

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

مرکز اردکان

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

گروه شیمی

سنتز مشتقات پیران در حضور کاتالیست نانو ساختار تنگستوفسفریک اسید نشانه

شده بر روی AI-MCM-41

مونا محبوبی

استاد راهنما:

دکتر محمد عبداللهی علی بیک

استاد مشاور:

دکتر هادی کارگر

دی ماه ۱۳۹۰

چکیده:

در این پایان‌نامه مشتقات تتراهیدروبنزو[*b*]پیران در حضور کاتالیست‌های اسیدی جامد بر پایه TPA/Al-MCM-41 از تراکم مالونونیتریل، آلدهید و دای‌مدون، همچنین مشتقات زانتن‌دای‌اون از تراکم دای‌مدون و آلدهید به نسبت ۲ به ۱ از دو واکنش‌گر سنتز شده‌اند.

کاتالیست‌های ۱۲-تنگستو فسفریک اسید نشانده شده بر روی Al-MCM-41 (TPA/Al-MCM-41) با مقادیر مختلف بارگذاری TPA و نسبت‌های مولی مختلف Si/Al سنتز و مشخصات آن‌ها با روش‌های FT-IR، XRD و SEM تعیین شدند. نتایج، پخش خوب TPA روی سطح بستر با حفظ ساختار کگین آن را نشان می‌دهد. فعالیت کاتالیتیکی TPA/Al-MCM-41 برای سنتز تتراهیدروبنزو[*b*]پیران‌ها و زانتن‌دای‌اون‌ها بررسی شد. کاتالیست، با ۱۰٪ وزنی TPA و نسبت مولی Si/Al:40، در شرایط هر دو سنتز، بهترین فعالیت کاتالیستی را نشان داد.

قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در واکنش‌های مربوطه بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد کاتالیست TPA/Al-MCM-41 پس از کلسینه‌کردن با اندکی کاهش در فعالیت، قابلیت استفاده مجدد دارد.

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- معرفی ساختار پیرانها و بنزوپیرانها..... ۱
- ۲-۱- خواص و کاربرد پیرانها و بنزوپیرانها..... ۳
- ۱-۲-۱- خواص بیولوژیکی پیرانها و مشتقات آنها..... ۳
- ۲-۲-۱- کاربرد بنزوپیرانها و مشتقهای آن..... ۳
- ۱-۲-۲-۱- ترکیبات و نمکهای فوتوکرومیک..... ۳
- ۲-۲-۲-۱- ساختارهای بنزوپیرانی به عنوان رنگدانه..... ۴
- ۳-۲-۲-۱- استفاده در سنتزهای شیمیایی..... ۴
- ۳-۱- واکنشهای تهیه بنزوپیرانها..... ۴
- ۱-۳-۱- سنتز پیران کربونیتریل‌های دارای استخلاف آلکیل..... ۴
- ۲-۳-۱- واکنش هترودیلاز آلدر..... ۵
- ۳-۳-۱- سنتز مشتقات بنزوپیران با استفاده از سالیسیل آلدهید..... ۶
- ۴-۳-۱- واکنش ویتیگ..... ۷
- ۵-۳-۱- سنتز ۲-آمینو-پیران با استفاده از ۱-نفتول..... ۸
- ۶-۳-۱- واکنش پچمن..... ۸
- ۷-۳-۱- سنتز مشتقات بنزوپیران با استفاده از ۲-هیدروکسی استوفنون..... ۹
- ۸-۳-۱- حلقه زایی کاتالیز شده اسیدی..... ۹
- ۹-۳-۱- واکنش متیلن مالونونیتریل با نفتولها..... ۱۰
- ۱۰-۳-۱- تراکم‌های دو جزئی..... ۱۰

- ۱-۱۰-۳-۱- واکنش بنزیلیدین مالونونیتریل و دای مدون..... ۱۰
- ۲-۱۰-۳-۱- واکنش β -سیانو β -کربواتوکسی استایرن و دای مدون..... ۱۱
- ۱۱-۳-۱- واکنش های تراکمی سه جزئی متداول..... ۱۲
- ۱-۱۱-۳-۱- مقدمه ای بر واکنش های چند جزئی..... ۱۲
- ۱-۱-۱۱-۳-۱- سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیران ها با استفاده از کاتالیست ها..... ۱۳
- ۲-۱۱-۳-۱- تراکم سه جزئی آلدهیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و اتیل استواسات..... ۱۷
- ۴-۱- معرفی زانتن ها..... ۱۷
- ۱-۴-۱- روش های سنتزی زانتن ها..... ۱۹
- ۱-۱-۴-۱- تراکم مشتق های سالیسیل آلدهید با تتراون..... ۱۹
- ۲-۱-۴-۱- واکنش فنوکسی منیزیم برمیدهای دارای استخلاف و تری اتیل اورتوفرمات..... ۱۹
- ۳-۱-۴-۱- تراکم فرمالدهید با فنول..... ۲۰
- ۴-۱-۴-۱- تراکم اولمن اورتو هالوبنزوئیک اسید با انواع فنول ها..... ۲۱
- ۵-۱-۴-۱- حلقوی شدن آریل تریفلات استرهای چند حلقه ای..... ۲۱
- ۶-۱-۴-۱- استفاده از ۲،۲،۴،۴- تتراهیدروکسی بنزوفنون..... ۲۲
- ۷-۱-۴-۱- تراکم الکل ها با ترکیبات هیدروکسی آروماتیک..... ۲۲
- ۸-۱-۴-۱- واکنش β - نفتول و آلدهیدها..... ۲۳
- ۹-۱-۴-۱- واکنش مشتق های ۱،۳- سیکلوهگزان دی اون با آلدهیدها..... ۲۳
- ۵-۱- کاتالیست های اسیدی جامد در سنتز ترکیبات آلی..... ۲۴
- ۱-۵-۱- معرفی کاتالیست های اسیدی جامد..... ۲۴
- ۲-۵-۱- جامدهای متخلخل..... ۲۷
- ۳-۵-۱- کاربرد MCM-41 به عنوان بستر در سنتز کاتالیست های اسیدی جامد..... ۲۸

۲۹ MCM-41 سنتز مزوپورهای ۴-۵-۱
۳۰ MCM-41 و اصلاحاتی روی آن ۵-۵-۱
۳۱ AI-MCM-41 غربالی مولکولی ۶-۵-۱
۳۴ AI-MCM-41 فسفوتنگستیک اسید نشانده شده بر روی مزوپور غربالی ۷-۵-۱
۳۴ TPA/AI-MCM-41 روش سنتز ۸-۵-۱
۳۵ TPA/AI-MCM-41 واکنش‌های انجام شده در حضور کاتالیست ۹-۵-۱
۳۷ ۶-۱ معرفی علم نانو و کاربرد آن در ساخت کاتالیست‌های اسیدی جامد ۶-۱
۳۷ ۱-۶-۱ تاریخچه نانو فناوری ۱-۶-۱
۳۹ ۲-۶-۱ نانو کاتالیست ۲-۶-۱

۲- فصل دوم: بخش تجربی

۴۲ ۱-۲ واکنش‌گرها و مواد مورد استفاده ۱-۲
۴۲ ۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده ۲-۲
۴۲ ۱-۲-۲ طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته ۱-۲-۲
۴۲ ۲-۲-۲ طیف‌سنج زیر قرمز ۲-۲-۲
۴۳ ۳-۲-۲ دستگاه تعیین نقطه ذوب ۳-۲-۲
۴۳ ۴-۲-۲ دستگاه میکروسکوپی پیمایش الکترونی ۴-۲-۲
۴۳ ۵-۲-۲ دستگاه XRD ۵-۲-۲
۴۳ ۳-۲ جداسازی و شناسایی محصولات واکنش ۳-۲
۴۳ ۴-۲ تهیه کاتالیست‌ها ۴-۲
۴۳ ۱-۴-۲ تهیه بستر نانو ((AI-MCM-41(Si/Al:40)) ۱-۴-۲

- ۴۴ ۲-۴-۲- تهیه کاتالیست 10 wt.% TPA/Al-MCM-41
- ۴۴ ۲-۵-۲- سنتز (۸،۱-دی اکسواکتاهیدروزانتن‌ها).....
- ۲-۵-۱- روش عمومی سنتز ۸،۱-دی اکسواکتاهیدروزانتن‌ها از واکنش دای مدون و مشتقات بنزالدهید با نسبت ۲ به ۱ در حضور کاتالیست (TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) 10 wt.% در شرایط بدون حلال و در دمای 120°C
- ۴۴ ۲-۵-۱-۱- سنتز ۳،۳،۶،۶-تترامتیل-۹- (۴-نیتروفنیل)-۸،۱-دی اکسو-۱،۲،۳،۴،۵،۶،۷،۸-اکتاهیدرو-زانتن از واکنش دای مدون و ۴-نیترو بنزالدهید با نسبت ۲ به ۱ در حضور کاتالیست (TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) 10 wt.% در شرایط بدون حلال و در دمای 120°C
- ۴۵ ۲-۶-۲- سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیران‌ها.....
- ۲-۶-۱- روش عمومی سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیران‌ها از واکنش آلدهید، دای مدون و مالونونیتریل در حضور کاتالیست 10 wt.% TPA/Al-MCM-41 در شرایط رفلاکس و حلال اتانول.....
- ۴۵ ۲-۶-۱-۱- سنتز ۲-آمینو-۴-(۲-کلروفنیل)-۳-سیانو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴-هیدرو-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو پیران از واکنش ۲-کلروبنزالدهید، دای مدون و مالونونیتریل در حضور کاتالیست 10 wt.% TPA/Al-MCM-41 در شرایط رفلاکس و حلال اتانول.....
- ۴۶ ۲-۷-۲- داده‌های طیفی و نقاط ذوب مشتقات تتراهیدروبنزو [b]پیران.....
- ۴۹ ۲-۸-۲- داده‌های طیفی و نقاط ذوب مشتقات ۸،۱-دی اکسواکتاهیدروزانتن‌ها.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۳ ۳-۱-۱- مقدمه.....
- ۳-۲- واکنش بین مشتقات بنزالدهید و دای مدون و مالونونیتریل در حضور کاتالیست نانو

۵۴	TPA/Al-MCM-41 ساختار
۵۴	۱-۲-۳- تهیه و تعیین خصوصیات نانوکاتالیست TPA/Al-MCM-41
۵۴	۱-۱-۲-۳- تهیه نانوذرات Al-MCM-41 به روش سل-ژل
۵۵	۲-۱-۲-۳- نشاندن TPA بر روی بستر نانو Al-MCM-41
۵۵	۳-۱-۲-۳- شناسایی و تعیین خصوصیات ساختاری TPA/Al-MCM-41 10 wt.%
		۲-۲-۳- سنتز تتراهیدروبنزوپیرانها از واکنش دایمدون، مشتقات بنزآلدهید و مالونو نیتریل در
۵۹	حضور کاتالیست نانو ساختار TPA/Al-MCM-41
۵۹	۱-۲-۲-۳- بهینه سازی شرایط و مقدار کاتالیست
		۲-۲-۲-۳- سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیرانها از واکنش دایمدون، مالونونیتریل، مشتقات
۶۲	بنزآلدهید در حضور نانو کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.%
		۳-۲-۲-۳- قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.% در واکنش مدل
۶۴	سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیرانها
۶۵	۳-۳- نتیجه گیری
۶۶	۱-۳-۳- مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیران
		۲-۳-۳- بررسی و مقایسه عملکرد کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.% در سنتز
۶۷	تتراهیدروبنزو [b]پیران
۶۸	۳-۳-۳- بررسی طیفی تتراهیدروبنزو [b]پیران
		۴-۳- سنتز زانتن دایاونها از واکنش مشتقات بنزآلدهید و دایمدون با نسبت ۱ به ۲ در حضور
۶۹	نانوکاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.%
۶۹	۱-۴-۳- بهینه سازی شرایط و مقدار کاتالیست در واکنش مدل
		۲-۴-۳- سنتز زانتن دایاونها از واکنش مشتقات بنزآلدهید و دایمدون با نسبت مولی ۱ به ۲

۷۳	در حضور کاتالیست نانو ساختار (TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) 10wt.%
۷۵	۳-۵- نتیجه گیری
۷۶	۳-۵-۱- مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز زانتن دای اونها
	۳-۵-۲- بررسی و مقایسه عملکرد کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.% در سنتز
۷۷	زانتن دای اونها
۷۸	۳-۵-۳- بررسی طیفی زانتن دای اونها
۷۹	۳-۶- پیوست
۱۱۳	۳-۷- فهرست منابع

فهرست جدولها

صفحه	عنوان
	جدول ۳-۱ بررسی واکنش مدل سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیرانها در حضور کاتالیست
۶۰	TPA/Al-MCM-41 به نسبت مختلف سیلسیم به آلومینیوم
	جدول ۳-۲ بررسی واکنش سه جزئی سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیرانها در حضور کاتالیست
۶۰	TPA/Al-MCM-41 در حلال اتانول با درصدهای مختلف TPA
	جدول ۳-۳ بررسی مقدار کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.% در واکنش سنتز
۶۱	تتراهیدروبنزو [b] پیرانها
	جدول ۳-۴ بررسی سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران از واکنش بنزآلدهیدها، دای مدون،
۶۲	مالونونیتریل در حضور کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.%
	جدول ۳-۵ قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.% در واکنش مدل

۶۵سنتز تتراهیدروبنزو[<i>b</i>]پیرانها.
	جدول ۳-۶ بررسی و مقایسه عملکرد کاتالیست TPA/Al-MCM-41 10wt.% و شرایط واکنش در واکنش مدل سنتز تتراهیدروبنزو[<i>b</i>]پیرانها با سایر کاتالیستها.
۶۸جدول ۳-۷ بررسی واکنش سنتز زانتندای اونها در حضور کاتالیست TPA/Al-MCM-41 بانسبت مولی مختلف سیلسیم به آلومینیوم.
۷۰جدول ۳-۸ بررسی مقدار کاتالیست TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) 10wt.% در واکنش مدل سنتز زانتندای اونها.
۷۱جدول ۳-۹ بررسی واکنش بنزآلدهید و دایمدون با نسبت ۱ به ۲ در حضور کاتالیست TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) 10wt.% در شرایط بدون حلال با درصدهای وزنی مختلف TPA.
۷۲جدول ۳-۱۰ سنتز زانتندای اونها از واکنش مشتقات بنزآلدهید و دایمدون با نسبت ۱:۲ در حضور کاتالیست TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) 10wt%.
۷۳جدول ۳-۱۱ بررسی و مقایسه عملکرد کاتالیست TPA/Al-MCM-41(Si/Al=40) و شرایط واکنش مدل سنتز.
۷۷

فهرست شکلها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): شمای ساختاری از پروتون درون $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$	۲۶
شکل (۲-۱): مکانیسم سنتز مزوپورها.	۲۹
شکل (۳-۱): اتصال گروه سیلانول در MCM-41 به $(EtO_3)_3Si(CH_2)_3X$	۳۰

- شکل (۴-۱): اتصال TPA درون ساختار Al-MCM-41 ۳۵
- شکل (۵-۱): ترشیو- بوتیل دارشدن آنیسول ۳۶
- شکل (۱-۳): طیف XRD با زاویه کم (a) (b 10 wt.% TPA/Al-MCM-41(Si/Al:40) ۵۶
- MCM-41 ۵۶
- شکل (۲-۳): طیف XRD با زاویه کم (a) TPA (b 10 wt.% TPA/Al-MCM-) ۵۷
- 41(Si/Al:40) ۵۷
- شکل (۳-۳): SEM بستر نانو TPA/Al-MCM-41 ۵۸
- شکل (۴-۳): طیف FT-IR با (a) TPA/Al-MCM-41 (b 10% TPA/MCM-41) ۵۹

فصل اول: مقدمه

۱-۱- معرفی ساختار پیران‌ها و بنزوپیران‌ها

پیران‌ها ترکیبات هتروسیکلی هستند که دارای ساختار ۶ اتمی اکسیژن دار می‌باشند. به طور کلی پیران‌های غیر اشباع را به سه دسته تقسیم می‌کنند: ۲-H-پیران، ۴-H-پیران و کاتیون پیریلیموم.



2H-Pyran

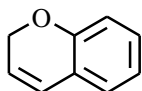


4H-Pyran

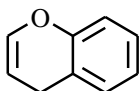


Pyrylium

اگر مشتق‌های پیران دارای یک حلقه اضافی بنزن باشند، بنزوپیران نامیده می‌شوند. ترکیباتی مانند ۲- $1-H$ -بنزوپیران و ۴- $1-H$ -بنزوپیران نمونه‌هایی از این نوع هستند.

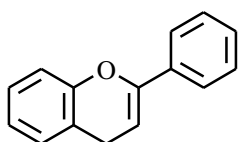


2H-1-Benzopyran

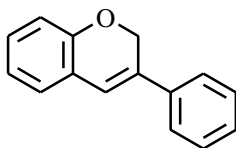


4H-1-Benzopyran

بنزوپیران‌های دارای یک عامل فنیلی، مشتق‌های فنیلی بنزوپیران‌ها، مانند فلاون و ایزو فلاون را تشکیل می‌دهند.

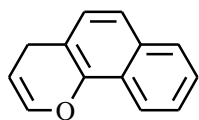


Flavene

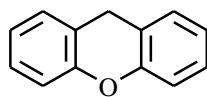


Isoflavene

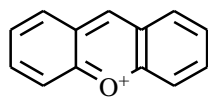
برخی از ترکیبات بنزنی پیران‌ها، بیش از یک حلقه بنزنی دارند که از این دسته ترکیبات می‌توان به بنزو[h]کرومن، زانتن و زانتیلیم اشاره کرد.



Benzo[h]chromene

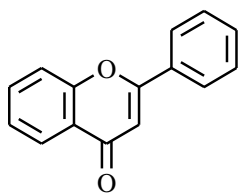


Xanthene

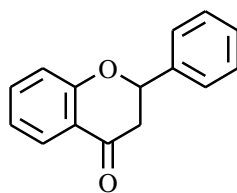


Xanthylum

فلاونوئیدها گروهی دیگر از بنزوپیران‌ها می‌باشند. این ترکیبات از نظر بیولوژیکی مهم بوده و می‌توان آن‌ها را به مقدار فراوان از گیاهان بومی ایران به دست آورد. فلاون‌ها و فلاوانون‌ها نمونه‌ای از این ترکیبات هستند که روی حلقه‌ی پیران یا بنزوپیران دارای استخلاف می‌باشند.

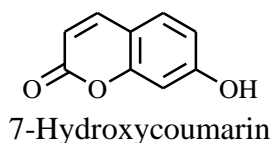
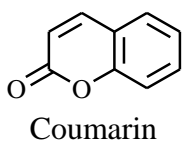


Flavone



Flavanone

کومارین‌ها دسته مهم دیگری از پیران‌ها هستند که از نظر بیولوژیکی و دارویی اثرات متنوعی بر سوخت و ساز و رشد سلول‌ها و تنظیم سیستم ایمنی دارند، همچنین اثرات درمانی بر روی سرطان پروستات، برخی از بیماری‌های مربوط به ساختار لنفاوی پوست و ترمیم زخم‌های ناشی از سوختگی دارند [۲۱].



۱-۲- خواص و کاربرد پیران‌ها و بنزوپیران‌ها

۱-۲-۱- خواص بیولوژیکی پیران‌ها و مشتقات آن‌ها

تتراهیدروبنزو[*b*]پیران و مشتقات‌شان دسته مهمی از ترکیبات آلی بوده که در سال‌های اخیر به علت طیف وسیع دارویی و بیولوژیکی [۳] توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ترکیبات دارای این نوع سیستم حلقوی، اثرات دارویی متنوعی از جمله منقبض کننده، مدر، ضد انعقاد، ضد سرطان و ضد شوک آنافیلاکسی دارند [۴]. مشتق‌های بنزوپیران به عنوان تنظیم کننده‌های مهم جهت نقل و انتقال کاتیون پتاسیم به کار می‌روند [۵].

تتراهیدروبنزو[*b*]پیران‌ها یک سیستم حلقه‌ای هتروسیکل با ویژگی‌های ممتاز هستند که تعداد زیادی از مشتق‌های آن اثرات دارویی مفیدی دارند [۶]. علاوه بر این، واحدهای ساختاری یک دسته از فرآورده‌های طبیعی را تشکیل می‌دهند [۷]. برخی از ۲-آمینو-تتراهیدروپیران‌ها به عنوان مواد فعال نوری، در فعالیت‌های فتوشیمیایی شرکت دارند [۸].

۱-۲-۲- کاربرد بنزوپیران‌ها و مشتق‌های آن

باتوجه به این‌که بنزوپیران‌ها هم به طور طبیعی وجود دارند و هم به صورت مصنوعی و نیمه مصنوعی می‌توان سنتز نمود، کاربردهای وسیعی می‌توانند داشته باشند از جمله:

۱-۲-۲-۱- ترکیبات و نمک‌های فتوکرومیک

فتوکرومیسوم یا تغییر رنگ در اثر تابش شدید نور، در اثر جذب پرتوهای الکترومغناطیس در دو حالت از یک ماده‌ی شیمیایی که طیف جذبی متفاوت دارند ایجاد می‌شود [۹]. ترکیب‌های

دی‌هیدروبنزوپیران که دارای یک حلقه‌ی هتروسیکل ثانویه هستند و به دو اتم کربن در حالت اسپیرو متصل باشند، از گروه‌های اصلی ترکیبات فتوکرومیک به شمار می‌روند [۱۰].

۱-۲-۲- ساختارهای بنزوپیرانی به عنوان رنگدانه

تعداد زیادی از رنگدانه‌ها دارای حلقه پیرانی مانند کومارین‌ها و رودامین‌ها از مشتقات بنزوپیران‌ها هستند. کومارین‌ها به عنوان رنگدانه‌های لیزری و فلورسنت [۱۱] و درخشان‌کننده‌های نوری به کار می‌روند [۱۲].

۱-۲-۳- استفاده در سنتزهای شیمیایی

- اتصال گروه‌های جدید مانند متیل‌سولفونیل‌آمینوفنول، به حلقه‌ی هیدروکسی-بنزوپیران موجود در ساختار ویتامین E، داروهای جدید ضد آریتمی و آنتی‌اکسیدانی را تولید می‌کند [۱۳].

- برخی از ترکیبات پیرانی در محافظت و سنتز بسیاری از ترکیبات و گروه‌ها نقش دارند و نمونه‌ی طبیعی آن D-گلوکز است که در سنتز تعدادی از فرمون‌های حشرات کاربرد دارند [۱۴].

- رنگ‌های نوین، با استفاده از اتصال ۴-هیدروکسی-۲H-۱-بنزوپیران-۲-اون (۴-هیدروکسی کومارین) با ترکیبات دیگر تهیه شده‌اند [۱۵].

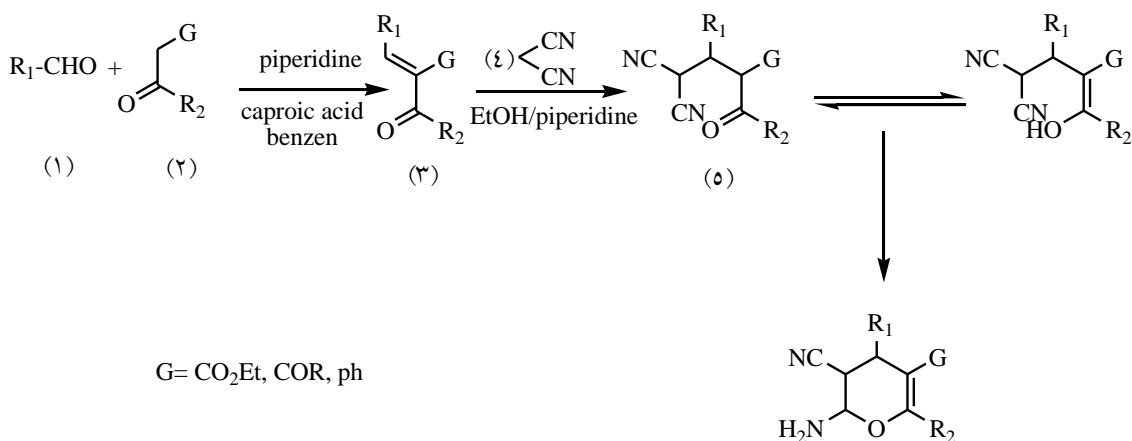
- دسپیروکتال‌ها از دی‌ال‌های مجاور به صورت انتخابی محافظت می‌کنند، یعنی اگر یک دی‌ال مجاور و یک غیر مجاور موجود باشد از دی‌ال مجاور محافظت می‌کند [۱۶].

۱-۳- واکنش‌های تهیه بنزوپیران‌ها

۱-۳-۱- سنتز پیران کربونیتریل‌های دارای استخلاف آلکیل

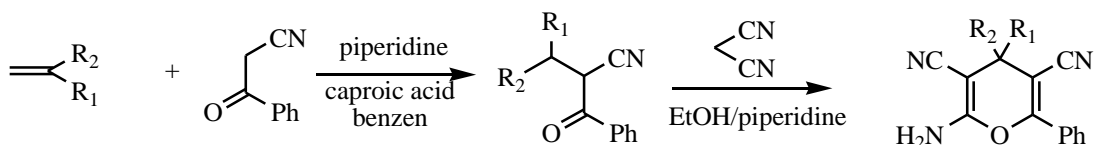
در این دسته از واکنش‌ها ابتدا در اثر تراکم نوونگل یک آلدهید (۱) با یک متیلن فعال (۲)، پروپانون (۳) دارای استخلاف مناسب تهیه شده که از واکنش محصول حاصله با مالونونیتریل (۴)، کتونیتریل

(۵) به دست می‌آید. کتونیتریل تولید شده از طریق حمله نوکلئوفیلی اکسیژن انولی به گروه سیانو، واکنش حلقوی شدن اتفاق می‌افتد (طرح ۱-۱).



طرح (۱-۱)

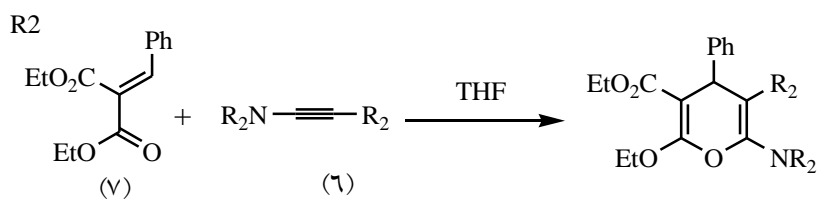
با روشی مشابه روش بالا می‌توان تتراهیدروپیران‌های دارای استخلاف ۴،۴-دی‌آلکیل را نیز تهیه کرد. در این روش از افزایش مالونونیتریل به پروپان به دست آمده از تراکم کتون‌ها با ۵-سیانواستو-فنون، تتراهیدروپیران دارای دو گروه آلکیل در موقعیت ۴ به دست می‌آید [۱۷] طرح (۲-۱).



طرح (۲-۱)

۱-۳-۲- واکنش هترودیلز آلدرد

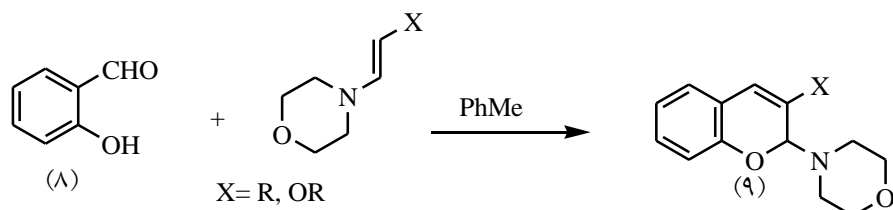
یکی از روش‌های تهیه تتراهیدروپیران‌ها واکنش بین آلکین (۶) و ترکیبات آلفا و بتا سیر نشده‌ی کربونیل‌دار (۷) می‌باشد. آلکین‌آمین‌ها معمولاً به عنوان دی‌انوفیل عمل کرده و پیران‌ها را با بازده قابل ملاحظه‌ای تولید می‌کنند. این واکنش فضا‌گزین و شیمی‌گزین است [۱۸] طرح (۳-۱).



طرح (۳-۱)

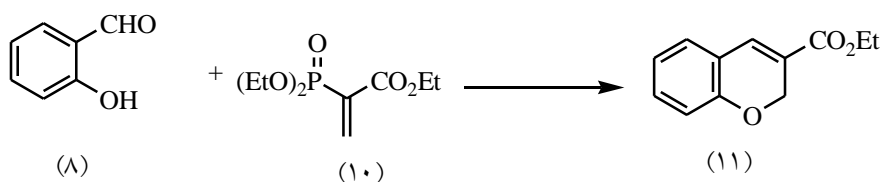
۳-۳-۱- سنتز مشتقات بنزوپیران با استفاده از سالیسیل آلدهید

از واکنش بین سالیسیل آلدهید (۸) با ترکیبات غیر اشباع در حضور باز، کرومنها (۹) که از انواع بنزوپیرانها هستند تولید می‌شوند. واکنش ابتدا از طریق واکنش مایکل و سپس حلقه‌زایی پیش می‌رود [۱۹] طرح (۴-۱).



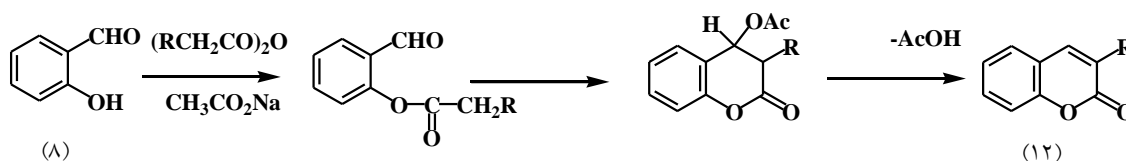
طرح (۴-۱)

از واکنش سالیسیل آلدهید با اتیل-۲-دی‌اتیل-فسفواکریلات (۱۰)، از طریق واکنش درون مولکولی هورنر-امونز، مشتق کرومین-۳-کربوکسیلات (۱۱) تهیه می‌شود [۲۰] طرح (۵-۱).



طرح (۵-۱)

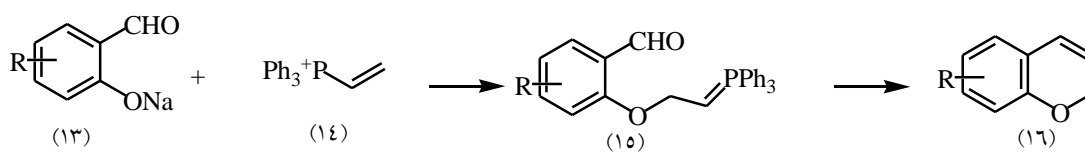
در این واکنش که به تراکم پرکین معروف است، سالیسیل آلدهید با کربوکسیلیک اسید انیدرید در حضور نمک سدیم استات گرم می‌شود، در نتیجه گروه فنولی آسیل دار می‌شود و با حمله‌ی فرم انولی به گروه آلدهید و سپس لاکتونی شدن و حذف یک مولکول استیک اسید، کومارین‌های (۱۲) مربوطه تشکیل می‌شود [۲۱] طرح (۶-۱).



طرح (۶-۱)

۱-۳-۴- واکنش ویتگ^۱

نمک‌های سدیم سالیسیل آلدهید (۱۳) با نمک‌های وینیل‌تری‌فنیل فسفونیوم (۱۴) واکنش داده و ایلید (۱۵) به دست آمده طی یک واکنش ویتگ درون مولکولی کروم‌ها (۱۶) را تولید می‌کند [۲۲] طرح (۷-۱).

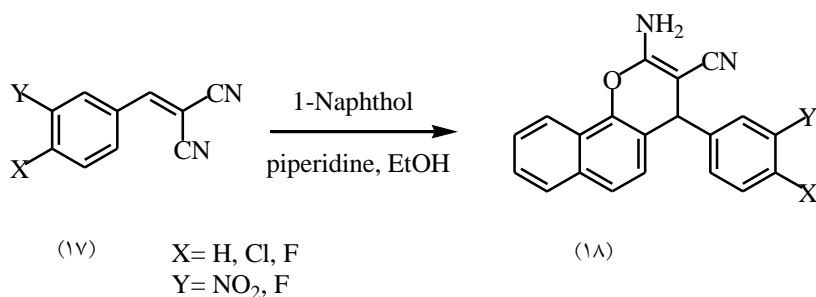


طرح (۷-۱)

^۱ Wittig

۱-۳-۵- سنتز ۲-آمینو-پیران با استفاده از ۱-نفتول

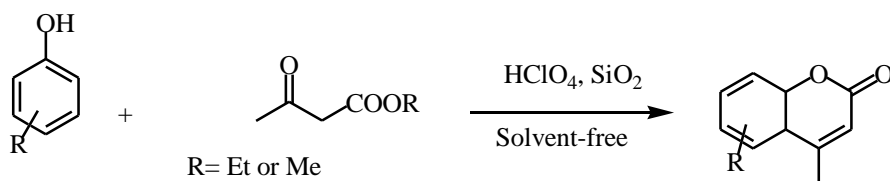
واکنش ۱-نفتول با بنزیلیدین مالونیتریلها (۱۷) در حضور پپیریدین، مشتق‌های ۲-آمینو-۴-آریل-تتراهیدرونفتو[۱,۲-*b*] پیران-۳-کربونیل (۱۸) را تولید می‌کند. این واکنش جالب از طریق حمله‌ی مایکل کربن نفتول به نیتریل غیر اشباع و بعد حمله اکسیژن به نیتریل و سپس حلقوی شدن و تشکیل ایزومر ایمن-انامین رخ می‌دهد. این دسته از ترکیبات دارای خواص بیولوژیکی جالب توجهی هستند [۲۳] طرح (۸-۱).



طرح (۸-۱)

۱-۳-۶- واکنش پچمن^۱

واکنش پچمن که برای تهیه‌ی کومارین‌ها استفاده می‌شود، به خاطر کاربردی بودن و در دسترس بودن مواد اولیه‌ی آن (فنول‌ها و بتا-دی‌کربونیل‌ها) بسیار ارزشمند است. در سنتز کومارین‌ها به روش تراکم پچمن، کاتالیست‌ها و شرایط واکنشی مختلفی انجام شده است [۲۴] طرح (۹-۱).



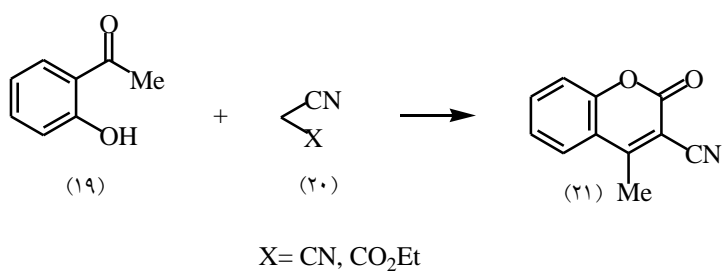
طرح (۹-۱)

¹ Petchman

۱-۳-۷- سنتز مشتقات بنزوپیران با استفاده از ۲-هیدروکسی استوفنون

از تراکم مخلوط اکی مولار اورتو-هیدروکسی استوفنون (۱۹) و یکی از ترکیبات مالونونیتریل یا اتیل سیانو استات (۲۰) در حلال بنزن حاوی آمونیوم استات و ۲ میلی لیتر استیک اسید تحت شرایط رفلاکس به مدت ۶ ساعت محصول مورد نظر، ۳-سیانو-۴-متیل کومارین (۲۱) به دست می آید [۹]

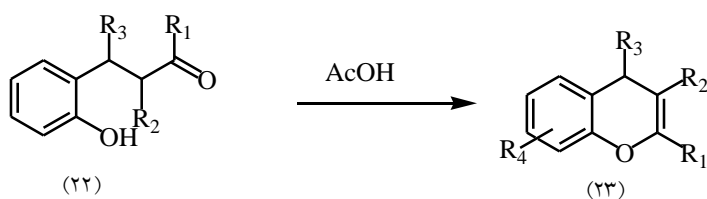
طرح (۱۰-۱).



طرح (۱۰-۱)

۱-۳-۸- حلقه زایی کاتالیز شده اسیدی

۳- (۲-هیدروکسی فنیل) پروپان-۱-اونها (۲۲) در مجاورت استیک اسید، مشتقات ۴-هیدروکسی-۱-بنزوپیرانها (۲۳) را مطابق واکنش زیر ایجاد می نمایند [۲۵] طرح (۱۱-۱).



طرح (۱۱-۱)