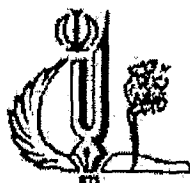


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

90/10



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی و بیوشیمی

## پایان نامه

برای دریافت درجه دکتری تخصصی (Ph.D) در رشته شیمی آلی

## عنوان

سنتز ترکیبات جدیدی بر پایه آمینوپایرون و برومومتیل پایرونها

استاد راهنما

دکتر عزیز شهریسا

استادان مشاور

دکتر علی اکبر انتظامی

دکتر کاظم دیندار صفا

پژوهشگر

مهناز سرائی

تیرماه ۸۶

۹۵ ۸۱۵

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۵

گروه شیمی آلی و بیوشیمی  
دانشکده شیمی  
دانشگاه گیلان

تقدیم به :

پدر بزرگوار

مادر عزیز

خواهران و برادران گرامی ام

بر خود لازم می‌دانم از تمامی کسانی که به نحوی در پیشرفت پایان نامه مرا یاری داده‌اند  
تقدیر و شکر نمایم:

- استاد راهنمای گرامی آقای دکتر عزیز شهریسا که در طول دوران تحصیل از راهنمایی‌های علمی و اخلاقی ایشان استفاده نموده‌ام.
- استاد بزرگوار آقای دکتر علی اکبر انتظامی و آقای دکتر کاظم دیندار صفا که امر مشاوره پایان نامه را بعهدہ داشتند.
- آقای دکتر جبار خلفی از دانشگاه اورمیہ و آقای دکتر حسن نمازی و آقای دکتر ناصر ارسلائی که زحمت داوری پایان نامه را تقبل نمودند.
- مدیریت محترم گروه شیمی آلی و اساتید محترم این گروه
- ریاست محترم دانشکده شیمی آقای دکتر مجیدی و معاون محترم پژوهشی آقای دکتر نیایی و معاون محترم آموزشی آقای دکتر خاندار
- مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز
- خانم رویا کبیری به جهت ثبت طیفهای  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  و خانم سیستانی به جهت ثبت طیفهای FT-IR
- پژوهشگاه صنعت نفت تهران به جهت ثبت طیفهای CHN و Mass
- دوستانم در آزمایشگاههای فتوشیمی، پلیمر و سایر آزمایشگاههای تحصیلات تکمیلی
- کارکنان دانشکده شیمی به ویژه انباردار محترم آقای ابراهیم نسیمی

نام خانوادگی دانشجو: سرائی

نام: مهناز

عنوان پایان نامه: سنتز ترکیبات جدیدی بر پایه آمینو پایرون و برومو متیل پایرونها

استاد راهنما: دکتر عزیز شهریسا

استادان مشاور: دکتر علی اکبر انتظامی و دکتر کاظم دیندار صفا

مقطع تحصیلی: دکتری رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: تبریز

دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۶/۴/۳۱ تعداد صفحه: ۲۳۷

کلید واژه‌ها:  $4H$ -پیران-۴-اون، سولفونامید، کاربامات، سولفونات، نمک سولفونیم، نمک هگزامینیوم، اپوکسید، انامین، پایرون کربالدئید، ایندول

چکیده:

۲- (۲-دی متیل آمینو نیل) -۶- فنیل - $4H$ - پیران -۴- اون و ۲- (۲-دی متیل آمینو نیل) -۶- متیل - $4H$ - پیران -۴- اون از ۲- متیل -۶- فنیل - $4H$ - پیران -۴- اون و ۲، ۶- دی متیل - $4H$ - پیران -۴- اون در حضور  $N, N$ -دی-متیل فرمامید دی متیل استال سنتز شدند. اکسیداسیون انامینها با پریدات سدیم به تشکیل ۴-اکسو-۶-فنیل- $4H$ -پیران-۲-کربالدئید و ۶-متیل-۴-اکسو- $4H$ -پیران-۲-کربالدئید منجر شد. ۲-متیل-۶- [۳-نیترو-۴-متیل (فنیل) - $4H$ -پیران-۴-اون از نیتراسیون ۲-متیل-۶- (۴-متیل فنیل) - $4H$ -پیران-۴-اون با نیتریک اسید دود کننده و سولفوریک اسید با بهره خوبی سنتز گردید. سپس در حضور  $N, N$ -دی متیل فرمامید دی متیل استال به انامین تبدیل گردید و از احیاء بعدی گروه نیترو و حلقه-بندی همزمان ۲- (۱ $H$ - ایندول -۶- ایل) -۶- متیل - $4H$ - پیران -۴- اون سنتز گردید. ۲- [۳- کلروسولفونیل -۴- متیل (فنیل) - $4H$ - پیران -۴- اون از واکنش ۲- (۴- متیل فنیل) -۶- فنیل - $4H$ - پیران -۴- اون با کلروسولفونیک اسید سنتز شد. از واکنش مشتق کلروسولفونیل با مورفولین، دی اتیل آمین و اتانول مشتقات سولفونامید و سولفونات سنتز شدند. همچنین مشتقات سولفونامید، کاربامات و آمید از واکنش ۳، ۵- بیس (۲- آمینو فنیل) - $4H$ - پیران -۴- اون با پاراتولوئن سولفونیل کلرید، اتیل کلروفورمات و بنزوئیل کلرید سنتز شدند. از واکنش ۲- (۴- برمومتیل فنیل) -۶- فنیل - $4H$ - پیران -۴- اون با نیترات نقره علاوه بر ۲- (۴- نیتروکسی متیل - فنیل) -۶- فنیل - $4H$ - پیران -۴- اون، ۲- (۴- هیدروکسی متیل فنیل) -۶- فنیل - $4H$ - پیران -۴- اون نیز بدست آمد.

ادامه چکیده فارسی:

از واکنش ۲-(۴-برومتیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون و ۲، ۶-بیس(۴-برومتیل فنیل)-۴H-پیران-۴-اون با دی‌متیل سولفید نمکهای سولفونیم سنتز گردیدند و از واکنش این نمکها با آریل آلدئیدها اپوکسیدهای مربوطه سنتز شدند.

نمکهای هگزآمینوم از واکنش ۲-(۴-برومتیل فنیل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون و ۲-(۴-برومتیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون با هگزامتیلن تترآمین سنتز گردیدند. هیدرولیز نمکهای هگزآمینوم به تشکیل ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-یل) بنزآلدئید و ۴-(۶-متیل-۴-اکسو-۴H-پیران-۲-یل) بنزآلدئید منجر شدند. علاوه بر هیدرولیز نمک هگزآمینوم، از اکسید شدن ۲-(۴-هیدروکسی متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون توسط منگنزدی اکسید نیز ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-یل) بنزآلدئید سنتز گردید. همچنین از واکنش ۲-(۴-برومتیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون در حلال دی‌متیل سولفوکسید نیز آلدئید فوق سنتز گردید.

## فهرست

صفحه	عنوان
	فصل اول : بررسی منابع
۱-۱-۴H-۴-پیران-۴-اون (۴-پایرون).....	۱
۲-۱-۴-پایرونها	۳
۲-۱-از طریق واکنش تراکمی کتون با استیک اسید .....	۳
۲-۲-۱-از واکنش دی اتیل استون دی کربوکسیلات با فنولها .....	۴
۲-۳-۱- آسیلاسیون نوع کلایزن کتونها با اتیل فنیل پروپیولات .....	۴
۲-۴-۱-از طریق حلقه زائی تری کتونها .....	۵
۲-۵-۱-از واکنش کتو دی این ها با اسید .....	۵
۲-۶-۱-از طریق تجزیه ترکیب دی آزونیم مالون دی آلدئید .....	۶
۲-۷-۱-از طریق واکنش ۱، ۳-دی اکسین-۴-اون با $\pi$ -بوتیل وینیل اتر .....	۶
۲-۸-۱-از واکنش استیل استون با کربن سوبوکسید .....	۷
۲-۹-۱-از طریق واکنش Vilsmeier Haack .....	۷
۲-۱۰-۱-از طریق واکنش انولات ۴-متوکسی-۳-بوتن-۲-اون با آسیل کلرید .....	۷
۲-۱۱-۱-از طریق $\beta$ -دی متیل آمینو انون .....	۸
۲-۱۲-۱-از واکنش دی پیوالویل کتون .....	۸
۲-۱۳-۱-از طریق هتروسیکل های دیگر .....	۹
۲-۱۳-۱-از طریق فوران .....	۹
۲-۱۳-۲-۱-از طریق ۲H-پیران-۲-اون .....	۱۰
۲-۱۳-۳-۱-از طریق ۳H-پیران-۳-اون .....	۱۰
۲-۱۳-۴-۱-از طریق اکسازول .....	۱۱
۲-۱۳-۵-۱-از طریق ایزواکسازول .....	۱۱
۳-۱-۴H-پیران-۴-اون .....	۱۱
۳-۱-۱-واکنش جانشین کردن اتم اکسیژن حلقه با نیتروژن .....	۱۱
۳-۲-۱-واکنش بر روی گروه کربونیل ۴H-پیران-۴-اون .....	۱۳

- ۱-۳-۳- واکنش با آلدئیدها ..... ۱۴
- ۱-۳-۴- پلیمریزاسیون  $4H$ -پیران-۴-اون ..... ۱۵
- ۱-۳-۵- واکنش جانیشینی هسته دوستی روی استخلاف متصل به حلقه ۴-پایرون ..... ۱۵
- ۱-۳-۶- سنتز ماکروسیکلها و سیکلوفن ها بر پایه  $4H$ -پیران-۴-اون ..... ۱۶
- ۱-۳-۷- جدا کردن پروتون اسیدی استخلاف متیل روی حلقه ۴-پایرون ..... ۱۹
- ۱-۳-۸- واکنشهای اکسیداسیون ..... ۱۹
- ۱-۳-۹- واکنشهای احیاء حلقه پایرون ..... ۲۰
- ۱-۳-۱۰- واکنشهای حلقه زایی ۴-پایرونها ..... ۲۱
- ۱-۳-۱۱- واکنش با الکتروفیلها ..... ۲۲
- ۱-۳-۱۲- واکنش با ایلید آزومتین ..... ۲۳
- ۱-۳-۱۳- واکنشهای فتو شیمیائی  $4H$ -پیران-۴-اون ..... ۲۴
- ۱-۴-۴- کاربردهای  $4H$ -پیران-۴-اون ..... ۲۵
- ۱-۵-۵- مشتقات بنزو پایرون ..... ۳۰
- ۱-۶-۶- هدف ..... ۳۱

### فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲- خشک کردن حلالها، تهیه و خالص سازی مواد اولیه ..... ۳۲
- ۲-۲- تهیه تری کتونها
- ۲-۲-۱- سنتز ۱، ۵-بیس(۴-متیل فنیل)-۱، ۳، ۵-پنتان تری اون (۱) ..... ۳۵
- ۲-۲-۲- سنتز ۱- (۴-متیل فنیل)-۵- فنیل، ۱، ۳، ۵- پنتان تری اون (۲) ..... ۳۶
- ۲-۲-۳- سنتز ۱- (۴-متیل فنیل)-۱، ۳، ۵- هگزان تری اون (۳) ..... ۳۶
- ۲-۲-۴- سنتز ۱- فنیل- ۱، ۳، ۵- هگزان تری اون (۴) ..... ۳۶
- ۲-۲-۵- سنتز اتیل ۶-فنیل-۲، ۴، ۶-تری اکسو هگزانوات (۵) ..... ۳۷
- ۲-۳-۳- تهیه ۴-پایرون
- ۲-۳-۱- سنتز ۲، ۶-بیس(۴-متیل فنیل)- $4H$ -پیران-۴-اون (۶) ..... ۳۷
- ۲-۳-۲- سنتز ۲- (۴-متیل فنیل)-۶-فنیل- $4H$ -پیران-۴-اون (۷) ..... ۳۷
- ۲-۳-۳- سنتز ۲-متیل ۶- (۴-متیل فنیل)- $4H$ -پیران-۴-اون (۸) ..... ۳۸



- ۲-۳-۴- سنتز ۲-متیل-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۹)..... ۳۸
- ۲-۳-۵- سنتز اتیل ۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-کریوکسیلات (۱۰)..... ۳۸
- ۲-۴-۲- سنتز ۲-هیدروکسی متیل-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۱)..... ۳۹
- ۲-۵-۲- سنتز ۲-(۲-دی متیل آمینو وینیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۲)..... ۳۹
- ۲-۶-۲- سنتز ۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-کربالدئید (۱۳)..... ۴۰
- ۲-۷-۲- روش دوم سنتز ۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-کربالدئید (۱۳)..... ۴۰
- ۲-۸-۲- سنتز ۳، ۵-دی فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۴)..... ۴۱
- ۲-۹-۲- سنتز ۳، ۵-بیس (۲-نیتر و فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۵)..... ۴۱
- ۲-۱۰-۲- سنتز ۳، ۵-بیس (۲-آمینو فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۶)..... ۴۱
- ۲-۱۱-۲- سنتز ۳، ۵-بیس [۲-(۴-تولیل سولفونامیدو) فنیل]-۴H-پیران-۴-اون (۱۷)..... ۴۲
- ۲-۱۲-۲- سنتز ۳، ۵-بیس (۲-تیل کارباماتو فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۸)..... ۴۳
- ۲-۱۳-۲- سنتز ۳، ۵-بیس (۲-بنز آمیدو فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۹)..... ۴۳
- ۲-۱۴-۲- سنتز ۲، ۶-بیس (۴-نیتر و فنیل)-۳، ۵-دی متیل تتراهیدرو-۴H-پیران-۴-اون (۲۰)..... ۴۴
- ۲-۱۵-۲- سنتز ۲، ۶-بیس (۴-آمینو فنیل)-۳، ۵-دی متیل تتراهیدرو-۴H-پیران-۴-اون (۲۱)..... ۴۴
- ۲-۱۶-۲- بروم دار کردن آریل پایرونها
- ۲-۱۶-۱- سنتز ۲، ۶-بیس (۴-بروم متیل فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۲۲)..... ۴۵
- ۲-۱۶-۲- سنتز ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۳)..... ۴۵
- ۲-۱۶-۳- سنتز ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۴)..... ۴۶
- ۲-۱۷-۲- سنتز دی متیل [۲-(۴-اکسو-۶-متیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزیل] سولفونیم برمید (۲۵)..... ۴۶
- ۲-۱۸-۲- سنتز ۲، ۶-بیس [دی متیل (۴-متیل فنیل) سولفونیم برمید]-۴H-پیران-۴-اون (۲۶)..... ۴۷
- ۲-۱۹-۲- سنتز نمک هگزامینیوم از ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۷)..... ۴۷
- ۲-۲۰-۲- سنتز نمک هگزامینیوم از ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۸)..... ۴۸
- ۲-۲۱-۲- واکنش ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۳) با نیترات نقره (۳۰ و ۲۹)..... ۴۹
- ۲-۲۲-۲- سنتز ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزآلدئید (۳۱)..... ۵۰
- ۲-۲۲-۱- روش دیگر برای سنتز ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزآلدئید (۳۱)..... ۵۰
- ۲-۲۳-۲- واکنش ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۳) با DMSO..... ۵۱
- ۲-۲۴-۲- سنتز ۴-(۶-متیل-۴-اکسو-۴H-پیران-۲-ایل) بنزآلدئید (۳۲)..... ۵۱

- ۵۲-۲-۲۵- سنتز ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزونیتریل (۳۳) ..... ۵۲
- ۵۲-۲-۲۶- روش دیگر تهیه ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزونیتریل (۳۳) ..... ۵۲
- ۵۳-۲-۲۷- سنتز ۲-[۳-(کلروسولفونیل-۴-متیل)فنیل]-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۴) ..... ۵۳
- ۵۳-۲-۲۸- سنتز ۲-[۳-(مورفولینوسولفونیل-۴-متیل)فنیل]-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۵) ..... ۵۳
- ۵۴-۲-۲۹- سنتز ۲-[۳-دی ائیل آمینوسولفونیل-۴-متیل)فنیل]-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۶) ..... ۵۴
- ۵۴-۲-۳۰- سنتز ۲-[۳-(توکسی سولفونیل-۴-متیل)فنیل]-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۷) ..... ۵۴
- ۵۵-۲-۳۱- سنتز ۲-متیل-۶-(۳-نیترو-۴-متیل فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۳۸) ..... ۵۵
- ۵۶-۲-۳۲- سنتز ۲-(۱H-ایندول-۶-ایل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۹) ..... ۵۶
- ۲-۳۳- روش عمومی سنتز اپوکسیدها:
- ۵۷-۲-۳۳-۱- سنتز ۲-فنیل-۶-[۴-(۳-فنیل اکسیرانیل)فنیل]-۴H-پیران-۴-اون (۴۰) ..... ۵۷
- ۵۷-۲-۳۳-۲- سنتز ۲-۴-۳-۴-متوکسی فنیل (اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۱) ..... ۵۷
- ۵۸-۲-۳۳-۳- سنتز ۲-فنیل-۶-[۴-(۳-پارا-تولیل اکسیرانیل)فنیل]-۴H-پیران-۴-اون (۴۲) ..... ۵۸
- ۵۸-۲-۳۳-۴- سنتز ۲-۴-۳-۴-نیتروفنیل (اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۳) ..... ۵۸
- ۵۹-۲-۳۳-۵- سنتز ۲-۴-۳-(۲-نیتروفنیل) اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۴) ..... ۵۹
- ۶۰-۲-۳۳-۶- سنتز ۲-۴-۳-(۴-کلروفنیل) اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۵) ..... ۶۰
- ۶۰-۲-۳۳-۷- سنتز ۲-۴-۳-(۲-کلروفنیل) اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۶) ..... ۶۰
- ۶۱-۲-۳۳-۸- سنتز ۲-فنیل-۶-[۴-(۳-استریل اکسیرانیل)فنیل]-۴H-پیران-۴-اون (۴۷) ..... ۶۱
- ۶۲-۲-۳۳-۹- سنتز ۲-۴-۳-نفتالن-۲-ایل (اکسیرانیل)فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۸) ..... ۶۲
- ۶۲-۲-۳۳-۱۰- سنتز ۲-۴-۳-(۴-فلوئورفنیل) اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۹) ..... ۶۲
- ۶۲-۲-۳۳-۱۱- سنتز ۲-۴-۳-(۴-ایزوپروپیل فنیل) اکسیرانیل [فنیل]-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۵۰) ..... ۶۲
- ۶۳-۲-۳۳-۱۲- واکنش دی متیل [۴-(۴-اکسو-۶-متیل-۴H-پیران-۲-ایل)بنزیل] سولفونیم برمید (۲۵) با ترفتالددید ..... ۶۳

- ۲-۳۳-۱۳- سنتز ۲، ۳- بیس [۴- (۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) فنیل] اکسیران (۵۳)
- ۶۴ .....
- ۲-۳۳-۱۴- سنتز ۲-فنیل-۶- [۴- (۳-پروپیل اکسیرانیل) فنیل]-۴H- پیران ۴-اون (۵۴)
- ۶۵ .....
- ۲-۳۴-۳۴- روش عمومی سنتز بیس اپوکسیدها:
- ۲-۳۴-۱- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۴-نیتروفنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۵۵) ..... ۶۶
- ۲-۳۴-۲- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۲-نیتروفنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۵۶) ..... ۶۶
- ۲-۳۴-۳- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۴-کلروفنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۵۷) ..... ۶۷
- ۲-۳۴-۴- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۲-کلروفنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۵۸) ..... ۶۷
- ۲-۳۴-۵- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۴-نفتالوفنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۵۹) ..... ۶۷
- ۲-۳۴-۶- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۴-استریل فنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۶۰) .... ۶۸
- ۲-۳۴-۷- سنتز ۲، ۶- بیس {۴- (۴-متوکسی فنیل) اکسیرانیل] فنیل}-۴H- پیران-۴-اون (۶۱)
- ۶۸ .....
- ۲-۳۵-۲۵- سنتز ۶-متیل-۴-اکسو-۴H-پیران-۲-کربالدئید (۶۲) ..... ۶۸
- ۲-۳۶-۳۶- سنتز کمپلکس مس به روش تمپلت (۶۳) ..... ۶۹
- ۲-۳۷-۳۷- سنتز [۴- (۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزیل] تری فنیل فسفونیم برمید (۶۴) ..... ۶۹
- ۲-۳۸-۳۸- سنتز ۲- (۴-آزیدومتیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۶۵) ..... ۷۰

## فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳-۱- هدف ..... ۷۱
- ۳-۲- بررسی سنتز ۱، ۵- بیس (۴- متیل فنیل)-۱، ۳، ۵- پنتان تری اون (۱) ..... ۷۱
- ۳-۳- بررسی سنتز ۱- (۴- متیل فنیل)-۵- فنیل-۱، ۳، ۵- پنتان تری اون (۲) ..... ۷۱
- ۳-۴- بررسی سنتز ۱- (۴- متیل فنیل)-۱، ۳، ۵- هگزان تری اون (۳) ..... ۷۲
- ۳-۵- بررسی سنتز ۱- فنیل-۱، ۳، ۵- هگزان تری اون (۴) ..... ۷۲
- ۳-۶- بررسی سنتز اتیل-۶-فنیل-۲، ۴، ۶- تری اکسو هگزانوات (۵) ..... ۷۳
- ۳-۷- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس (۴- متیل فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۶) ..... ۷۳
- ۳-۸- بررسی سنتز ۲- (۴- متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۷) ..... ۷۴

- ۷۶ ..... ۹-۳ بررسی سنتز ۲-متیل-۶-(۴-متیل فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۸)
- ۷۸ ..... ۱۰-۳ بررسی سنتز ۲-متیل-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۹)
- ۷۹ ..... ۱۱-۳ بررسی سنتز اتیل-۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-کربوکسیلات (۱۰)
- ۸۱ ..... ۱۲-۳ بررسی سنتز ۲-هیدروکسی متیل-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۱)
- ۸۱ ..... ۱۳-۳ بررسی سنتز ۲-(۲-متیل آمینو وینیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۲)
- ۸۴ ..... ۱۴-۳ بررسی سنتز ۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-کربالدهید (۱۳)
- ۸۷ ..... ۱۵-۳ بررسی سنتز ۳، ۵-دی فنیل پایرون (۱۴)
- ۸۸ ..... ۱۶-۳ بررسی سنتز ۳، ۵-بیس(۲-آمینو فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۶)
- ۸۸ ..... ۱۷-۳ بررسی سنتز ۳، ۵-بیس(۲-تولیل سولفونامیدو) فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۷)
- ۹۲ ..... ۱۸-۳ بررسی سنتز ۳، ۵-بیس(۲-تیل کارباماتو فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۸)
- ۹۵ ..... ۱۹-۳ بررسی سنتز ۳، ۵-بیس(۲-بنز آمیدو فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۱۹)
- ۲۰-۳ بررسی سنتز ۲، ۶-بیس(۴-آمینو فنیل)-۳، ۵-دی متیل تتراهیدرو-۴H-پیران-۴-اون  
 (۲۱)..... ۹۸
- ۱۰۰ ..... ۲۱-۳ بررسی سنتز ۲، ۶-بیس(۴-بروم متیل فنیل)-۴H-پیران-۴-اون (۲۲)
- ۱۰۰ ..... ۲۲-۳ بررسی سنتز ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۳)
- ۱۰۳ ..... ۲۳-۳ بررسی سنتز ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۴)
- ۱۰۶ ..... ۲۴-۳ بررسی سنتز دی متیل [۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزیل] سولفونیم برمید (۲۵).....
- ۱۰۹ ..... ۲۵-۳ بررسی سنتز ۲، ۶-بیس[دی متیل(۴-متیل فنیل)سولفونیم برومید]-۴H-پیران-۴-اون (۲۶).....
- ۱۱۲ ..... ۲۶-۳ بررسی سنتز نمک هگزامینیوم از ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۷).....
- ۱۱۴ ..... ۲۷-۳ بررسی سنتز نمک هگزامینیوم از ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۸).....
- ۲۸-۳ بررسی واکنش ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۲۳) با نیترات نقره  
 ۱۱۸.....
- ۱۲۴ ..... ۲۹-۳ بررسی سنتز ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنز آلدهید (۳۱)
- ۱۲۷ ..... ۳۰-۳ بررسی واکنش ۲-(۴-بروم متیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴-اون با دی متیل سولفوکسید.....
- ۱۲۸ ..... ۳۱-۳ بررسی سنتز ۴-(۶-متیل-۴-اکسو-۴H-پیران-۲-ایل) بنز آلدهید (۳۲)
- ۱۳۱..... ۳۲-۳ بررسی سنتز ۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزونیتریل (۳۳)
- ۱۳۵..... ۳۳-۳ بررسی سنتز ۲-[۳-کلرو سولفونیل-۴-متیل(فنیل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۴).....

- ۳-۳۴ - بررسی سنتز ۲-[*N*-مورفولینو سولفونیل-۴-متیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۵)..... ۱۳۶
- ۳-۳۵ - بررسی سنتز ۲-[۳-دی اتیل آمینو سولفونیل-۴-متیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۶). ۱۴۰
- ۳-۳۶ - بررسی سنتز ۲-[۳-اتوکسی سولفونیل-۴-متیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۷)... ۱۴۳
- ۳-۳۷ - بررسی سنتز ۲-متیل-۶-[۳-نیترو-۴-متیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۸)..... ۱۴۷
- ۳-۳۸ - بررسی سنتز ۲-(۱H-ایندول-۶-ایل)-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۳۹) ..... ۱۵۰
- ۳-۳۹ - بررسی سنتز اپوکسیدها
- ۳-۳۹-۱ - بررسی سنتز ۲-فنیل-۶-[۴-۳-فنیل اکسیرانیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۰) ..... ۱۵۴
- ۳-۳۹-۲ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۴-متوکسی فنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۱)
- ..... ۱۵۷
- ۳-۳۹-۳ - بررسی سنتز ۲-فنیل-۶-[۴-۳-پارا-تولیل اکسیرانیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۲)
- ..... ۱۶۰
- ۳-۳۹-۴ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۴-نیتروفنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۳)
- ..... ۱۶۴
- ۳-۳۹-۵ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۲-نیتروفنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۴)
- ..... ۱۶۶
- ۳-۳۹-۶ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۴-کلروفنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۵)
- ..... ۱۶۹
- ۳-۳۹-۷ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۲-کلروفنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۶)
- ..... ۱۷۳
- ۳-۳۹-۸ - بررسی سنتز ۲-فنیل-۶-[۴-۳-استریل اکسیرانیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۷)
- ..... ۱۷۶
- ۳-۳۹-۹ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۳-فتالن-۲-ایل-اکسیرانیل]فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۸)
- ..... ۱۷۹
- ۳-۳۹-۱۰ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۴-فلوئورفنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۴۹)
- ..... ۱۸۲
- ۳-۳۹-۱۱ - بررسی سنتز ۲-۴-۳-۴-ایزوپروپیل فنیل (اکسیرانیل [فنیل-۶-متیل-۴H-پیران-۴-اون (۵۰)
- ..... ۱۸۶

- ۳-۳۹-۱۲- بررسی واکنش دی متیل [۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزیل] سولفونیم برومید  
 (۲۵) با ترفنالدئید ..... ۱۸۹
- ۳-۳۹-۱۳- بررسی سنتز ۲، ۳- بیس [۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) فنیل] اکسیران (۵۳)  
 ..... ۱۹۴
- ۳-۳۹-۱۴- بررسی سنتز ۲- فنیل-۶- [۴-(۳- پروپیل اکسیرانیل) فنیل]-۴H-پیران-۴-  
 اون (۵۴) ..... ۱۹۷
- ۳-۴۰- بررسی سنتز بیس اپوکسیدها  
 ۳-۴۰-۱- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۴- نیتروفنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴-  
 اون (۵۵) ..... ۲۰۰
- ۳-۴۰-۲- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۲- نیتروفنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴- اون (۵۶)  
 ..... ۲۰۲
- ۳-۴۰-۳- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۴- کلروفنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴-  
 اون (۵۷) ..... ۲۰۵
- ۳-۴۰-۴- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۲- کلروفنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴-  
 اون (۵۸) ..... ۲۰۷
- ۳-۴۰-۵- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۴- نفتالوفنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴-  
 اون (۵۹) ..... ۲۱۰
- ۳-۴۰-۶- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۴- استیریل فنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴- اون (۶۰)  
 ..... ۲۱۲
- ۳-۴۰-۷- بررسی سنتز ۲، ۶- بیس {۴- [۳-(۴- متوکسی فنیل) اکسیرانیل] فنیل} -۴H-پیران-۴- اون (۶۱)  
 ..... ۲۱۵
- ۳-۴۱- بررسی سنتز ۶- متیل-۴-اکسو-۴H-پیران-۲- کربآلدئید (۶۲) ..... ۲۱۷
- ۳-۴۲- بررسی سنتز کمپلکس مس به روش تمپلت (۶۳) ..... ۲۱۹
- ۳-۴۳- بررسی سنتز [۴-(۴-اکسو-۶-فنیل-۴H-پیران-۲-ایل) بنزیل] تری فنیل فسفونیم برمید  
 (۶۴) ..... ۲۲۱
- ۳-۴۴- بررسی سنتز ۲-(۴-آزیدومتیل فنیل)-۶-فنیل-۴H-پیران-۴- اون (۶۵) ..... ۲۲۳
- نتیجه گیری ..... ۲۲۶

۲۲۸.....پیشنهادها

۲۲۹.....منابع

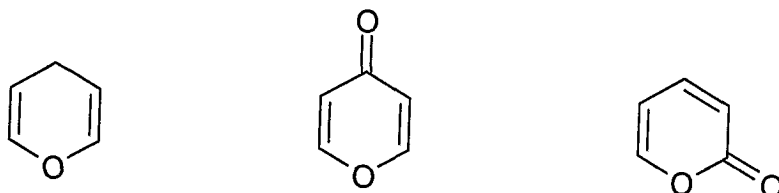
## فصل اول:

بررسی منابع



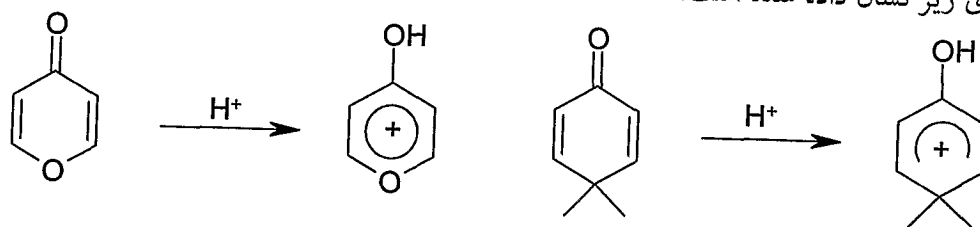
## ۱-۱-۴H-پیران-۴-اون (۴-پایرون و مشتقات بنزوانها)

هتروسیکل‌های شش عضوی حاوی اتم اکسیژن، گروهی از ترکیبات را تشکیل می‌دهند که در گیاهان به وفور یافت می‌شوند. کتون مشتق شده از پیران، پیرانون نامیده می‌شود. پیرانون و مشتق‌های آن نقش‌های متفاوتی در فیزیولوژی گیاه دارند و طیف گوناگونی از فعالیتهای بیولوژیکی را نشان می‌دهند [۱].



با مقایسه ساختار ۲-پایرون و ۴-پایرون تشابه گروه‌های عاملی این دو سیستم مشخص می‌شود. ۲-پایرون دارای ساختار لاکتون است. در حالیکه ۴-پایرون بصورت ایزومر وینیل لاکتون می‌باشد. بسیاری از خصوصیت شیمیائی این هسته‌ها مشابه است. هسته ۴-پایرون دارای سیستم حلقه پیچیده‌تری است. هسته ۴-پایرون دارای سه گروه عاملی است که در کنار یکدیگر سیستم حلقه‌ای را تشکیل داده‌اند. برخورد ۴-پایرون با اسید منجر به تشکیل نمک‌های اکسونیم می‌شود و نشان می‌دهد که ۴-پایرونها بازهای اکسیژنه قوی هستند [۲].

۴-پایرون از دی‌انون بازی‌تر می‌باشد با اینکه هم ۴-پایرون و هم دی‌انون در حضور اسید پروتونه می‌شوند ولی بازی بودن هسته ۴-پایرون به فرم‌های پروتونه شده و تشکیل کاتیون پایدارتر مربوط می‌شود که در شمای زیر نشان داده شده است.

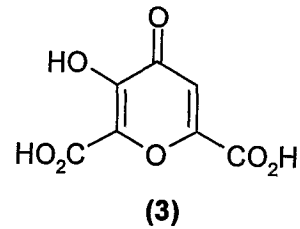
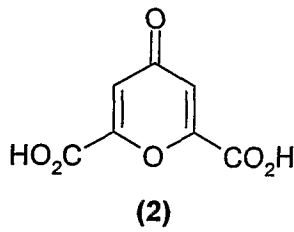
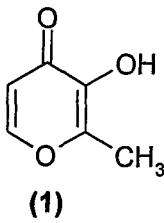


بسیاری از ترکیبات طبیعی که در ساختارشان واحد ۴H-پیران-۴-اون شرکت دارد جداسازی و شناسائی شده‌اند. یکی از این ترکیبات مالتول<sup>۱</sup> (۱) می‌باشد که از برگ سوزنی‌درخت کاج جداسازی شده است. چلدونیک اسید<sup>۲</sup> (۲) و مکونیک اسید<sup>۳</sup> (۳) دو مشتق دیگر ۴-پایرون هستند [۳].

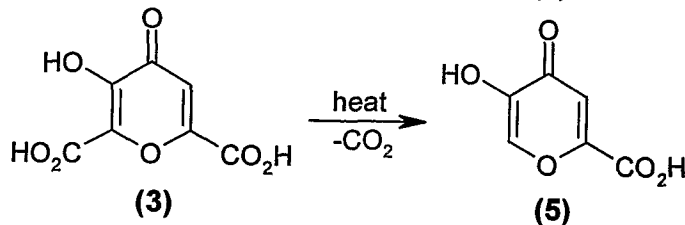
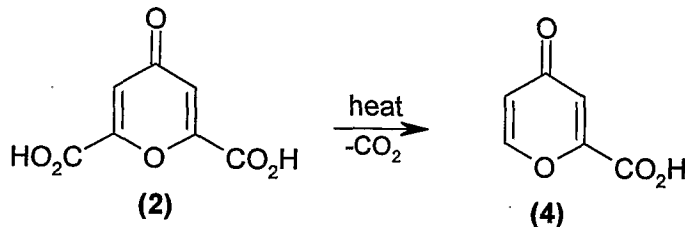
1 -Maltol

2 -Chelidonic acid

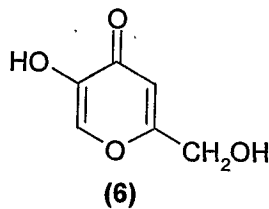
3 -Meconic acid



از مشتقات دیگر ۴-پایرون، کومانیک اسید<sup>۱</sup> (۴) میباشد که از حرارت دادن چلدونیک اسید (۲) بدست می آید. کومینک اسید<sup>۲</sup> (۵) هم از حرارت دادن مکونیک اسید (۳) بدست می آید.



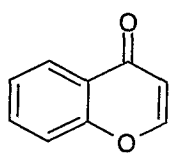
کوجیک اسید<sup>۳</sup> (۶) که در کرمهای روشن کننده پوست بکار میرود توسط کپکی از نوع اسپارژیلوس<sup>۴</sup> که روی گلوگز رشد یافته جداسازی شده است [۳].



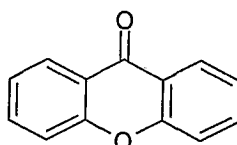
از مشتقات بنزو پایرون می توان به کرومون<sup>۵</sup> (۷)، زانتون<sup>۶</sup> (۸)، فلاون<sup>۷</sup> (۹) و ایزو فلاون<sup>۸</sup> (۱۰) اشاره

کرد [۳].

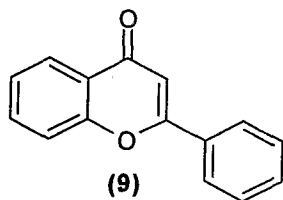
- 
- 1 -Comanic acid
  - 2 -Comenic acid
  - 3- Kojic acid
  - 4 - Aspergillus
  - 5- Chromone
  - 6 - xanthone
  - 7- Flavone
  - 8 - Isoflavone



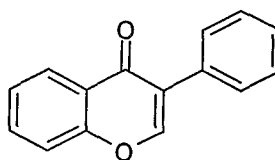
(7)



(8)

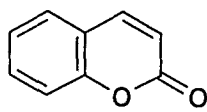


(9)

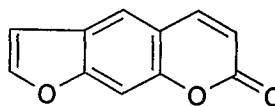


(10)

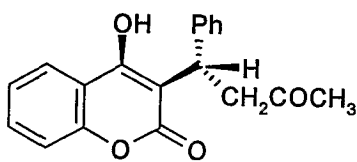
۲ و ۴-پایرونها جزء ترکیبات طبیعی و سنتزی هستند از ترکیبات طبیعی می‌توان به کومارین<sup>۱</sup> (۱۱) و سورالنها<sup>۲</sup> (۱۲) و از ترکیبات سنتزی به وارفارین<sup>۳</sup> (۱۳)، کامافس<sup>۴</sup> (۱۴) اشاره کرد [۴].



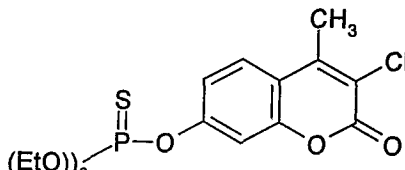
(11)



(12)



(13)



(14)

### ۱-۲-۲- روشهای سنتز ۴-پایرونها

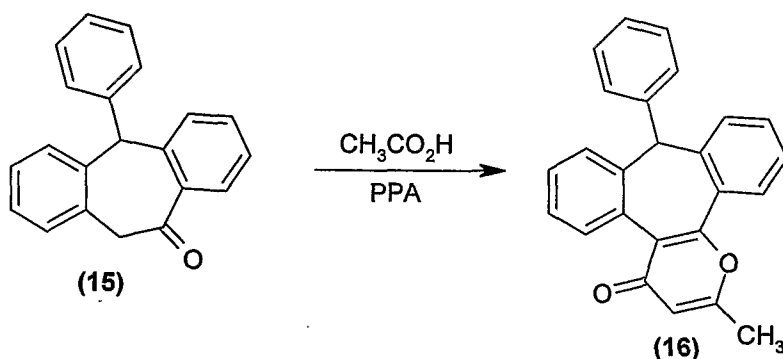
روشهای متعددی برای سنتز مشتقات ۴-پایرون وجود دارد که در اینجا به برخی از این روشها اشاره می‌شود.

#### ۱-۲-۱- از طریق واکنش تراکمی کتون با استیک اسید

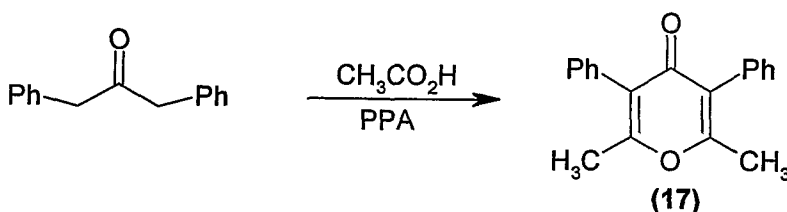
از واکنش تراکمی کتون (۱۵) با استیک اسید در پلی فسفریک اسید داغ ۴H-پیران-۴-اون (۱۶) تهیه می‌شود [۵].

1 - Coumarin  
2 - Psoralen  
3 - Warfarin

4- Coumafos

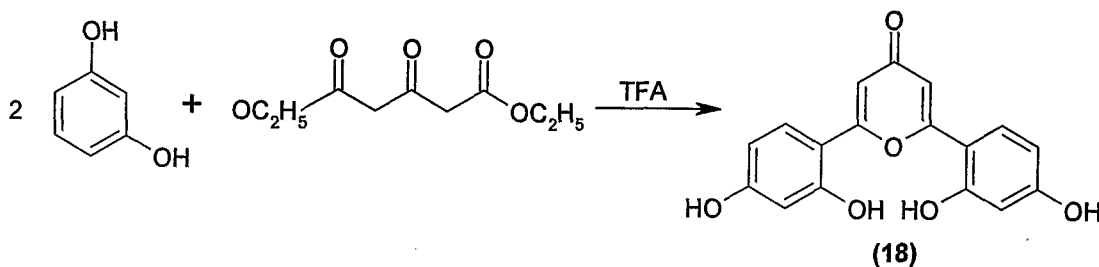


از واکنش دی فنیل-۲-پروپانون با استیک اسید در حضور پلی فسفریک اسید ۲، ۶-دی متیل-۳-، ۵-دی فنیل-۴H-پیران-۴-اون (۱۷) با بهره ۴۸٪ تهیه شده است [۵].



### ۱-۲-۲- از واکنش دی اتیل استون دی کربوکسیلات با فنولها

از واکنش دی اتیل دی کربوکسیلات با فنولها در حضور تری فلئوراستیک اسید به نسبت یک به یک اتیل کومارین استات تشکیل شده است. اگر نسبت فنول به استر ۱ به ۲ باشد در اینصورت پلی هیدروکسی ۲، ۶-دی آریل-۴H-پیران-۴-اون (۱۸) تهیه میشود [۶].



### ۱-۲-۳- آسیلاسیون نوع کلایزن کتونها با اتیل فنیل پروپیولات

روش دیگر سنتز پایرونها، آسیلاسیون نوع کلایزن کتونها با اتیل فنیل پروپیولات و حلقوی شدن بعدی حد واسط که به تشکیل ۴H-پیران-۴-اون (۱۹) منجر می شود [۷].

