید می‌گردد.



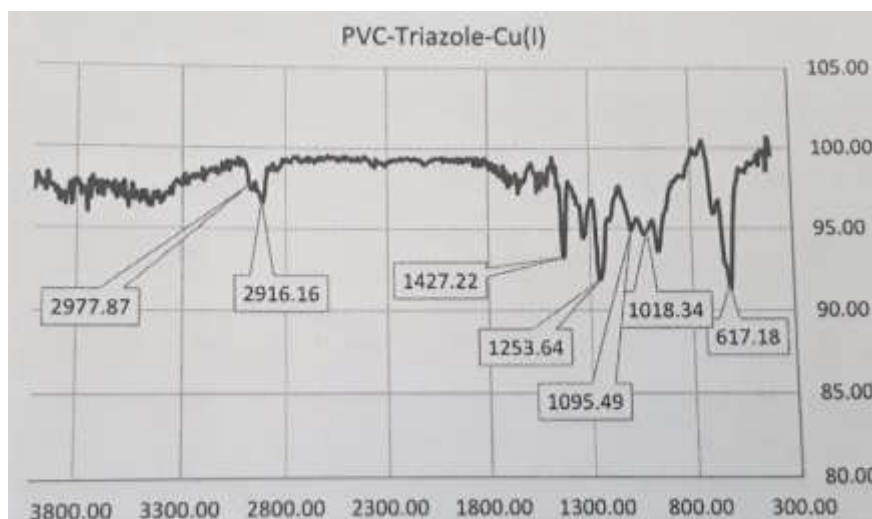
شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به PVC عامل‌دار شده با سدیم آزید (PVC-N₃)



شکل ۲- طیف FT-IR بستر PVC

۳-۱-۲- بررسی ساختار کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI

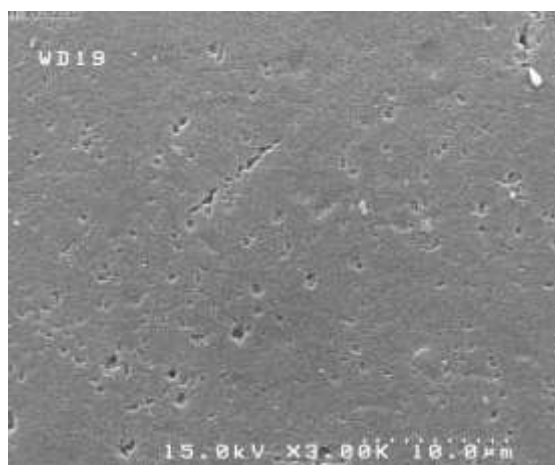
کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI که از واکنش PVC-N₃ با پروپارژیل الکل و مس(I) (I) دیدید در حلال اتانول به دست آمد، ساختار آن با استفاده از طیف FT-IR و آنالیزهای CHN، SEM و ICP مورد تأیید قرار گرفت. در طیف FT-IR این کاتالیزگر (PVC-Triazole-CuI) که در شکل ۳ نشان داده شده است، جذب N₃ در 2129 cm^{-1} مربوط به مرحله‌ی قبل (PVC-N₃) حذف شده است و جذب کششی C-O مربوط به گروه CH₂OH متصل به حلقه‌ی تری‌آزول در 1018 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب‌های کششی Cu-O و Cu-N در محدوده‌ی $500-600$ cm^{-1} قرار دارند که با نوارهای موجود در PVC در این ناحیه همپوشانی کرده و قابل مشاهده نیست (شکل ۳).



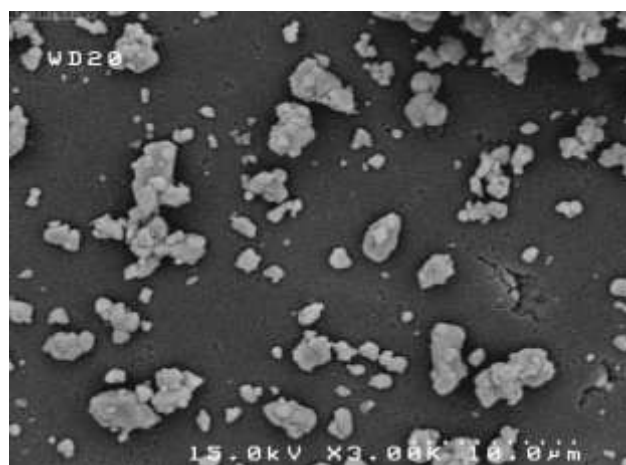
شکل ۳- طیف FT-IR کاتالیزگر مس(I) یدید-تری آزول تثبیت شده روی پی‌وی‌سی (PVC-Triazole-CuI)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به پی‌وی‌سی (PVC) و کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود PVC خالص (a) سطح صافی را نشان می‌دهد ولی در سطح کاتالیزگر (b) ناهمواری‌های مشخصی وجود دارد.

با استفاده از آنالیزهای CHN و ICP ساختار این کاتالیزگر جدید به طور کمی مورد تأیید قرار گرفت. آنالیز عنصری (CHN) حاصل از کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI، مقدار نیتروژن را ۱۵/۰۱ در صد نشان می‌دهد که معادل ۱/۰۷ مول نیتروژن در ۱۰۰ گرم از نمونه است. با توجه به اینکه لیگاند دارای سه اتم نیتروژن می‌باشد تعداد مول‌های لیگاند در ۱۰۰ گرم نمونه، ۰/۳۵۷ مول است. نتایج حاصل از آنالیز ICP، مقدار مس را ۲/۲ درصد نشان می‌دهد که معادل $۳/۴۹ \times ۱۰^{-۲}$ مول مس در ۱۰۰ گرم از نمونه می‌باشد.



(a)

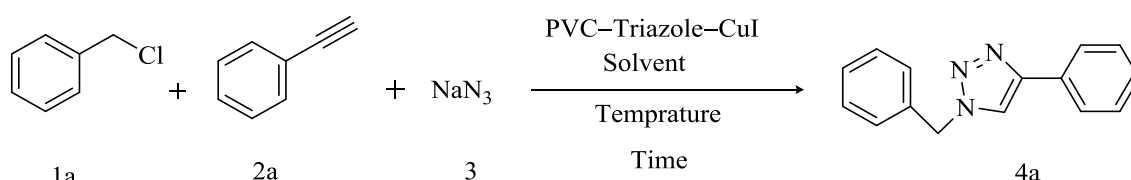


(b)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a): PVC و (b): PVC-Triazole-CuI

۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش

برای سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول، ابتدا شرایط واکنش بهینه شد و سپس مشتقات مورد نظر سنتز گردید. برای بهینه کردن شرایط واکنش، از واکنش بنزیل کلراید (1a) با فنیل استیلین (2a) و سدیم آزید (3) به عنوان واکنش مینا استفاده شد (طرح 3) و اثر حلال، مقدار کاتالیزگر، زمان و دما بر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت (جدول 1).



طرح 3: واکنش مینا برای بهینه سازی شرایط واکنش در سنتز ۳،۲،۱-تری آزولها با استفاده از کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI

با توجه به جدول (1)، واکنش در حلال‌های اتانول، اتانول/آب، t-بوتیل الکل، آب، دی متیل سولفوکسید، استونیتریل، استن و دی متیل فرمامید در دماهای متفاوت و مقادیر مختلف از کاتالیزگر انجام شد. بررسی شرایط واکنش نشان می دهد که واکنش در حلال های پروتیک بهتر انجام می گیرد. واکنش در حلال‌های اتانول و آب بیشترین بهره‌ی محصول را دارد. بررسی اثر دما نشان می دهد واکنش در دمای اتاق آهسته انجام می شود و زمان واکنش طولانی و بهره‌ی واکنش پایین است. بررسی اثر کاتالیزگر نشان می دهد، کاهش مقدار کاتالیزگر به مقدار 0/05 گرم بهره‌ی واکنش را کاهش داده و زمان واکنش را افزایش می دهد. بهترین شرایط برای سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول استفاده از آب به عنوان حلال و بکارگیری مقدار 0/10 گرم از کاتالیزگر در دمای 50 °C به مدت 3 ساعت می باشد (ردیف 8، جدول 1) که به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد.

جدول (1) اثر حلال، دما و مقدار کاتالیزگر بر روی واکنش بنزیل کلراید با فنیل استیلین و سدیم آزید

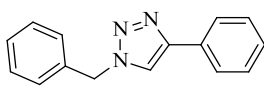
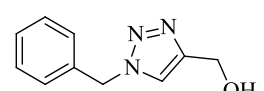
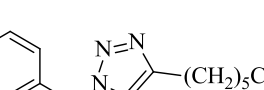
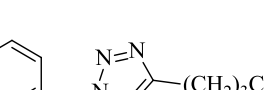
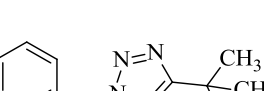
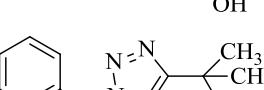
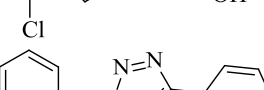
ردیف	حلال	مقدار کاتالیزگر (گرم)	دما (°C)	زمان (ساعت)	بهره‌ی واکنش (%)
1	اتانول	0/05	50	6	50
2	اتانول	0/10	50	3	80
3	اتانول	0/15	50	3	95
4	اتانول	0/15	r. t	10	75
5	اتانول/آب (1/1)	0/10	50	3	85
6	t-بوتیل الکل	0/10	50	5	75
7	آب	0/05	50	5	60
8	آب	0/10	50	3	95

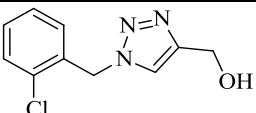
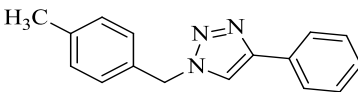
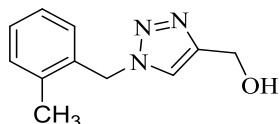
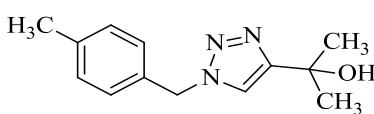
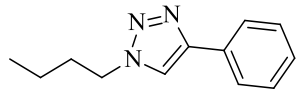
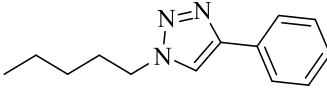
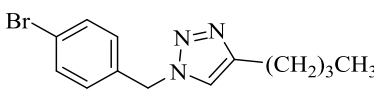
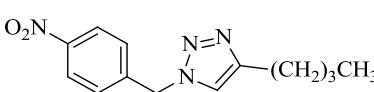
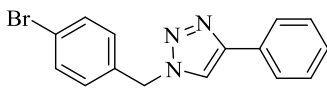
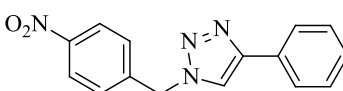
۹۵	۳	۵۰	۰/۱۵	آب	۹
۹۵	۳	۷۰	۰/۱۰	آب	۱۰
۹۰	۵	۴۰	۰/۱۰	آب	۱۱
۵۵	۱۰	r. t	۰/۱۰	آب	۱۲
۶۵	۵	۵۰	۰/۱۰	دی متیل سولفوکسید	۱۳
۵۲	۷	۵۰	۰/۱۰	استونیتریل	۱۴
۷۰	۵۴	۵۰	۰/۱۰	استن	۱۵
۷۲	۵	۵۰	۰/۱۰	دی متیل فرامید	۱۶

۳-۳- سنتز مشتقات ۲،۲،۱-تری آزولها با استفاده از کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI

با استفاده از شرایط بهینه مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ از واکنش سه جزئی الکین‌های انتهایی، هالیدهای آلی و سدیم آزید در حضور کاتالیزگر جدید سنتز گردید. نتایج در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول (۲) بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات سنتز شده ی ۱،۲،۳-تری آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴

ترکیب	ساختار	زمان (ساعت)	بهره‌ی واکنش (%)	نقطه‌ی ذوب (°C)	نقطه‌ی ذوب مرجع (°C)
۴a		۳	۹۵	۱۲۸-۱۲۹	۱۲۹ [۲۱]
۴b		۳	۹۲	۷۸-۷۹	۷۸ [۲۱]
۴c		۲/۵	۸۰	۶۷-۷۰	۷۰-۷۱ [۲۳]
۴d		۲/۵	۹۰	۵۹-۶۱	۶۰-۶۲ [۲۴]
۴e		۳	۹۳	۷۷-۷۸	۷۷ [۲۱]
۴f		۳/۵	۸۵	۹۷-۹۹	-
۴g		۳	۸۶	۸۹-۹۰	۹۰-۹۱ [۲۵]

۱۱۰-۱۱۲ [۲۵]	۱۱۰-۱۱۱	۸۵	۳		۴h
۱۱۰ [۲۱]	۱۰۹-۱۱۰	۸۵	۳		۴i
۱۱۶-۱۱۸ [۲۵]	۱۱۵-۱۱۶	۹۳	۳/۵		۴j
-	۹۹-۱۰۱	۸۴	۳/۵		۴k
۴۲-۴۴ [۲۲]	۴۶-۴۷	۸۵	۳		۴l
۷۰-۷۱ [۲۴]	۷۱-۷۲	۷۰	۳		۴m
۱۱۴-۱۱۵ [۲۲]	۱۱۵-۱۱۶	۹۵	۳		۴n
۶۰-۶۱ [۲۲]	۶۰-۶۱	۹۳	۲/۵		۴o
۱۴۸-۱۵۰ [۲۲]	۱۴۷-۱۴۸	۸۵	۲/۵		۴p
۱۵۶-۱۵۷ [۲۱]	۱۵۵-۱۵۶	۸۹	۲		۴q

برر سی جدول (۲) نشان می‌دهد، آلکین‌های آلیفاتیک، آروماتیک و پروپارژیل الکل‌ها به خوبی واکنش می‌دهند و محصول با بهره‌ی بالا تولید می‌کنند. همچنین بنزیل کلریدها با گروه الکترون دهنده مانند متیل و هالوژن مانند کلر و گروه الکترون کشنده مانند نیترو، نیز به خوبی واکنش داده و محصول با بهره‌ی بالا تولید می‌شود.

۴-۳- باز یافت کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI

یکی از مزیت‌های این کاتالیزگر قابل باز یافت بودن آن می‌باشد، به همین علت در پایان واکنش، کاتالیزگر از محصول ۱-بنزیل-۴-فنیل-۱H-۲،۱-تری آزول به وسیله‌ی شستشو با کلروفرم جدا شد و بعد از خشک شدن دوباره مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول (۳) نشان داده شده است.

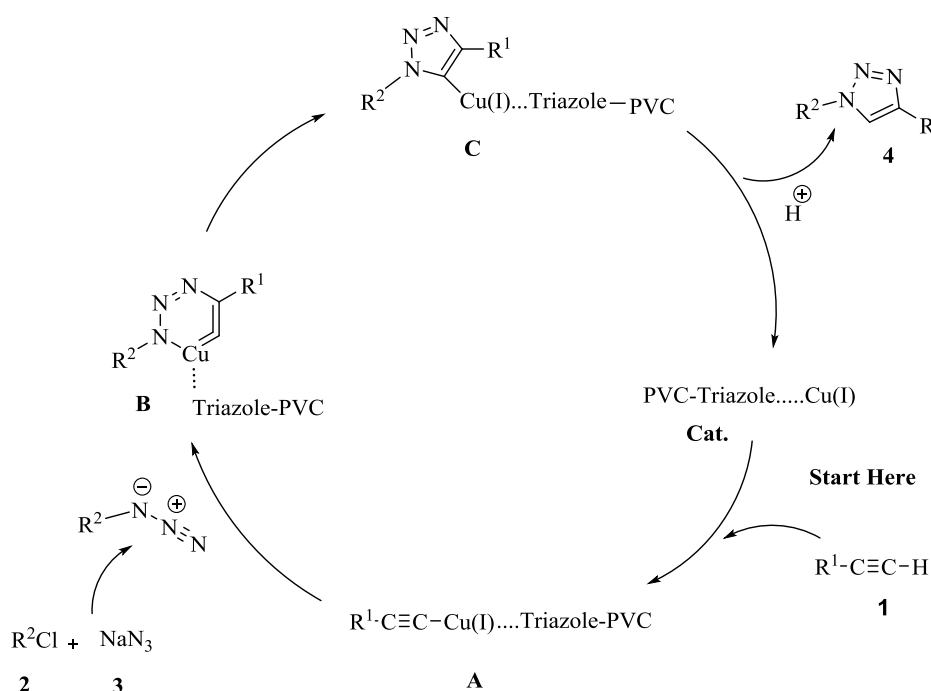
جدول (۳): بهره‌ی واکنش و زمان انجام واکنش تا سه بار بازیافت کاتالیزگر مس(I) یدید-تری‌آزول تثبیت شده روی PVC

تعداد دفعات بازیافت	بهره‌ی واکنش (%)	زمان انجام واکنش (ساعت)
۱	۹۰	۳
۲	۸۵	۵
۳	۷۰	۵

همانطور که مشاهده می‌شود در اولین بازیافت بهره‌ی واکنش کاهش چندانی نمی‌یابد ولی در سومین بازیافت بهره‌ی واکنش به مقدار ۷۰٪ کاهش یافته است.

۳-۵- مکانیسم واکنش

مکانیسم پیشنهادی این واکنش تک‌ظرفی، یک مکانیسم چند مرحله‌ای است که در آن مس(I) یدید تثبیت شده روی PVC-Triazole نقش اساسی را در مرحله‌ی تشکیل پیوند کربن-نیتروژن دارد (طرح ۴). در ابتدا آلکین انتهایی (۱) در حضور مس(I) یدید-تری‌آزول تثبیت شده روی PVC به استیلید مس A که یک ترکیب فعال است تبدیل می‌شود. سپس این واسطه فعال با آلکیل آزید که خود از واکنش سدیم آزید و هالید آلی به وجود می‌آید واکنش می‌دهد و در نتیجه‌ی یک واکنش حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی، از طریق واسطه‌های B و C منجر به تشکیل محصول می‌گردد.



طرح ۴: مکانیسم واکنش سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزگر PVC-Triazole-CuI

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزولها از واکنش آلکیل هالیدها با آلکینهای انتهایی در حضور سدیم آزید با استفاده از کاتالیزگر جدید مس(I) دیدید-تری آزول تثبیت شده روی PVC سنتز گردید. از ویژگیهای این روش می توان به قابل بازیافت بودن کاتالیزگر، انجام واکنش در شرایط ملایم، تک ظرفی بودن واکنش که نیازی به جدا سازی واسطهها نیست، جداسازی آسان کاتالیزگر، انجام واکنش در حلال آب به عنوان یک حلال سبز و بهره ی بالای واکنش اشاره کرد. نتایج این تحقیق نشان می دهد در روش ارائه شده، کاتالیزگر جدید سنتز شده کاتالیزگری موثر و کارآمد در سنتز ۳،۲،۱-تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت های ۱ و ۴ به وسیله ی واکنش کلیک می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می نمایند.

۵-مراجع

- [1] H.C. Kolb, M. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 11.
- [2] M. Meldal, C.W. Tornøe, *Chem. Rev.* **108** (2008) 8
- [3] C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 9.
- [4] S. Wacharasindhu, S. Bardhan, Z.-K. Wan, K. Tabei, T.S. Mansour, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 12.
- [5] H. Nandivada, X. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.* **19** (2007) 17.
- [6] M.J. Genin, D.A. Allwine, D.J. Anderson, M.R. Barbachyn, D.E. Emmert, S.A. Garmon, D.R. Graber, K.C. Grega, J.B. Hester, D.K. Hutchinson, *J. Med. Chem.* **43** (2000) 5.
- [7] D. Dheer, V. Singh, R. Shankar, *Bioorg. Chem.* **30** (2017) 71.
- [8] A.E. Wendlandt, A.M. Suess, S.S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 47.
- [9] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless, V.V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1.
- [10] M. Meldal, C.W. Tornøe, *Chem. Rev.* **108** (2008) 8.
- [11] A. Keivanloo, M. Bakherad, M. Lotfi, *Tetrahedron*, **73** (2017) 5872.
- [12] F. Mahnaz, K. Bahador, D. Mahdiyeh, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 111, in Persian.
- [13] M. Behrooz, A. sedigheh, B. Mehdi, R. Hossein Asghar, V. Hojat, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 209, in Persian.
- [14] H. Sayedeh Fatemeh, M. Maryam, Gh. Mahdie, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 311, in Persian.
- [15] S. Chassaing, A. Sani Souna Sido, A. Alix, M. Kumarraja, P. Pale, J. Sommer, *Chem. A Eur. J.* **14** (2008) 22.

- [16] C. Girard, E. Önen, M. Aufort, S. Beauvière, E. Samson, J. Herscovici, *Org. Lett.* **8** (2006)8.
- [17] T. Miao, L. Wang, *Synthesis* **363** (2008).
- [18] B.H. Lipshutz, B.R. Taft, *Angew. Chem.* **118** (2006) 48.
- [19] M.L. Kantam, V.S. Jaya, B. Sreedhar, M.M. Rao, B. Choudary, *J. Mol. Catal. A Chem.* **256** (2006) 1.
- [20] K. Yamaguchi, T. Oishi, T. Katayama, N. Mizuno, *Chem. A Eur. J.* **15** (2009) 40.
- [21] H. Sharghi, R. Khalifeh, M.M. Doroodmand, *Adv. Synth. Catal.* **351**(2009) 207
- [22] M. Nasr-Esfehani, Ir. Mohammadpoor, A. Khosropour, M. Moghadam, *J. Org. Chem.* **79** (2014) 1437.
- [23] F. Alonso, Y. Moglie, R. G. Rad, M. Yus, M. *Tetrahedron Lett.* **50** (2009) 2358.
- [24] D. Wong, N. Li, M. Z. Zhao, W. Shi, C. Chen, *Green Chem.* **12** (2010) 2120.
- [25] Z-X. Wang, Z-G. Zhao, *J. Heterocyclic Chem.* **44** (2007) 89.

