

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

سنتز سه یا شبه پنج جزیی مشتقات مونو و بیس-۱،۲- دی هیدرو

پیریمیدو [۱،۲-a] بنزایمیدازول در حضور کاتالیزگر آلوم

و

سنتز و بررسی خصوصیات مشتقات جدید فتالوسیانین‌های فلز دار

حاوی ایمیدازول پر استخلاف

پژوهشگر :

فهمیه بیات

استاد راهنما :

دکتر علیرضا کریمی

استاد مشاور :

دکتر خلیل فقیهی

تابستان ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

سنتز سه یا شبه پنج جزئی مشتقات مونو و بیس-۲،۱- دی هیدرو
پیریمیدو [a-۲،۱] بنزایمیدازول در حضور کاتالیزگر آلوم

و

سنتز و بررسی خصوصیات مشتقات جدید فتالوسیانین‌های فلز دار
حاوی ایمیدازول پراستخلاف

توسط:

فهمه بیات

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی (گرایش آلی)

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه:

دکتر علیرضا کریمی (استاد راهنما و رئیس کمیته).....استادیار

دکتر خلیل فقیهی (استاد مشاور).....دانشیار

دکتر حمید خانمحمدی (استاد مدعو).....دانشیار

تابستان ۱۳۹۰

فهرست

I فهرست

VII چکیده

IX جدول نمادها

۱ فصل اول

۱ بخش اول

۱ (مقدمه)

۲-۱-۱-۱ واکنش های چند جزئی

۳-۱-۱-۱ واکنشهای چند جزئی بر پایه مالونونیتریل با عبور از تراکم کنووناگل:

۱-۳-۱-۱-۱ واکنشهای سه جزئی آلدهید یا کتون و مالونونیتریل با ترکیبات حاوی واحد C-C-O:

۲-۳-۱-۱-۱ واکنشهای سه جزئی آلدهید یا کتون و مالونونیتریل با ترکیبات حاوی واحد C-C-N:

۳-۳-۱-۱-۱ واکنشهای سه جزئی آلدهید یا کتون و مالونونیتریل با ترکیبات حاوی واحد N-C-N:

۴-۱-۱-۱ هتروسیکل‌های شش عضوی با دو اتم نیتروژن:

۱-۴-۱-۱-۱ پیریمیدینها

۲-۴-۱-۱-۱ دی هیدرو پیریمیدینها:

۳-۴-۱-۱-۱ سنتز ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین - $2(1H)$ -اون

۴-۴-۱-۱-۱ سنتز مشتقات بنزو[۵،۴]ایمیدازو[۱،۲]پیریمیدین:

۵-۴-۱-۱-۱ سنتز ترکیبات دی هیدرو- پیریمیدو [a-۲،۱] بنزایمیدازول

۱۷ ۱-۱-۵-کاتالیزگر:
۱۷ ۱-۱-۵-۱- خصوصیات و کاربردهای آلوم:
۱۸ ۱-۱-۵-۲- استفاده از آلوم به عنوان کاتالیزگر:
۱۹ ۱-۱-۵-۳- خصوصیات کاتالیزگری آلوم:
۲۰ ۱-۱-۵-۴- چند نمونه از واکنشهای انجام گرفته با کاتالیزگر آلوم:
۲۲ فصل اول
۲۲ بخش دوم
۲۲ (عملیات تجربی)
۲۳ ۱-۲-۱- مقدمه
۲۴ ۱-۲-۲- مواد مصرفی و تجهیزات استفاده شده
۲۴ ۱-۲-۳- واکنشهای انجام گرفته برای سنتز ۲،۱- دی هیدروپیریمیدو [۱،۲-ا] بنزایمیدازولها:
۲۵
۲۵ ۱-۳-۲-۱- واکنشهای انجام گرفته با آلدئیدهای تک عاملی:
۲۵ ۱-۳-۲-۲- روش سنتز ترکیبات 4a-g در شرایط رفلاکس:
۲۶ ۱-۳-۳-۲- روش سنتز ترکیب 4h:
۲۶ ۱-۳-۴- روش سنتز ترکیبات 4a-4d و 4f-4g در دمای محیط
۲۶ ۱-۴-۲- واکنشهای انجام شده با آلدئیدهای دو عاملی:
۲۷ ۱-۵-۲- دادههای طیفی محصولات
۳۶ فصل اول
۳۶ بخش سوم
۳۶ (بحث و نتیجه گیری)

۳۷	۱-۳-۱- بهینه سازی شرایط واکنش با آلدئیدهای تک عاملی:
۳۷	۲-۳-۱- بهینه سازی درصد مولی کاتالیزگر مورد استفاده:
۳۸	۳-۳-۱- بهینه سازی حلال مورد استفاده در دمای محیط و رفلاکس:
۳۹	۴-۳-۱- بهینه سازی زمان واکنش در دمای محیط:
۴۲	۶-۳-۱- خصوصیات فیزیکی محصولات
۴۲	۷-۳-۱- تفسیر طیفها
۴۲	۱-۷-۳-۱- تفسیر طیفهای ترکیب 4a :
۴۴	۲-۷-۳-۱- تفسیر طیفهای ترکیب 4d
۴۵	۳-۷-۳-۱- تفسیر طیفهای ترکیب 4f
۴۶	۴-۷-۳-۱- تفسیر طیفهای ترکیب 4i
۴۷	۸-۳-۱- مکانیسم واکنش:
۴۹	۹-۳-۱- مزایای روش سنتزی به کار رفته در این تحقیق:
۵۱	فصل دوم
۵۱	بخش اول
۵۱	(مقدمه)
۵۲	۱-۲- فتالوسیانینها
۵۳	۱-۱-۲- حلالیت فتالوسیانینها
۵۴	۱-۱-۲- بهبود حلالیت در آب
۵۶	۲-۱-۱-۲- بهبود حلالیت در حلالهای آلی
۵۸	۲-۱-۲- خواص طیف جذبی فتالوسیانینها
۵۹	۳-۱-۲- کاربرد فتالوسیانینها

۶۰	۱-۳-۱-۲- کاربرد فتالوسیانینها در اپتیک غیر خطی.....
۶۰	۲-۳-۱-۲- کاربرد فتالوسیانینها در درمان فتودینامیکی.....
۶۲	۳-۳-۱-۲- کاربرد فتالوسیانینها به عنوان کاتالیست.....
۶۳	۴-۳-۱-۲- کاربرد فتالوسیانینها در سنسورها.....
۶۴	۴-۱-۲- تهیه فتالوسیانینها.....
۶۴	۵-۱-۲- کاربرد و اهمیت ایمیدازولها.....
۶۵	۶-۱-۲- روشهای سنتزی جدید در تولید ایمیدازولها.....
۶۹	فصل دوم.....
۶۹	بخش دوم.....
۶۹	(عملیات تجربی).....
۷۰	۱-۲-۲- مقدمه.....
۷۱	۲-۲-۲- مواد مصرفی.....
۷۲	۳-۲-۲- سنتز مواد اولیه.....
۷۲	۱-۳-۲-۲- سنتز ایمیدازول چهار استخلافی حاوی یک گروه هیدروکسی (A_1, A_2):.....
۷۳	۲-۳-۲-۲- سنتز ایمیدازول چهار استخلافی حاوی دو گروه هیدروکسی (A_3):.....
۷۳	۳-۳-۲-۲- فتالونیتریل دار کردن ترکیبات ایمیدازول.....
۷۳	۱-۳-۳-۲-۲- فتالونیتریل دار کردن ترکیبات A_1 و A_1 جهت سنتز ترکیبات B_1 و B_2 :.....
۷۴	۲-۳-۳-۲-۲- فتالونیتریل دار کردن ترکیب A_3 جهت سنتز ترکیب B_3 :.....
۷۵	۴-۲-۲- سنتز ترکیبات فتالوسیانینها.....
۷۵	۱-۴-۲-۲- سنتز فتالوسیانینها I-IV در شرایط مایکروویو.....
۷۵	۲-۴-۲-۲- سنتز فتالوسیانینها I-IV در شرایط رفلکس.....

۷۶ سنتز کبالت فتالوسیانین V در شرایط مایکروویو
۷۶ سنتز کبالت فتالوسیانین V در شرایط رفلاکس
۷۷ سنتز فتالوسیانین VI-VII از ایمیدازول B ₃
۷۹ روش خشک کردن پتاسیم کربنات و نمکهای فلزی مورد استفاده
۷۹ پتاسیم کربنات
۷۹ نیکل کلراید ۶-آبه
۷۹ کبالت کلراید ۶-آبه
۷۹ شناسایی مواد اولیه سنتز شده:
۸۰ شناسایی ایمیدازولهای A ₁ -A ₃
۸۲ شناسایی ایمیدازولهای فتالونیتریلدار شده B ₁ -B ₃
۸۴ شناسایی فتالوسیانینهای I-VII:
۹۲ فصل دوم
۹۲ بخش سوم
۹۲ (بحث و نتیجه گیری)
۹۳ مقدمه ۱-۳-۲
۹۴ خصوصیات فیزیکی محصولات ۲-۳-۲
۹۶ تفسیر طیفها ۳-۳-۲
۹۷ بررسی طیفهای UV-Vis: ۴-۳-۲
۹۷ بررسی طیفهای UV-Vis ترکیبات B ₁ -B ₂ : ۱-۴-۳-۲
۹۷ تئوری تجمع پذیری ۲-۴-۳-۲
۱۰۰ بررسی تجمع پذیری و طیفهای UV-Vis فتالوسیانینهای I-V: ۳-۴-۳-۲

۱۰۶.....: خواص حرارتی: ۲-۳-۵

۱۱۱.....: بررسی مکانیسم واکنشهای صورت گرفته: ۲-۳-۶

۱۱۴.....: مزایای فتالوسیانینهای سنتز شده و روش سنتزی به کار رفته در این تحقیق: ۲-۳-۷

۱۱۵.....: فصل سوم.....

۱۱۵.....: (طیفها و ترموگرامها)

۱۷۷.....: منابع.....

چکیده

پایان نامه حاضر شامل دو بخش مجزا است.

بخش اول

در این بخش، روشی ساده و کارا برای سنتز مشتقات مونو و بیس-۱،۲- دی هیدرو پیریمیدو [a-۲،۱] بنزایمیدازول بر اساس واکنش چند جزئی مالونونیتریل، ۲-آمینوبنزایمیدازول و آلدهیدها با استفاده از کاتالیزگر آلوم ارائه شده است.

سنتز مشتقات مونو پیریمیدو [a-۲،۱] بنزایمیدازول بوسیله تراکم سه جزئی مالونونیتریل، ۲-آمینوبنزایمیدازول و آلدهیدها در حضور کاتالیزگر آلوم به مقدار ۱۰٪ مولی انجام گرفته است.

مشتقات بیس پیریمیدو [a-۲،۱] بنزایمیدازول از طریق واکنش شبه پنج جزئی ایزوترفتالدهید و یا ترفتالدهید (۱ میلی مول)، مالونیتریل (۳ میلی مول)، و ۲-آمینوبنزایمیدازول (۲ میلی مول) و در حضور کاتالیزگر آلوم به مقدار ۱۰٪ مولی سنتز شده‌اند. نوع ایزومر بدست آمده از روی طیف NOE شناسایی شده است. زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، استفاده از کاتالیزگر دوست دار محیط زیست و سادگی خالص سازی محصول واکنش، از مزایای این روش سنتزی است.

بخش دوم

در بخش دوم این تحقیق، مشتقات جدیدی از فتالوسیانین‌های حاوی ایمیدازول‌های پر استخلاف تهیه شده است. ابتدا ترکیب ایمیدازول پر استخلاف، از واکنش چند جزئی بنزیل، ۴-آمینو فنل و آلدهید مربوطه تهیه گردید و خالص سازی شد. سپس ایمیدازول پر استخلاف بدست آمده با ۴-نیترو فتالونیتریل در حضور پتاسیم کربنات واکنش داده شد و مشتق

فتالونیتریلی که در موقعیت چهار آن ایمیدازول پراستخلاف جایگزین شده است بدست آمد. در مرحله بعد فتالونیتریل حاوی ایمیدازول پراستخلاف در حلال DMF و یا DMAE در حضور کاتیون‌های فلزی مختلف و کاتالیزگر DBU تحت تابش امواج ماکروویو و یا رفلاکس قرار گرفت و مشتقات فتالوسیانین مربوطه سنتز شدند و جذب UV-Vis آنها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین این ترکیبات با استفاده از IR، $^1\text{H-NMR}$ ، MALDI-TOF-MS، UV-Vis و TGA مورد شناسایی قرار گرفتند.

جدول نمادها

ردیف	نماد	نام
۱	FT- IR	طیف مادون قرمز
۲	¹ H-NMR	طیف رزونانس مغناطیس هسته پروتون
۳	¹³ C-NMR	طیف رزونانس مغناطیس هسته کربن
۴	TLC	کروماتوگرافی لایه نازک
۵	CHN	آنالیز عنصری (درصد کربن، هیدروژن،.....)
۶	DMSO	دی متیل سولفواکساید
۷	DMAE	N,N دی متیل آمینو اتانول
۸	DBU	۸.۱- دی آزا بای سیکلو دک- ۷- ان
۹	DMF	دی متیل فرمامید
۱۰	MALDI	یونیزاسیون لیزری به کمک ماتریکس
۱۱	TBAF	تترا بوتیل آمونیوم فلوراید
۱۲	CTAB	ستیل تری متیل آمونیوم برماید
۱۳	[bmlm]OH	۱-بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکسید
۱۴	HDMBAB	هگزا دسیل دی متیل بنزیل آمونیوم برماید
۱۵	BTBAC	بنزیل تری بوتیل آمونیوم کلراید
۱۶	-OAC	استات
۱۷	Pc	فتالوسیانین
۱۸	ν_{\max}	عدد موجی ماکزیمم
۱۹	N ₂	اتمسفیر نیتروژن

فصل اول

بخش اول

(مقدمه)

۱-۱-۱- واکنش های چند جزئی

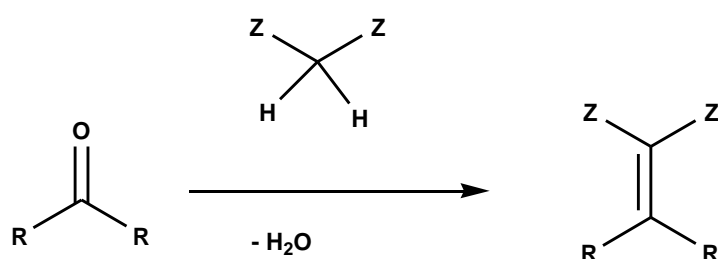
امروزه قسمت اعظم تحقیقاتی که در رشته‌های مختلف شیمی آلی صورت می‌گیرد بنحوی به ترکیبات هتروسیکل مربوط می‌شود، ترکیباتی که خواص بیولوژیکی بسیاری را از خود به نمایش می‌گذارند. گستردگی و پویایی این بخش از شیمی آلی موجب شده است که این ترکیبات جایگاه خاصی پیدا کنند و همواره مورد توجه دانشمندان باشند. از این رو محققان با بکار بردن روش‌ها و تکنیک‌های جدید و مدرن به تهیه ترکیبات هتروسیکل همت می‌گمارند. [۱]. واکنش‌های چند جزئی همواره یک روش سودمند در سنتز ترکیبات هتروسیکلی بوده‌اند. واکنش چند جزئی فرایندی است که در آن سه یا تعداد بیشتری از واکنش دهنده‌ها در یک ظرف واکنش با یکدیگر ترکیب شده و تولید یک محصول می‌کنند. برای اینکه یک واکنش جزء واکنش‌های چند جزئی محسوب شود باید اغلب اتم‌های هر واکنش دهنده در ساختار محصول نهایی دیده شود. طراحی واکنش‌های چند جزئی یک زمینه مهم در شیمی ترکیبی می‌باشد. مزیت اصلی واکنش‌های چند جزئی تک مرحله‌ای بودن آن‌ها می‌باشد. چندین تفاوت اساسی میان واکنش‌های چند جزئی نسبت به واکنش‌های دو مرحله‌ای وجود دارد. از جمله مزیت‌های واکنش‌های چند جزئی بهره‌ی بالای واکنش، جلوگیری از به هدر رفتن محصول و زمان کوتاه واکنش می‌باشد. به همین دلیل امروزه کوشش‌های زیادی برای انجام چنین واکنش‌هایی انجام شده است. در زیر چند نمونه از واکنش‌هایی که اخیراً برای تولید ترکیبات هتروسیکل انجام شده است ارائه شده است [۲].

۱-۱-۲- تراکم کنووناگل^۱:

یکی از روش‌های معمول موجود برای ساخت ترکیبات هتروسیکل بر اساس واکنش‌های چند جزئی، بکارگیری تراکم کنووناگل است. تراکم کنووناگل که بهبود یافته تراکم آلدولی می-

^۱ Knoevenagel

باشد، شامل افزایش نوکلئوفیلی ترکیب دارای هیدروژن فعال به گروه کربونیل است که در مرحله دوم حذف یک مولکول آب رخ می‌دهد (طرح ۱-۱). در این واکنش گروه کربونیل می‌تواند یک آلدهید یا کتون باشد. ترکیب دارای هیدروژن فعال دارای فرمول $Z-CH_2-Z$ یا $Z-CHR-Z$ است. Z باید یک گروه عاملی کشنده باشد تا بتواند به هیدروژن خصلت اسیدی کافی بدهد. مثال‌هایی از آن عبارتند از مالونونیتریل، دی اتیل مالونوات، مالونوبیک اسید و اتیل استواتات.



طرح ۱-۱

در این واکنش‌ها نمی‌توان از باز قوی استفاده کرد. در صورت استفاده از باز قوی خود تراکمی بین آلدهیدها یا کتون‌ها رخ می‌دهد. واکنش‌های جوالد^۱، سنتز فوران به روش فیست-بنری^۲، و سنتز پیریدین به روش هانش^۳ همگی دارای یک مرحله کنووناگل می‌باشند [۳].

۱-۱-۳- واکنش‌های چند جزئی بر پایه مالونونیتریل با عبور از تراکم کنووناگل:

قسمتی از پیشرفت شیمی واکنش‌های چند جزئی به توسعه روش‌های سنتز ترکیبات هتروسیکل با استفاده از مالونونیتریل می‌باشد. مالونونیتریل که پروپان دی نیتریل نیز نامیده می‌شود دارای فرمول $CH_2(CN)_2$ است. خصوصیت ساختمانی مهم این ترکیب که باعث کاربرد گسترده آن در واکنش‌های چند جزئی خصوصاً در تراکم کنووناگل شده است وجود دو

^۱ Gewald^۲ Feist-Benary^۳ Hantzsch

گروه سیانو در ساختار آن است. مالونونیتریل به خاطر حضور این دو گروه کشنده نسبتاً اسیدی است و PKa آن در آب برابر ۱۱ است. یکی از معمول‌ترین واکنش‌های مالونونیتریل تراکم کنووناگل آن با آلدهید و کتون‌ها می‌باشد. محصولی که بدین صورت تولید می‌شود آریلیدن یا آلکیلیدن مالونونیتریل نامیده می‌شود. ترکیب حاصل می‌تواند با یک جزء سوم دیگر واکنش داده و حلقه هتروسیکل تولید کند. جزء سوم می‌تواند یکی از واحدهای $C-C-O$ ، $C-C-N$ ، و یا $N-C-N$ را دارا باشد که دو سر واحدهای مذکور بعنوان نوکلئوفیل عمل می‌کنند. در ادامه به بررسی این دسته از واکنش‌ها می‌پردازیم [۴].

۱-۳-۱-۱- واکنش‌های سه جزئی آلدهید یا کتون و مالونونیتریل با ترکیبات حاوی

واحد $C-C-O$:

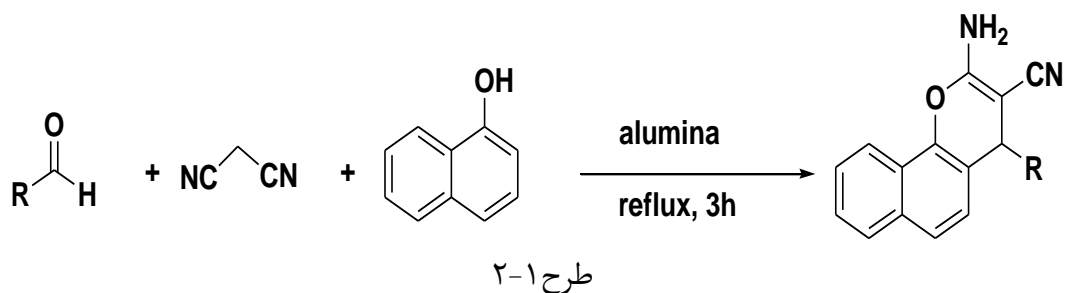
در این دسته از واکنش‌های سه جزئی، آلدهید یا کتون و مالونونیتریل ابتدا تراکم کنووناگل انجام می‌دهند و سپس جزء سوم که دارای واحد $C-C-O$ است و هر دو سر این واحد به عنوان هسته دوست عمل می‌کنند با حدواسط حاصل (آریلیدن یا آلکیلیدن مالونونیتریل) وارد واکنش شده و تولید ترکیبات هتروسیکل حاوی قطعه ۲- آمینو- $4H$ -پیران می‌نماید. برخی از ترکیباتی که می‌توانند به عنوان جزء سوم در این طبقه قرار بگیرند عبارتند از: نفتول، دیمدون، باربیتوریک اسید، ۴- هیدروکسی کومارین و...

نفتول

سنتز ترکیب حاوی قطعه ۲- آمینو- $4H$ -پیران‌ها با استفاده از واکنش سه جزئی مالونونیتریل، نفتول و آلدهیدهای آروماتیک انجام شده است. در این سنتز که در سال ۲۰۰۴ و توسط رایموندو مگی^۱ و همکاران انجام شد، با استفاده از کاتالیزگر آلومینا، در حلال آب و در

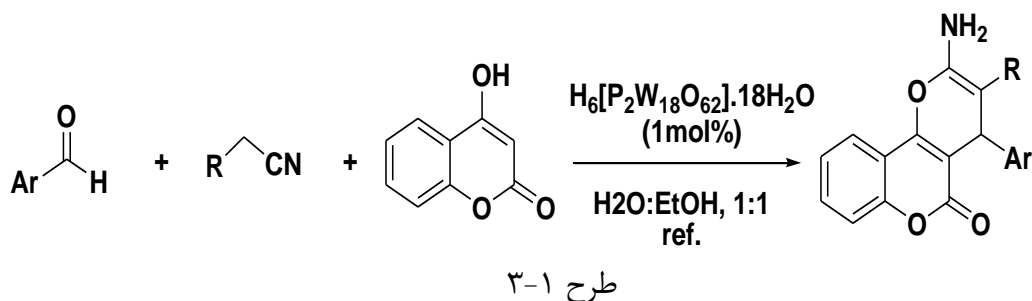
^۱ Raimondo Maggi

شرایط رفلاکس مشتقات ۲- آمینو-۴H- کرومنها سنتز شده‌اند (طرح ۱-۲) [۵]. انواع دیگری از کاتالیزورها که در این دسته از واکنش‌ها در سال‌های بعد مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: ید و کربنات پتاسیم در محیط آبی [۶]، نانو ذرات اکسید منیزیم [۷] و پاراتولوئن سولفونیک اسید [۸].



۴- هیدروکسی کومارین

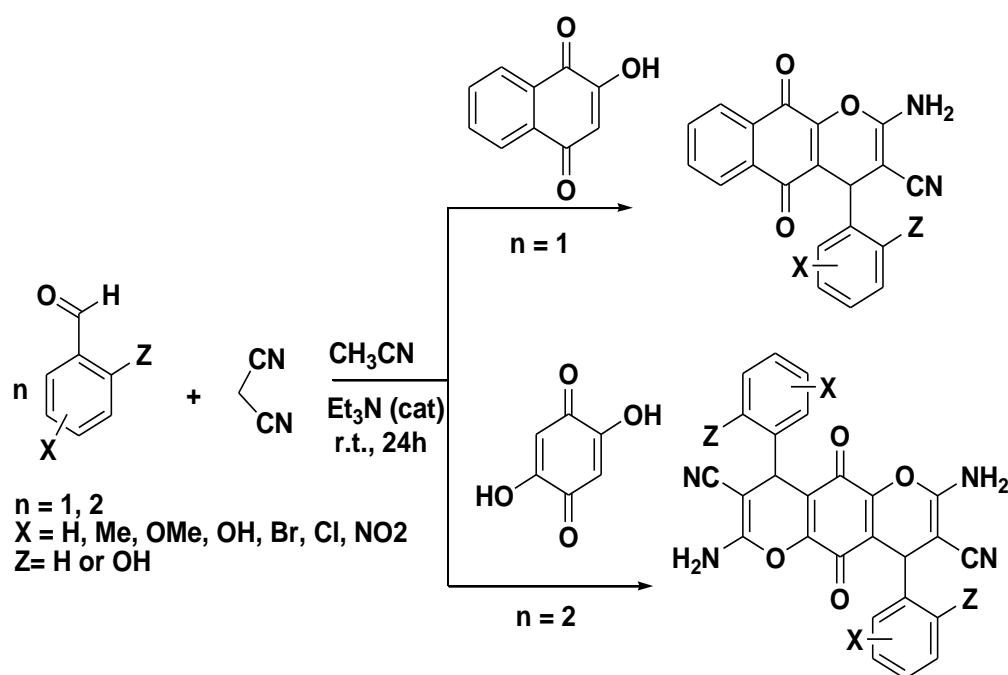
از طریق واکنش سه جزئی ۴- هیدروکسی کومارین، آلدهیدها، و مالونونیتریل مشتقات پیرانو کرومنها سنتز شده‌اند. برای مثال در سال ۲۰۰۸ تیم تحقیقاتی به سرپرستی مجید هروی با استفاده از کاتالیزور هتروپولی اسید $H_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 18H_2O$ در حلال آب و اتانول و شرایط رفلاکس مشتقات پیرانو کرومنها را سنتز کردند (طرح ۱-۳) [۹]. کاتالیزورهای دیگری همچون آلوم [۱۰]، دی آمونیوم هیدروژن فسفات و (S)- پرولین [۱۱] در این دسته از واکنش‌های چند جزئی بکار گرفته شده‌اند.



۲- هیدروکسی نفتالن-۱،۴- دیون و ۲،۵- دی هیدروکسی سیکلو هگزا-۱،۵- دی ان-۱،۴-دیون:

سنتز مشتقات چندین عامل دار بنزو کرومن ها و دی هیدرو پیرانو کرومن ها با استفاده از واکنش چند جزئی مالونونیتریل، آلدئیدهای آروماتیک و ۲- هیدروکسی نفتالن-۱،۴- دیون و یا ۵،۲- دی هیدروکسی سیکلو هگزا-۱،۵- دی ان-۴،۱-دیون انجام می شود. برای مثال در سال ۲۰۰۹

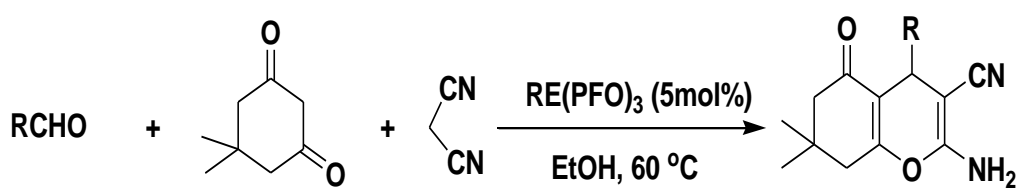
دکتر شعبانی به همراه تیم تحقیقاتی شان با استفاده از تری اتیل آمین به عنوان کاتالیست و در حلال استونیتریل سنتز این ترکیبات را گزارش کردند. این روش، روشی سریع و کارآمد می باشد. محصول به سادگی از طریق صاف کردن به دست می آید و خالص سازی اضافه تری نیاز نیست (طرح ۴-۱) [۱۲].



طرح ۴-۱

دایمدون

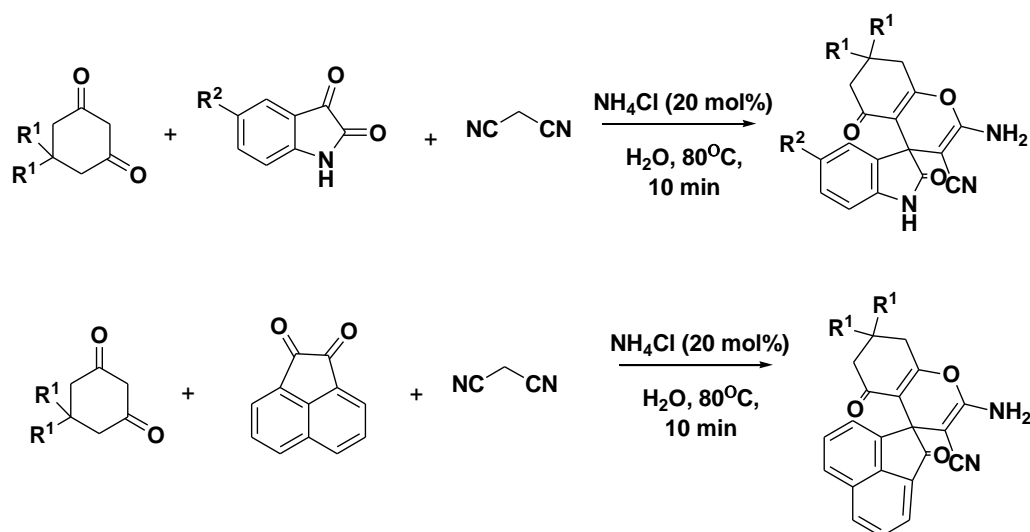
با استفاده از واکنش چند جزئی مالونونیتریل، آلدهید و دایمدون می توان مشتقات چندین عامل دار ۲-آمینو-۴-H-پیرانها را سنتز کرد. برای مثال در سال ۲۰۰۵ لی-مین وانگ^۱ و همکارانش با استفاده از آلدهیدهای آلیفاتیک، آلدهیدهای آروماتیک و آلدهیدهای غیر اشباع در موقعیت آلفا و بتا (همانند سینامالدهید) و در حضور پرفلورواکتانوات عناصر کمیاب خاک مانند $\text{La}(\text{PFO})_3$ یا $\text{Sm}(\text{PFO})_3$ که خاصیت اسید لویس دارند و به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده واقع شده‌اند در حلال اتانول در دمای 60°C این دسته از ترکیبات را سنتز کرده-اند (طرح ۵-۱) [۱۳]. از دیگر کاتالیزورهای استفاده شده در این واکنشها می توان به سدیم سلنات [۱۴]، تترا متیل آمونیم هیدروکساید [۱۵]، سدیم برمید [۱۶] و اکسید منیزیم [۱۷] اشاره کرد.



طرح ۵-۱

در واکنشهای چند جزئی مالونونیتریل با دایمدون اگر به جای آلدهید از کتون استفاده شود مشتقات اسپایرو پیرانها حاصل می شود. برای مثال در سال ۲۰۰۹ مینو دبیری و همکارانش مشتقات ۲-آمینو اسپایرو پیرانها را با استفاده از کاتالیزور NH_4Cl و از طریق واکنش چند جزئی اسفنتن کینون یا آیزاتین، ۳،۱-دی کربونیل و مالونونیتریل در حلال آب در دمای 80°C در مدت ۱۰ دقیقه بدست آوردند (طرح ۶-۱) [۱۸]. این نوع واکنشها با استفاده از کاتالیزور تری اتیل-بنزیل آمونیوم کلراید نیز بدست می آیند [۱۹].

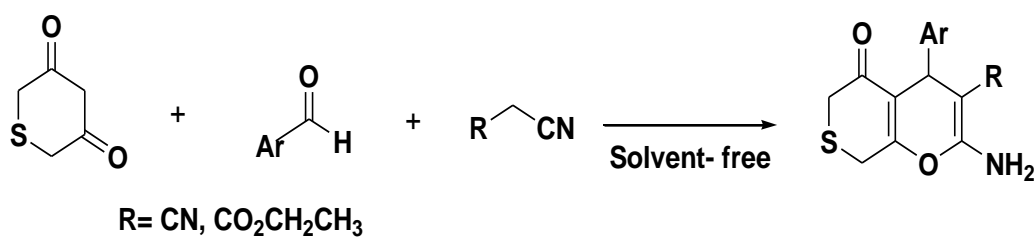
^۱ Li-Min Wang



طرح ۱-۶

۲H-تایوپیران-۵،۳(۴H،۶H)-دیون

سنتز ترکیبات حاوی قطعه ۲-آمینو-۴H-پیران که در ساختارشان گوگرد نیز وجود داشته باشد، با استفاده از واکنش سه جزئی ۲H-تایوپیران-۵،۳(۴H،۶H)-دیون، آلدهیدهای آروماتیک و مالونیتریل یا اتیل سیانو استات در شرایط بدون حلال و بدون کاتالیزگر در سال ۲۰۰۹ توسط تیم تحقیقاتی به سرپرستی شوچیانگ تو^۱ انجام گرفته است و مشتقات تایوروتنون‌ها حاصل شده است (طرح ۱-۷) [۲۰].



طرح ۱-۷

^۱ Shujiang Tu