



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش آلی

**روش‌های جدید برای سنتز پیرازول‌ها، پیرازولین‌ها و ناجور حلقه‌های جوش خورده
حاوی حلقه پیرازول در حضور برخی از کاتالیست‌های لوئیس و برونستد اسید،
مایعات یونی و نانو کاتالیست‌ها**

استادان راهنما:

دکتر ایرج محمدپوربلترک

دکتر احمدرضا خسروپور

استادان مشاور:

دکتر مجید مقدم

دکتر شهرام تنگستانی‌نژاد

پژوهشگر:

شیرین صفائی

مهرماه ۱۳۹۱



University of Isfahan

Faculty of Science
Department of Chemistry

PhD Thesis

New methods for the synthesis of pyrazoles, pyrazolines and fused heterocycles containing pyrazole ring in the presence of some Lewis and Brønsted acid catalysts, ionic liquids and nano catalysts

Supervisors:

**Dr. Iraj Mohammadpoor-Baltork
Dr. Ahmad Reza Khosropour**

Advisors:

**Dr. Majid Moghadam
Dr. Shahram Tangestaninejad**

By:

Shirin Safaei

October 2012



University of Isfahan
Faculty of Science
Department of Chemistry

PhD Thesis in Organic Chemistry

New methods for the synthesis of pyrazoles, pyrazolines and fused heterocycles containing pyrazole ring in the presence of Lewis and Brønsted acid catalysts, ionic liquids and nano catalysts

By:

Shirin Safaei

Evaluated and Approved by the Thesis Committee as: *Excellent*

- 1- I. Mohammadpoor-Baltork, Professor of Organic Chemistry *I. Mohammadpoor*
- 2- A. R. Khosropour, Associated Professor of Organic Chemistry *A.R. Khosropour*
- 3- M. Moghadam, Professor of Inorganic Chemistry *M. Moghadam*
- 4- S. Tangestaninejad, Professor of Inorganic Chemistry *S. Tangestani*
- 5- H. Loghmani-Khoozani, Professor of Organic Chemistry *H. Loghmani*
- 6- A. Rahmati, Assistant Professor of Organic Chemistry *A. Rahmati*
- 7- M. A. Zolfigol, Professor of Organic Chemistry *M.A. Zolfigol*

Head of Department

B. Vaddadi



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش آلی
خانم شیرین صفائی
تحت عنوان

**روش‌های جدید برای سنتز پیرازول‌ها، پیرازولین‌ها و ناجور حلقه‌های جوش خورده
حاوی حلقه پیرازول در حضور برخی از کاتالیست‌های لوئیس و برونستد اسید، مایعات
یونی و نانو کاتالیست‌ها**

در تاریخ ۱۳۹۱/۷/۱۲ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی..... به تصویب نهایی رسید.

امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر ایرج محمدپوربلترک	۱- استادان راهنمای پایان نامه
امضا	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	دکتر احمدرضا خسروپور	
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر مجید مقدم	۲- استادان مشاور پایان نامه
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر شهرام تنگستانی‌نژاد	
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر حسین لقمانی‌خوزانی	۳- استادان داور داخل گروه
امضا	با مرتبه‌ی علمی استادیار	دکتر عباس رحمتی	
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر محمدعلی زلفی‌گل	۴- استاد داور خارج از گروه
امضای مدیر گروه			

چکیده

در این پایان نامه چندین روش جدید برای سنتز ناجورحلقه‌های پیرازولی نظیر، پیرازول‌ها، بیس پیرازول‌های متقارن و نامتقارن، پیرازول‌های متصل به حلقه سیکلوهگزانون (ایندازول‌ها) نظیر فنیل‌ایمینوایندازول‌ها و ایندازولو فتال‌آزین‌ها، ناجورحلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول نظیر پیرازولوپیریمیدین‌ها، پیرانوپیرازولوپیریدین‌ها، پیرازولوپیریدین‌ها و همچنین پیرازولین‌ها در حضور کاتالیست‌های لویس و برونستد اسید، مایعات یونی و همچنین کاتالیست‌های اسیدی قرار گرفته بر روی بسترهای نانو بررسی شده است. از اهداف این پایان نامه تهیه این ناجورحلقه‌ها با بازده و خلوص بالا در مدت زمان کوتاه و تحت شرایط ملایم با استفاده از کاتالیست‌های جدید، انتخابگر، سبز و قابل بازیابی می‌باشد.

بر این اساس، ابتدا مایع یونی برونستد اسید چهار عاملی از مواد اولیه در دسترس و تجاری تهیه شد. سپس فعالیت کاتالیستی آن در واکنش تراکمی ۳،۱-دی‌کتون‌ها با هیدرازین‌ها و یا هیدرازیدها در محیط آبی، مورد بررسی قرار گرفت. پیرازول‌های مربوطه در حضور مقدار کاتالیستی از مایع یونی در محیط آبی در مدت زمان چند دقیقه با بازده عالی بدست آمدند. واکنش ۳،۱-دی‌کتون‌های نامتقارن نیز بررسی شد. محصولات مربوطه با مکان‌گزینی بسیار بالا تهیه شدند. کاتالیست مایع یونی سنتز شده علاوه بر انجام واکنش در شرایط ملایم، قابلیت بازیابی و ارزان قیمت بودن، فعالیت کاتالیستی بسیار خوبی در مقیاس بالا نیز از خود نشان داد.

در واکنش دیگری، تراکم سه جزئی آلدهید، آریل هیدرازین و اتیل استواسات در حضور کاتالیست تجاری، ارزان قیمت و سبز تری‌فلات‌روی ($Zn(OTf)_2$) در غیاب حلال به منظور تهیه پیرازول‌های استخلاف‌دار مورد بررسی قرار گرفت. در این روش پیرازول‌ها با بازده عالی در زمان کوتاه تهیه شدند. علاوه بر این، بیس پیرازول‌های متقارن و نامتقارن از طریق واکنش دی-آلدهید با هیدرازین‌ها و اتیل استواسات با بازده بسیار خوب بدست آمدند.

در ادامه، واکنش حلقه‌زائی-اکسایشی هیدرازون‌ها به آلکن با کمبود الکترون، نظیر دی‌متیل‌استیلن‌دی‌کربوکسیلات در حضور مایع یونی تترابوتیل فسفونیوم‌تری‌برموکوپرات ($[n-Bu_4P][CuBr_3]$) برای سنتز مشتقات استری پیرازول‌ها بررسی شد. در حضور کاتالیست $[n-Bu_4P][CuBr_3]$ محصولات با شیمی‌گزینی و بازده بالا تهیه شدند. سیستم کاتالیستی جدید معرفی شده قادر به انجام واکنش‌ها در زمان کوتاه، بازده و شیمی‌گزینی بالا و شرایط ملایم بوده و در مقایسه با اکسیدان‌های سمی، واکنش حلقه‌زائی-اکسایشی را در شرایط سبز و سازگار با محیط زیست کاتالیز کرده است.

مشتقات جدیدی از پیرازول‌های استخلاف‌دار از طریق واکنش سه جزئی آلدهید، آریل هیدرازین و ۳،۱-دی‌کتون‌های مختلف نظیر ۳،۱-دی‌کتون‌های متقارن، نامتقارن و حلقوی در حضور مایع یونی بوتیل‌متیل‌ایمیدازولیوم‌تتراکلرواینات ($[bmim][InCl_4]$) تحت شرایط بدون حلال با بازده بالا و مکان‌گزینی عالی بدست آمدند.

پیرازولو سیکلوآلکانون‌ها (دی‌هیدرو ایندازول‌ها) خواص بیولوژیکی مختلفی دارند و روش‌های کمی برای سنتز آنها گزارش شده است. لذا، واکنش سه جزئی آلدهید، دیمدون و دیتیزون در حضور مایع یونی بوتیل‌پیریدینیوم‌تتراکلروفرات ($[bpy][FeCl_4]$) در غیاب حلال به عنوان روشی مؤثر و جدید برای سنتز فنیل‌ایمینو ایندازول‌ها با بازده بالا و زمان کوتاه مورد استفاده قرار گرفت.

امروزه مایعات یونی تثبیت شده با دارا بودن مزیت‌های توأم از مایعات یونی و کاتالیست‌های ناهمگن بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. لذا کاتالیست مایع یونی برونستد اسید تثبیت شده بر روی نانو سیلیکا تهیه شد و برای سنتز ایندازولو فتال‌آزین‌ها از طریق واکنش سه جزئی و تک ظرف آلدهید، دیمدون و فتال‌هیدرازید در غیاب حلال مورد استفاده قرار گرفت. در حضور کاتالیست

ناهمگن سنتز شده، محصولات با بازده بالا و زمان کوتاهی تهیه شدند. کاتالیست به راحتی از طریق صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شد و به دفعات مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

سنتز ناجور حلقه‌های بهم چسبیده بعثت کاربرد دارویی گسترده حائز اهمیت است. از اینرو، گستره متنوعی از مشتقات جدید پیرازولوپیریمیدین از طریق واکنش آلدهید، آمینوپیرازول و آریل ایزوتیوسیانات در حضور کاتالیست تجاری و ارزان قیمت پارا-تولون سولفونیک اسید در محیط مایع یونی بوتیل متیل ایمیدازولیوم کلرید ([bmim][Cl]) با بازده عالی و زمان کوتاهی تهیه شدند.

در گام بعدی، سنتز پیرانوپیرازولوپیریمیدین‌ها از طریق واکنش جدید، تک ظرف و دو مرحله‌ای آلدهید، کوچیک اسید و آمینوپیرازول در حضور کاتالیست $Zn(OTf)_2$ و اکسیدان H_2O_2 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از آیزاتین ترکیبات اسپرو ایندول مربوطه نیز مانند سایر مشتقات با بازده خوبی تهیه شدند.

ترکیبات سیلیکاتی جدید مانند MCM-41 به علت داشتن ساختار متخلخل و سطح مؤثر زیاد به‌عنوان بستر برای تهیه کاتالیست‌های ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرند. لذا، یک نمونه کاتالیست نانو MCM-41 عامل‌دار شده اسیدی تهیه شد و برای سنتز پیرازولوپیریمیدین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. در حضور مقدار بسیار کمی از کاتالیست ناهمگن، پیرازولوپیریمیدین‌ها و همچنین ترکیبات اسپرو ایندولی و ایندنی از طریق واکنش آمینوپیرازول، ۳-کسوپروپان نیتریل و آلدهید و یا آیزاتین یا نینهیدرین در شرایط بدون حلال با بازده بالا در زمان کوتاهی بدست آمدند. قابلیت بازیابی کاتالیست سنتز شده به‌دفعات بررسی شد که نشان دهنده فعالیت کاتالیستی بالای آن حتی پس از چندین بار استفاده مجدد می‌باشد.

در پایان، روشی مؤثر و جدید برای سنتز دیاسترئوگزین پیرازولین‌ها از طریق واکنش آلدهید، هیدرازین و دی‌متیل استیلن-دی‌کربوکسیلات در حضور کاتالیست مایع یونی برونستد اسید دو عاملی به عنوان کاتالیستی قابل بازیابی تحت شرایط بدون حلال طراحی شد. در این واکنش شیمی گزینی بالایی نیز در استفاده از آلدهید آلیفاتیک و یا آلکن نامتقارن با یک گروه الکترون کشنده، نظیر اتیل پروپیولات، دیده می‌شود و در این شرایط پیرازول‌های مربوطه با بازده خوبی تهیه شدند.

کلید واژه‌ها: پیرازول‌ها، بیس پیرازول‌ها، ایندازول‌ها، پیرازولوپیریمیدین‌ها، پیرانوپیرازولوپیریمیدین‌ها، پیرازولوپیریمیدین‌ها، پیرازولین‌ها، چند جزئی، تک ظرف، بدون حلال، مایعات یونی، نانو کاتالیست‌ها

Abstract

In this thesis, new methods for the synthesis of pyrazole base heterocycles such as, pyrazoles, symmetrical and unsymmetrical bispyrazoles, pyrazolo cycloalkanones (indazoles) like, phenyliminoindazoles and indazolophthalazines, fused heterocycles containing pyrazole ring like, pyrazolopyrimidines, pyranopyrazolopyridines, pyrazolopyridines and also pyrazolines in the presence of Lewis and Brønsted acid catalysts, ionic liquids (ILs) and also nano surface supported acidic catalysts was investigated. The aims of this thesis are preparation of these heterocycles with high yield and purity in short reaction times using green reusable and selective catalyst under mild condition.

With regard to this, four-functional Brønsted acidic ionic liquid was easily prepared from the commercially available precursors. Then, the catalytic activity of the catalyst was investigated in the reaction of 1,3-diketones with hydrazines and/or hydrazides in aqueous media. In the presence of catalytic amounts of catalyst corresponding pyrazoles were obtained in excellent yields within several minutes. Unsymmetrical 1,3-diketones also underwent condensation in high yields and regioselectivity. This new acidic ionic liquid has valuable advantages such as, low cost and mild reaction condition also shown high catalytic activity for the large scale synthesis of pyrazole derivatives.

In the next reaction, three-component condensation of aldehyde, arylhydrazine and ethyl acetoacetate was investigated in the presence of $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ as a cheap, commercially available and green catalyst under solvent-free conditions for the synthesis of fully substituted pyrazole derivatives. Moreover, the symmetrical and unsymmetrical bispyrazoles were successfully synthesized via the treatment of dialdehydes with excellent yields.

In continuation, synthesis of esteric substituted pyrazoles via cyclization-aromatization of hydrazones with electron-deficient alkene like dimethyl acetylene dicarboxylate (DMAD) in the presence of room temperature IL, [*n*-Bu₄P][CuBr₃], was studied. The new catalytic system has shown capable advantages over the toxic oxidants such as, reusability, mild and environmentally benign condition and corresponding products obtained in high yield and chemoselectivity.

New derivatives of fully substituted pyrazoles were also synthesized via the reaction of aldehyde, arylhydrazine and different 1,3-diketones like, symmetrical, unsymmetrical and cyclicdiketones in the presence of [bmim][InCl₄] under solvent-free condition with good yields and absolute regioselectivity.

Pyrazolocycloalkanones have extended biological properties while very limited methods have been reported for them. Therefore, solvent-free reaction of aldehyde, dimedone and dithizone catalyzed by [bpy][FeCl₄] was used as an efficient and novel method for the preparation of phenyliminoindazoles with high yields and short reaction times.

Nowadays, supported ionic liquids have received considerable interest since they have the combine advantages of ILs and heterogeneous catalysts. Thus, a supported acidic IL catalyst was prepared and effectively catalyzed synthesis of indazolophthalazines via one-pot three-component condensation of aldehydes, dimedone and phthalhydrazide under solvent-free condition. Moreover, the catalyst easily separated from the reaction mixture by simple filtration and reused several times without lost of catalyst activity.

Fused heterocycles represented important medicinal activates. So, the new divers derivatives of pyrazolopyrimidine were easily prepared from the reaction of aldehyde, aminopyrazole and arylisothiocyanate in the presence of *p*-TSA as a cheap and commercially available catalyst in [bmim][Br] with excellent yields.

In the next step, one-pot three-component condensation of aminopyrazoles, aldehyde and kojic acid in the presence of Zn(OTf)₂ followed by H₂O₂-mediated oxidation was investigated for the first time. Different pyranopyrazolopyridines and also Spiro indolin derivatives were prepared with high yield.

MCM-41 is a novel mesoporous silicate with high surface area and was used effectively for the heterogeneous catalyst. As a result, a Brønsted acid-functionalized mesoporous MCM-41 was prepared and used for the synthesis of pyrazolopyridines and also spiroindolin and inden related compounds via reaction of aminopyrazole, 3-oxopropanenitrile and aldehyde and/or isatine and/or ninhydrine with excellent yields. The reusability of catalyst was investigated several times with slight loss of activity.

Finally, a novel and efficient method for the diastereoselective synthesis of pyrazolines has been designed using solvent-free reaction of aldehydes and hydrazines and DMAD in the presence of two-functional Brønsted acidic IL as a reusable catalyst. Also high chemoselectivity was observed in the reaction of aliphatic aldehydes and/or ethyl propiolate (an alkyne containing only one activating group) instead of DMAD and under these conditions, the corresponding pyrazoles were produced in high yields.

Keywords: Pyrazoles, Bispyrazoles, Indazoles, Pyrazolopyrimidines, Pyranopyrazolopyridines, Pyrazolopyridines, Pyrazolines, Multi-component, One-pot, Solvent-free, Ionic liquids, Nano catalyst

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۱	۱-۱- پیرازولها: کاربرد و روش‌های سنتز.....
۱	۱-۱-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی پیرازولها
۲	۲-۱-۱- بررسی روش‌های سنتز پیرازولها
۲	۱-۲-۱- تراکم هیدرازین‌ها با ۳،۱-دی‌کتون‌ها
۴	۲-۲-۱- تراکم هیدرازین‌ها با ۳،۱-کتونیتریل‌ها
۴	۳-۲-۱- تراکم هیدرازین‌ها با آلفا،بتا-کتون‌های غیر اشباع
۶	۴-۲-۱- واکنش کربونیل‌دار شدن سونوگاشیرا
۷	۵-۲-۱- افزایش ۳،۱-دوقطبی ترکیبات دی‌آزو به آلکین‌ها و یا آلکن‌های انتهایی
۷	۶-۲-۱- تراکم هیدرازین‌ها با ۳-بوتینول
۸	۷-۲-۱- تراکم هیدرازونوئیل کلریدها با استرهای استیلنی
۹	۸-۲-۱- افزایش هیدرازون‌ها به نیترو اولفین‌ها
۱۰	۸-۲-۱- افزایش هیدرازون‌ها به ۳،۱-کتواسترها
۱۱	۲-۱- پیرازولین‌ها: کاربرد و روش‌های سنتز
۱۲	۳-۱- ناجورحلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول: کاربرد و روش‌های سنتز
۱۲	۱-۳-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ناجورحلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول
	۲-۳-۱- مروری بر سنتز ناجورحلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول از طریق واکنش‌های چند
۱۳	جزئی
۱۸	۴-۱- مایعات یونی
۲۴	۵-۱- کاتالیست‌های ناهمگن
۲۵	۱-۵-۱- مایعات یونی تثبیت شده
۲۷	۲-۵-۱- کاتالیست‌های قرار گرفته بر روی بسترهای نانو
۳۱	۶-۱- اهداف تحقیق

صفحه	عنوان
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۲	۱-۲- اطلاعات عمومی
۳۲	۲-۱-۲- مواد اولیه مورد استفاده
۳۳	۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۳۴	۲-۲- تهیه کاتالیست‌ها
۳۴	۱-۲-۲- تهیه مایع یونی برونستد اسید بر پایه هگزامین $([sp_4hexamin][HSO_4]_4)$
۳۵	۲-۲-۲- تهیه مایع یونی تترابوتیل فسفونیوم تری‌برموکوپرات $([n-Bu_4P][CuBr_3])$
۳۵	۳-۲-۲- تهیه مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تتراکلرواینات $([bmim][InCl_4])$
۳۵	۴-۲-۲- تهیه مایع یونی بوتیل پیریدینیوم کلرید $([bpy][Cl])$
۳۵	۵-۲-۲- تهیه مایع یونی بوتیل پیریدینیوم تتراکلوروفرات $([bpy][FeCl_4])$
	۶-۲-۲- تهیه مایع یونی برونستد اسید تثبیت شده روی نانو سیلیکا
۳۶ $([pspim][HSO_4]@SiO_2)$
۳۶ تهیه MCM-41
۳۷	۸-۲-۲- تهیه کاتالیست نانو MCM-41 عامل‌دار شده اسیدی $(PTPSA@MCM-41)$
	۹-۲-۲- تهیه مایع یونی برونستد اسید بر پایه ۴،۱-دی‌آزابی‌سیکلو[۲،۲،۲]اکتان (دابکو)
۳۷ $([sp_2dabco][HSO_4])$
۳۸	۳-۲- سنتز پیرازول‌ها
	۱-۳-۲- روش عمومی برای سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش ۳،۱-دی‌کتون‌ها با آریل
۳۸	هیدرازین‌ها یا هیدرازیدها در حضور کاتالیست $[sp_4hexamin][HSO_4]_4$ در محیط آبی
	۲-۳-۲- بازیابی و استفاده مجدد از مایع یونی $[sp_4hexamin][HSO_4]_4$ در واکنش استیل‌استن
۳۸	و بنزهیدرازید
	۳-۳-۲- روش عمومی برای سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش سه جزئی آلدهید، آریل‌هیدرازین و اتیل-
۳۹	استواسات در حضور کاتالیست $Zn(OTf)_2$ در شرایط بدون حلال

عنوان	صفحه
۴-۳-۲- روش عمومی برای سنتز بیس پیرازول‌های متقارن و نامتقارن از طریق واکنش چند جزئی	
آلدهید، آریل‌هیدرازین و اتیل‌استوئات در حضور کاتالیست $Zn(OTf)_2$ در شرایط بدون حلال	۳۹
۵-۳-۲- روش عمومی برای سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش حلقه‌زایی-اکسایشی هیدرازون‌ها با دی-متیل‌استیل‌دی‌کربوکسیلات (DMAD) در حضور کاتالیست $[n-Bu_4P][CuBr_3]$ در شرایط	
بدون حلال	۴۰
۶-۳-۲- بازیابی و استفاده مجدد از مایع یونی $[n-Bu_4P][CuBr_3]$ در واکنش بنزآلدهید، فنیل	
هیدرازین و DMAD	۴۰
۷-۳-۲- روش عمومی برای سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازون‌ها با ۳،۱-دی-	
کتون‌ها در حضور کاتالیست $[bmim][InCl_4]$ در شرایط بدون حلال	۴۱
۸-۳-۲- بازیابی و استفاده مجدد از مایع یونی $[bmim][InCl_4]$ در واکنش بنزآلدهید، فنیل	
هیدرازین و بنزوئیل‌استون	۴۱
۴-۲- سنتز پیرازول‌های متصل به حلقه سیکلوهگزانون (ایندازول‌ها)	۴۲
۱-۴-۲- روش عمومی برای سنتز N - (فنیل ایمینو)ایندازول-۱-کربوتیوآمیدها از طریق واکنش سه-	
جزئی آلدهید، دیمدون و دیتیزون در حضور کاتالیست $[bpy][FeCl_4]$ در شرایط بدون	
حلال	۴۲
۲-۴-۲- بازیابی و استفاده مجدد از مایع یونی $[bpy][FeCl_4]$ در واکنش بنزآلدهید، دیمدون و	
دیتیزون	۴۲
۳-۴-۲- روش عمومی برای سنتز $2H$ -ایندازولو[۲،۱- b]فتال‌آزین‌تری‌اون‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی	
آلدهید، دیمدون و فتال‌هیدرازید در حضور کاتالیست $[pspim][HSO_4]@SiO_2$ در شرایط بدون	
حلال	۴۳
۴-۴-۲- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست $[pspim][HSO_4]@SiO_2$ در واکنش بنزآلدهید،	
دیمدون و فتال‌هیدرازید	۴۳
۵-۲- سنتز ناجورحلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول	۴۴

عنوان	صفحه
۱-۵-۲- روش عمومی برای سنتز مکان گزین $1H$ -پیرازولو[$d-4,3$]پیریمیدین- $6(H)$ -تیون‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، آریل‌ایزوتیوسیانات و ۵-متیل- $1H$ -پیرازول-۳-آمین در حضور کاتالیست p -TSA در مایع یونی [bmim][Br].....	۴۴
۲-۵-۲- روش عمومی برای سنتز پیرانو[$b-3,2$]پیرازولو[$e-4,3$]پیریدین- $8(1H)$ -اون‌ها از طریق واکنش تک طرف و دو مرحله‌ای آلدئید، کوچیک‌اسید و $1H$ -پیرازول-۵-آمین در حضور کاتالیست $Zn(OTf)_2$ و اکسیدان H_2O_2	۴۴
۳-۵-۲- روش عمومی برای سنتز $1H$ -پیرازولو[$b-4,3$]پیریدین‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، ۳-اکسو-۳-فنیل‌پروپان‌نیتریل و آمینوپیرازول در حضور کاتالیست PTPSA@MCM-41 در شرایط بدون حلال.....	۴۵
۴-۵-۲- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست PTPSA@MCM-41 در واکنش ۴-کلروبنزآلدئید، ۳-اکسو-۳-فنیل‌پروپان‌نیتریل و ۳-متیل-۱-فنیل- $1H$ -پیرازول-۵-آمین.....	۴۶
۶-۲- سنتز پیرازولین‌ها.....	۴۶
۱-۶-۲- روش عمومی برای سنتز دیاسترئوگزین پیرازولین‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، هیدرازین و DMAD در حضور کاتالیست $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ در شرایط بدون حلال.....	۴۶
۲-۶-۲- بازیابی و استفاده مجدد از مایع یونی $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ در واکنش بنزآلدئید، فنیل هیدرازین و DMAD.....	۴۷
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۱-۳- مقدمه.....	۴۸
۲-۳- بررسی سنتز پیرازول‌ها.....	۴۹
۱-۲-۳- سنتز مکان گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش ۱،۳-دی‌کتون‌ها با آریل هیدرازین‌ها.....	۴۹
۱-۱-۲-۳- تهیه مایع یونی $[sp_4hexamin][HSO_4]_4$	۴۹
۲-۱-۲-۳- سنتز مکان گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش ۱،۳-دی‌کتون‌ها با آریل هیدرازین‌ها یا هیدرازیدها در حضور کاتالیست $[sp_4hexamin][HSO_4]_4$ در محیط آبی.....	۵۰

عنوان	صفحه
۲-۲-۳- سنتز پیرازول‌ها و بیس پیرازول‌ها از طریق واکنش چند جزئی آلدئید، آریل‌هیدرازین و اتیل استواسنات در حضور کاتالیست $Zn(OTf)_2$ در شرایط بدون حلال	۵۷
۳-۲-۳- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش حلقه‌زایی-اکسایشی هیدرازون‌ها با دی‌متیل‌استیلن‌دی‌کربوکسیلات (DMAD) در حضور کاتالیست مایع یونی $[n-Bu_4P][CuBr_3]$ در شرایط بدون حلال	۶۴
۴-۲-۳- سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازون‌ها با ۱،۳-دی‌کتون‌ها در حضور کاتالیست $[bmim][InCl_4]$ در شرایط بدون حلال	۷۰
۳-۳- بررسی سنتز پیرازول‌های متصل به حلقه سیکلوهگزانون (ایندازول‌ها)	۷۶
۱-۳-۳- سنتز N - (فنیل ایمینو) ایندازول-۱-کربوتیوآمیدها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، دیمدون و دیتیزون در حضور کاتالیست $[bpy][FeCl_4]$ در شرایط بدون حلال	۷۶
۲-۳-۳- سنتز $2H$ - ایندازولو $[b-1,2]$ فتال‌آزین‌تری‌اون‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، دیمدون و فتال‌هیدرازید	۸۱
۱-۲-۳-۳- تهیه و شناسایی کاتالیست $[pspim][HSO_4]@SiO_2$	۸۱
۲-۲-۳-۳- سنتز $2H$ - ایندازولو $[b-2,1]$ فتال‌آزین‌تری‌اون‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، دیمدون و فتال‌هیدرازید در حضور کاتالیست $[pspim][HSO_4]@SiO_2$ در شرایط بدون حلال	۸۵
۴-۳- بررسی سنتز ناجور حلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول	۹۲
۱-۴-۳- سنتز مکان‌گزین $1H$ - پیرازولو $[d-4,3]$ پیریمیدین- $6(7H)$ - تیون‌ها از طریق واکنش سه-جزئی آلدئید، آریل‌ایزوتیوسیانات و ۵-متیل- $1H$ - پیرازول-۳-آمین در حضور کاتالیست $p-TSA$ در مایع یونی $[bmim][Br]$	۹۲
۲-۴-۳- سنتز پیرانو $[b-2,3]$ پیرازولو $[e-4,3]$ پیریدین- $8(1H)$ - اون‌ها از طریق واکنش تک‌ظرف و دو مرحله‌ای آلدئید، کوچیک‌اسید و $1H$ - پیرازول-۵-آمین در حضور کاتالیست $Zn(OTf)_2$ و اکسیدان H_2O_2	۹۸
۳-۴-۳- سنتز $1H$ - پیرازولو $[b-4,3]$ پیریدین‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی آلدئید، ۳-اکسو-۳-فنیل	۱۰۷

..... پروپان نیتریل و آمینوپیرازول

صفحه	عنوان
۱۰۷	۱-۳-۴-۳- تهیه و شناسایی کاتالیست MCM-41 عامل دار شده (PTPSA@MCM-41)
۳-۴-۳-۲	سنتز H -پیرازولو[b -۴,۳]پیریدین ها از طریق واکنش سه جزئی آلدهید، ۳-اکسو-۳-فنیل پروپان نیتریل و آمینوپیرازول در حضور کاتالیست PTPSA@MCM-41 در شرایط بدون
۱۱۱ حلال
۱۱۸	۵-۳- بررسی سنتز دیاسترئوگزین پیرازولین ها
۱۱۸	۱-۵-۳- تهیه مایع یونی $[sp_2dabco][HSO_4]_2$
۳-۵-۲	سنتز دیاسترئوگزین پیرازولین ها از طریق واکنش سه جزئی آلدهید، آرپل هیدرازین و
۱۱۹	DMAD در حضور کاتالیست $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ در شرایط بدون حلال
۱۲۷	۶-۳- نتیجه گیری
	فصل چهارم: شناسایی ترکیبات و طیف ها
۱۲۸	۱-۴- نقاط ذوب و داده های طیفی مایعات یونی برونستد اسید
۱۲۹	۲-۴- نقاط ذوب و داده های طیفی پیرازول ها
۱۴۲	۳-۴- نقاط ذوب و داده های طیفی ایندازول ها: فنیل ایمینو ایندازول ها و ایندازولوفتال آزین ها
۴-۴	نقاط ذوب و داده های طیفی ناجور حلقه های جوش خورده: پیرازولوپیریدین ها،
۱۵۰	پیرانوپیرازولوپیریدین ها و پیرازولوپیریدین ها
۱۶۸	۵-۴- نقاط ذوب و داده های طیفی پیرازولین ها
۲۰۳	منابع و مأخذ

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱- ساختار ترکیب طبیعی ۱-پیرازولیل آلانین
۲	شکل ۲-۱- ساختار برخی از ترکیبات دارویی با اسکلت پیرازولی
۳	شکل ۳-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازین‌ها با ۱،۳-دی‌کتون‌ها
	شکل ۴-۱- سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازین‌ها با ۱،۳-دی‌کتون‌های
۳	نامتقارن
۴	شکل ۵-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازین‌ها با ۱،۳-کتون‌تریل‌ها
۵	شکل ۶-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازین‌ها با آلفا،بتا-کتون‌های غیر اشباع
	شکل ۷-۱- سنتز بیس پیرازول‌ها و بیس پیرازولین‌ها از طریق واکنش بیس چالکن‌ها و بیس
۵	دی‌برمو چالکن‌ها با هیدرازینیوم هیدرات
۶	شکل ۸-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش کربونیل‌دارشدن سونوگاشیرا
۶	شکل ۹-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش چهارجزئی در حضور کاتالیست پالادیم
۷	شکل ۱۰-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق افزایش ۳،۱-دی‌پلار ترکیبات دی‌آزو به آلکین‌ها
۷	شکل ۱۱-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازین‌ها با ۳-بوتینول
	شکل ۱۲-۱- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازونوئیل‌کلریدها با استرهای استیلنی در
۸	حضور تری‌فنیل‌فسفین
	شکل ۱۳-۱- سنتز دی‌هیدرو فسفوریل پیرازولین‌ها از طریق واکنش هیدرازونوئیل‌کلریدها با
۸	استرهای استیلنی در حضور دی‌الکیل فسفیت‌ها
۹	شکل ۱۴-۱- سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازون‌ها با نیترو اولفین‌ها
	شکل ۱۵-۱- سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازون‌ها با نیترو اولفین‌ها در
۹	حضور باز قوی
۱۰	

- شکل ۱-۱۶- سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازون‌ها با ۱،۳-کتواسترها ۱۰
- شکل ۱-۱۷- سنتز تری فلوئورومتیل پیرازول‌ها از طریق واکنش هیدرازون‌ها با تری-فلوئورواستیل‌استون ۱۱
- شکل ۱-۱۸- سنتز پیرازولین‌ها از طریق واکنش حلقه زایی ۱،۳-دوقطبی از طریق تابش نور ۱۲
- شکل ۱-۱۹- سنتز دیاسترئوگزمین پیرازولین‌ها از طریق افزایش نیتریل ایمین‌ها به اکریل آمیدهای خالص انانتیومری ۱۳
- شکل ۱-۲۰- داروهای تجاری با ساختار ناجورحلقه‌های جوش خورده حاوی حلقه پیرازول ۱۴
- شکل ۱-۲۱- سنتز سه جزئی پیرازولوپیریدو [۲،۳-d] پیریمیدین‌دی‌اون‌ها ۱۵
- شکل ۱-۲۲- سنتز سه جزئی ایندازولو [۲،۱-b] فتال‌ازین‌تری‌اون-ها ۱۶
- شکل ۱-۲۳- سنتز سه جزئی پیرازولو [۲،۱-b] فتال‌آزین-۵،۱۰-دی‌اون‌ها ۱۷
- شکل ۱-۲۴- سنتز سه جزئی تری‌آزولو [۲،۱-a] ایندازول‌تری‌اون‌ها ۱۷
- شکل ۱-۲۵- سنتز چهار جزئی پیرازولو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل‌ها ۱۸
- شکل ۱-۲۶- سنتز چهار جزئی تری‌آزولیل‌متوکسی‌فنیل‌ایندازولو [۲،۱-b] فتال‌آزین‌تری‌اون-ها... ۲۰
- شکل ۱-۲۷- سنتز سه جزئی پیرازولو [۲،۳-d] پیریدین‌ها ۲۱
- شکل ۱-۲۸- سنتز سه جزئی و مکان‌گزین پیرانو [۲،۳-c] پیرازول‌ها ۲۱
- شکل ۱-۲۹- سنتز سه جزئی مشتقات متنوع از پیرازولوکوئینولین‌ها ۲۱
- شکل ۱-۳۰- تبدیل مستقیم آلکوکسی‌متیل‌اترها به نیتریل‌ها، برومیدها و یدیدهای مربوطه تحت تابش ریز موج در حضور مایع یونی [InCl₄][bmim] ۲۲
- شکل ۱-۳۱- سنتز بیس پیرازول‌ها از طریق واکنش بیس‌انامینوکتون با هیدرازین‌ها در حضور مایع یونی [Hmim][HSO₄] ۲۲
- شکل ۱-۳۲- تراکم نووناگل فضاگزمین آلدئیدها با مالونونیتریل و یا اتیل‌سیانواستات در حضور مایع ۲۳

- ۲۳ [C₄dabco][BF₄] یونی
- شکل ۱-۳۳- سنتر فضا گزین پیرانو کوئینولین ها از طریق واکنش آزادیلز آلدر ایمین ها و ۳،۴-دی-
 ۲۴ هیدرو-*2H*-پیران در حضور مایع یونی [bmim][BF₄] صفحه
- شکل ۱-۳۴- اکسایش انتخابی ۲،۳،۶-تری متیل فنل به تری متیل-۱،۴-بنزوکینون در حضور مایع یونی
 ۲۴ [bmim][CuCl₃]
- شکل ۱-۳۵- واکنش استری شدن در حضور مایعات یونی برونستد اسید
 ۲۶ شکل ۱-۳۶- تهیه مایع یونی برونستد اسید
 ۲۶ شکل ۱-۳۷- کاربرد مایع یونی برونستد اسید در واکنش های پکمن و پراینز
 عنوان
- شکل ۱-۳۸- کاربرد مایع یونی برونستد اسید در واکنش تراکم بگینلی و سنتز کوئینوکسالیین ..
 ۲۷ شکل ۱-۳۹- سنتز آلفا-آمیدوآلکیل نفتول ها در حضور مایع یونی برونستد اسید ایمیدازولی قرار گرفته
 ۲۸ بر روی سیلیکاژل
 شکل ۱-۴۰- سنتز آلفا-آمیدوآلکیل نفتول ها در حضور مایع یونی برونستد اسید بنزایمیدازولی قرار
 ۲۸ گرفته بر روی سیلیکاژل
 شکل ۱-۴۱- افزایش مایکل نامتقارن سیکلو هگزانون به مشتقات نیترواستایرن در حضور مایع یونی
 ۲۹ پیرو لیدینی کایرال قرار گرفته بر روی سیلیکاژل
 شکل ۱-۴۲- سنتز ۵،۳،۱-تری آریل بنزن ها در حضور کاتالیست HPW به صورت همگن و قرار گرفته
 ۲۹ بر روی نانو سیلیکا
 شکل ۱-۴۳- اکسایش آلکن ها به اپوکسیدها در حضور کاتالیست مولیبدن تثبیت شده بر روی
 ۳۰ MCM-41 عامل دار شده با لیگاند باز شیف
 شکل ۱-۴۴- واکنش محافظت زدایی استال ها و تراکم نوانگل در حضور کاتالیست MCM-41
 ۵۰ عامل دار شده اسیدی و بازی
 شکل ۱-۴۵- اکسایش بایروپلیگر سیکلوآلکانون ها در حضور کاتالیست مایع یونی قرار گرفته بر روی نانو
 ۵۱ سیلیکا
 شکل ۱-۴۶- سنتز مشتقات بنزوزانتن در حضور کاتالیست مایع یونی قرار گرفته بر روی نانو ذرات
 ۵۴

- ۵۵ مغناطیسی
- شکل ۱-۳-تهیه مایع یونی $[\text{sp}_4\text{hexamin}][\text{HSO}_4]_4$
 شکل ۲-۳- ساختار کریستالوگرافی اشعه X برخی از ترکیبات جدول ۲-۳: تصویر سمت راست مربوط
 ۵۶ به محصول ردیف ۸ و تصویر سمت چپ مربوط به محصول ردیف ۱۰ می‌باشد
 صفحه
 شکل ۳-۳- سنتز ۵،۴-دی‌هیدرو-۱H-پیرازول‌ها از طریق واکنش تری‌فلوئورواستیل‌استون با
 تیوسمی‌کربازید و فوران هیدرازید
 ۶۱
 شکل ۴-۳- ساختار کریستالوگرافی اشعه X ترکیب a از شکل ۳-۳
 ۶۱
 شکل ۵-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مکان‌گزین پیرازول‌ها از طریق واکنش ۱،۳-دی‌کتون‌ها با
 آریل هیدرازین‌ها یا هیدرازیدها در حضور مایع یونی $[\text{sp}_4\text{hexamin}][\text{HSO}_4]_4$...
 ۶۳
 ۶۶ عنوان
- شکل ۶-۳- سنتز بیس پیرازول‌های متقارن و نامتقارن از طریق واکنش چند جزئی دی‌آلدئید، آریل-
 ۶۸ هیدرازین و اتیل استواسات در حضور کاتالیست $\text{Zn}(\text{OTf})_2$
 ۶۹
 شکل ۷-۳- ساختار کریستالوگرافی اشعه X محصول ردیف ۳ از جدول ۶-۳
 ۷۱
 شکل ۸-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش سه جزئی آلدئید، آریل-
 ۷۵ هیدرازین و اتیل استواسات در حضور کاتالیست $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

 شکل ۹-۳- ساختار کریستالوگرافی اشعه X محصول ردیف ۸ از جدول ۸-۳
 شکل ۱۰-۳- سنتز شیمی‌گزین پیرازولین‌ها در حضور کاتالیست $[n\text{-Bu}_4\text{P}][\text{CuBr}_3]$
 ۸۰
 شکل ۱۱-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز پیرازول‌ها در حضور $[n\text{-Bu}_4\text{P}][\text{CuBr}_3]$
 ۸۳
 شکل ۱۲-۳- ساختار کریستالوگرافی اشعه X محصول ردیف ۷ از جدول ۱۱-۳

 شکل ۱۳-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز پیرازول‌ها از طریق واکنش آلدئید، آریل‌هیدرازین و
 ۸۳
 ۱،۳-دی‌کتون در حضور کاتالیست $[\text{bmim}][\text{InCl}_4]$
 ۸۴
 شکل ۱۴-۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز *N*-(فنیل‌ایمینو)پیرازول-۱-کربوتیوآمیدها از طریق
 ۸۴
 واکنش آلدئید، دیمدون و دیتیزون در حضور کاتالیست $[\text{bpy}][\text{FeCl}_4]$
 ۸۵
 شکل ۱۵-۳- مراحل سنتز کاتالیست $[\text{pspim}][\text{HSO}_4]_4 @ \text{SiO}_2$

- شکل ۳-۱۶- مقایسه طیف مادون قرمز نگهدارنده نانو سیلیکا با طیف کاتالیست
 [pspim][HSO₄]@SiO₂ ۹۰
- شکل ۳-۱۷- تصویر SEM از نگهدارنده نانو سیلیکا ۹۱
- شکل ۳-۱۸- تصویر SEM از کاتالیست [pspim][HSO₄]@SiO₂ ۹۱
- شکل ۳-۱۹- نمودار تجزیه حرارتی کاتالیست [pspim][HSO₄]@SiO₂ ۹۱
- شکل ۳-۲۰- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز H_2 -ایندازولو [b-۲,۱] فتال آزین تری اون ها از طریق
 واکنش آلدئید، دیمدون و فتال هیدرازید در حضور کاتالیست
 [pspim][HSO₄]@SiO₂ ۹۹
- شکل ۳-۲۱- طیف FT-IR کاتالیست [pspim][HSO₄]@SiO₂ قبل از استفاده و پس از
 هفت مرتبه بازیابی ۱۰۶
- شکل ۳-۲۲- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مکان گزین H -پیرازولو [d-۴,۳] پیریمیدین-
 (۷H) ۶-تیون ها در حضور کاتالیست p -TSA در مایع یونی [bmim][Br] ۱۰۸
- شکل ۳-۲۳- تصویر پراش اشعه X محصول ردیف ۳ از جدول ۳-۲۳ ۱۰۸
- شکل ۳-۲۴- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز پیرانو [b-۲,۳] پیرازولو [e-۴,۳] پیریدین-(H)-۸-اون از
 طریق واکنش تک ظرف و دو مرحله ای آلدئید، کوجیک اسید و H -پیرازول-۵-آمین در حضور
 کاتالیست Zn(OTf)₂ و اکسیدان H₂O₂ ۱۰۹
- شکل ۳-۲۵- سنتز H -اسپیرو [ایندولین-۴,۳-پیرانو] [b-۳,۲] پیرازولو [e-۴,۳] پیریدین-(H)-۸,۲-
 دی اون ها در حضور کاتالیست Zn(OTf)₂ در شرایط بدون حلال ۱۱۰
- شکل ۳-۲۶- مراحل سنتز کاتالیست PTPSA@MCM-41 ۱۱۶
- شکل ۳-۲۷- مقایسه طیف مادون قرمز نگهدارنده MCM-41 با طیف کاتالیست
 PTPSA@MCM-41 ۱۱۶
- شکل ۳-۲۸- تصویر SEM از نگهدارنده MCM-41 ۱۱۸
- شکل ۳-۲۹- تصویر SEM از کاتالیست PTPSA@MCM-41 ۱۱۸
- شکل ۳-۳۰- نمودار تجزیه حرارتی کاتالیست PTPSA@MCM-41 ۱۱۸

- شکل ۳-۳۱- سنتر 1H -اسپیروپیرازولو[$b-4,3$]پیریدین‌ها در حضور کاتالیست ۱۲۴
 PTPSA@MCM-41
- شکل ۳-۳۲- مکانیسم پیشنهادی برای سنتر ۷،۴-دی‌هیدرو- 1H -پیرازولو[$b-4,3$]پیریدین‌ها در ۱۲۴
 حضور PTPSA@MCM-41 ۱۲۵
- ۳-۳۳- طیف FT-IR کاتالیست PTPSA@MCM-41 قبل از استفاده و پس از هفت مرتبه ۱۲۶
 بازیابی ۱۲۶
- شکل ۳-۳۴- تهیه مایع یونی $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ ۱۷۳
- شکل ۳-۳۵- سنتر شیمی‌گزين پیرازول‌ها از طریق واکنش آلدهید آلیفاتک، فنیل هیدرازین و ۱۷۳
 DMAD در حضور کاتالیست $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ ۱۷۴
- شکل ۳-۳۶- سنتر شیمی‌گزين پیرازول‌ها از طریق واکنش آلدهید آروماتیک، فنیل هیدرازین و اتیل ۱۷۴
 پروپیولات در حضور کاتالیست $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ ۱۷۵
- شکل ۳-۳۷- تصویر کریستالوگرافی اشعه X محصول ردیف ۸ از جدول ۳-۲۸ ۱۷۵
- شکل ۳-۳۸- مکانیسم پیشنهادی برای سنتر دیاسترئوگزين پیرازولین‌ها از طریق واکنش آلدهید، ۱۷۵
 هیدرازین و DMAD در حضور کاتالیست $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ ۱۷۶
- شکل ۴-۱- طیف 1H NMR مایع یونی $[sp_4hexamin][HSO_4]_4$ ۱۷۶
- شکل ۴-۲- طیف ^{13}C NMR مایع یونی $[sp_4hexamin][HSO_4]_4$ ۱۷۶
- شکل ۴-۳- طیف 1H NMR مایع یونی $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ ۱۷۶
- شکل ۴-۴- طیف ^{13}C NMR مایع یونی $[sp_2dabco][HSO_4]_2$ ۱۷۶
- شکل ۴-۵- طیف Mass ترکیب ۳-(تری‌فلوئورومتیل)-۵-(تیوفن-۲-یل)-۱-پارا-تولیل- 1H - ۱۷۷
 پیرازول ۱۷۷
- شکل ۴-۶- طیف 1H NMR ترکیب ۳-(تری‌فلوئورومتیل)-۵-(تیوفن-۲-یل)-۱-پارا-تولیل- 1H - ۱۷۷
 پیرازول ۱۷۷
- شکل ۴-۷- طیف ^{13}C NMR ترکیب ۳-(تری‌فلوئورومتیل)-۵-(تیوفن-۲-یل)-۱-پارا-تولیل- 1H - ۱۷۸
 پیرازول ۱۷۸
- ۱۷۸