

سلامی

۱۱۲۱۸۳

دانشگاه گیلان  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی - شیمی آلی

عنوان:

سنتز گروه جدیدی از ترا هیدرو بتزو [b] پیران ها با استفاده از یک واکنش تک-ظرفی سه جزئی

از

ندا داربا

استادان راهنما:

دکتر متوجهر مامقانی - دکتر کورش رادمقدم

استاد مشاور:

دکتر فرهاد شیرینی



۱۳۸۸/۶/۱۱

استاد راهنما: دکتر مامقانی

دکتر فرهاد شیرینی

اسفند ۸۷

۱۱۶۱۵۳

تقدیم به:

مادر فداکار، صبور، عزیز، نازنین و مهربانم خانم زهرا دروگر که

مشوق اصلی و پشتوانه محکمی برایم هستند سپاس و قدردانی ویژه

نثارشان به پاس تمامی فداکاریها و زحمات بیدریغشان

پدر نازنین و مهربانم آقای مهدی داریا

همسر صبور و مهربانم آقای حمید رضا ابراهیم زاده

برادران و خواهر عزیزو نازنینم میلاد داریا، علی داریا و نغمه داریا

که لبخند امید بخش شان انگیزه تلاشهای من است

به پاس تمام تلاشها و صبوریهایشان

سپاس و ستایش برای خداست آن نخستین بی آغاز و آن واپسین بی انجام.

او که دیده بینندگان از دیدنش فرو ماند و اندیشه و صف کندگان ستودنش نتواند.

سپاس و قدردانی ویژه نپار استادان فرزانه و گرانقدر جناب آقایان دکتر منوچهر

مامقانی ، دکتر کورش رادمقدم که راهنمایی های ارزشمند و دقیقشان پیشرفت

این پروژه را برایم آسان نمود و تک تک لحظات بودن در کنار ایشان برایم

درس زندگی است.

با تشکر فراوان از :

جناب آقای دکتر فرهاد شیرینی که از کمک های بی دریغشان بهره جستم.

جناب آقای دکتر سید خلیل طباطباییان و جناب آقای دکتر نصرت ا... محمودی که

زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.

گروه شیمی دانشکده علوم پایه و مدیریت محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر

انصاری.

و کارشناسان محترم آزمایشگاه های دانشکده علوم پایه.

و تقدیر و سپاس صمیمانه از تمامی دوستانم.

عنوان..... صفحه

چکیده فارسی..... س

چکیده انگلیسی..... ش

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه..... ۱

۲-۱ شیمی سبز..... ۲

۱-۲-۱ طرز کار شیمی سبز..... ۲

۲-۲-۱ مزایای شیمی سبز..... ۳

۳-۲-۱ اصول دوازده گانه شیمی سبز..... ۳

۳-۱ تاریخچه کشف آلومینیوم..... ۴

۱-۳-۱ پیدایش و منابع..... ۵

۲-۳-۱ معرفی..... ۵

۳-۳-۱ ویژگی‌های قابل توجه..... ۵

۴-۳-۱ استخراج آلومینیم..... ۶

۵-۳-۱ هشدارها..... ۷

۶-۳-۱ نقش آلومینیوم در این تحقیق..... ۷

۴-۱ پیران..... ۸

۵-۱ خصوصیات ساختمانی پیران..... ۹

۶-۱ واکنش‌های رایج مولکول پیران..... ۱۲

۱-۶-۱ واکنش‌های هسته دوستی که منجر به حلقه‌گشایی و گاهی تشکیل حلقه جدید می‌شود..... ۱۲

۲-۶-۱ واکنش هیدرلیز شدن مولکول پیران و تشکیل دی‌آلدهید یا دی‌کتون..... ۱۳

۷-۱ روشهای سنتز مولکول پیران..... ۱۳

۱-۷-۱ حلقه‌ای شدن همراه با آیزومریسم یک دی‌کتون یا دی‌آلدهید..... ۱۳

- عنوان..... صفحه
- ۱-۷-۲ ستنز مولکول پیران با روشی مشابه روش..... ۱۴
- ۱-۷-۳ ستنز  $2H$ - پیران از طریق حد واسط دی انون..... ۱۵
- ۱-۷-۴ ستنز  $2H$ - پیران از طریق واکنش ویتگی<sup>۱</sup>..... ۱۵
- ۱-۷-۵ ستنز مولکول  $2H$ - پیران با استفاده از کاتالیزور آمین..... ۱۶
- ۱-۷-۶ ستنز  $4H$ - پیران از واکنش حلقه افزایی بین ترکیبات ۱، ۳، ۴- اکسادی آزول و سیکلو پروپن..... ۱۶
- ۱-۷-۷ ستنز مولکول پیران با استفاده از واکنش های سه جزیی..... ۱۶
- ۱-۷-۸ ستنز  $4H$ - پیران از طریق واکنش هترو دیلز- آلدرد..... ۱۷
- ۱-۷-۹ ستنز  $4H$ - پیران در شرایط تابش ریزموج..... ۱۷
- ۱-۷-۱۰ ستنز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران با استفاده از نمک سدیم  $Na_2SO_4$ ..... ۱۸
- ۱-۷-۱۱ ستنز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر  $KF/Al_2O_3$ ..... ۱۸
- ۱-۷-۱۲ ستنز مشتقات  $4H$ - پیران با استفاده از مایعات یونی..... ۱۸
- ۱-۷-۱۳ ستنز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر  $NaBr$  و بدون حلال..... ۱۹
- ۱-۷-۱۴ ستنز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر هگزا دسیل دی متیل بنزیل آمونیوم
- برمید HDMBAB..... ۱۹
- ۱-۷-۱۵ کاهش ترکیب ۶، ۲- ترسیو- بوتیل پیران-۴- اون با DIBAH، مولکول  $4H$ - پیران به دست می
- آید..... ۲۰
- ۱-۷-۱۶ ستنز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر تری اتیل بنزیل آمونیوم کلرید
- TEBA..... ۲۰
- ۱-۷-۱۷ ستنز مشتقات دو حلقه ای پیرانو پیران از تراکم آلدهید غیر اشباع-  $\beta, \alpha$  ۱۳ با لاکتون ۱۴..... ۲۰
- ۱-۷-۱۸ ستنز مشتقات دو حلقه ای پیرانو پیران؛ آلکیل دار شدن تری استیک اسید لاکتون ۱۶ به وسیله ۱- کلرو-۳-
- متیل-۲- بوتن..... ۲۱
- ۱-۷-۱۹ ستنز مشتقات دو حلقه ای پیرانو پیران با استفاده از کاتالیزگر  $NE_3$ ..... ۲۲

عنوان..... صفحه

۷-۲۰-۱ ستر مشتقات چهار حلقه ای پیرانو پیران با استفاده از کاتالیزگر  $NE_3$ ..... ۲۲

۷-۲۱-۱ ستر مشتقات سه حلقه ای پیرانو پیران با استفاده از کاتالیزگر  $MgO$ ..... ۲۲

۷-۲۲-۱ ستر مشتقات سه حلقه ای پیران با استفاده از کاتالیزگر  $K_2CO_3$ ..... ۲۳

۷-۲۳-۱ ستر مشتقات سه حلقه ای پیران با استفاده گرما و سولفونیک اسید..... ۲۳

۷-۲۴-۱ ستر مشتقات ایندولی بنترو [b] پیران با استفاده از کاتالیزگر  $CuSO_4$ ..... ۲۳

۷-۲۵-۱ ستر مشتقات سه حلقه ای پیران با استفاده از کاتالیزگر  $Fe(HSO_4)_2$ ..... ۲۴

۷-۲۷-۱ ستر مشتقات پنج حلقه ای پیران در حضور کاتالیزور  $BF_3SiO_2$ ..... ۲۴

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

۱-۲ مقدمه..... ۲۵

۲-۲ روش تحقیق..... ۲۵

۲-۲-۱ واکنش اول: در شرایط بدون حلال، در دمای اتاق، با استفاده از فلاسک آلومینیومی..... ۲۵

۲-۲-۲ واکنش دوم در شرایط بدون حلال، در دمای اتاق، با استفاده از فلاسک کاتالیزگر آلومینیومی..... ۲۷

۲-۲-۳ واکنش سوم در شرایط بدون حلال، در دمای اتاق، با استفاده از فلاسک کاتالیزگر آلومینیومی..... ۲۷

۳-۲ واکنش اول: ستر مشتقات ۳-آمینو-۴-آریل-۵-۶،۷،۸-تتراهیدرو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-کرومن-۲

۲-کربونیتریل..... ۲۹

۳-۲-۱ مشتق ۳-آمینو-۴،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-۴H-کرومن-۲-کربونیتریل

..... ۳۰

۳-۲-۲ مشتق ۲-آمینو-۴- (۴-کلرو-فنیل) -۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-کرومن-۳

کربونیتریل..... ۳۱

۳-۲-۳ مشتق ۲-آمینو-۴- (۳-کلرو-فنیل) -۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-کرومن-۳

کربونیتریل..... ۳۲

عنوان.....	صفحه.....
۲-۳-۴ مشتق ۲- آمینو-۴- (۲- کلرو فنیل) - ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو - ۴H- کرومن-۳-	۳۲.....
کربونیتریل.....	
۲-۳-۵ مشتق ۲- آمینو-۴- (۴, ۲- دی- کلروفنیل) ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو - ۴H- کرومن-	۳۳.....
کربونیتریل.....	
۲-۳-۶ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو-۴- (۴- هیدروکسی فنیل) - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو-۴H-	۳۳.....
کرومین-۳- کربونیتریل.....	
۲-۳-۷ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو-۴- (۳- هیدروکسی فنیل) - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو-۴H-	۳۴.....
کرومن-۳- کربونیتریل ( ترکیب شماره ۸۹).....	
۲-۳-۸ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو-۴- (۲- هیدروکسی فنیل) - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو-۴H- کرومن-	۳۵.....
کربونیتریل.....	
۲-۳-۹ مشتق ۲- آمینو -۴- (۴- تری فلورو متیل فنیل) - ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو-۴H-	۳۵.....
کرومن-۳- کربونیتریل.....	
۲-۳-۱۰ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو -۴- (۴- متیل فنیل) - ۴H- کرومن-۳-	۳۶.....
کربونیتریل.....	
۱-۳-۱۱ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل -۴- (۳- نیترو فنیل) - ۵- اکسو - ۴H- کرومن-۳-	۳۷.....
کربونیتریل.....	
۲-۳-۱۲ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل -۴- (۴- نیترو فنیل) - ۵- اکسو - ۴H- کرومن-۳-	۳۷.....
کربونیتریل.....	
۲-۳-۱۳ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۴- (۴- ایزوپروپیل فنیل) - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو-۴H- کرومن-	۳۸.....
کربونیتریل.....	
۲-۳-۱۴ مشتق ۲- آمینو- ۸, ۷, ۶, ۵ - تتراهید رو - ۷, ۷- دی متیل - ۵- اکسو -۴- (تیوفن - ۲- ایل) - ۴H- کرومن-	۳۹.....
کربونیتریل.....	



عنوان..... صفحه

۲-۳-۱۵ مشتق ۲- آمینو-۴- (فوران -۲- ایل) - ۸، ۷، ۶، ۵ - تراهاید رو - ۷، ۷- دی متیل - ۵- اکسو- $H$ - کرومین-

۳- کربونیتریل..... ۴۰

۲-۳-۱۶ مشتق ۲- آمینو- ۸، ۷، ۶، ۵ - تراهاید رو-۴- (۳- $H$ - دی- متوکسی فنیل) - ۷، ۷- دی متیل - ۵- اکسو- $H$ -

کرومن-۳- کربونیتریل..... ۴۱

۲-۳-۱۷ مشتق ۲- آمینو- ۸، ۷، ۶، ۵ - تراهاید رو-۴- (۴- متوکسی فنیل) - ۷، ۷- دی متیل - ۵- اکسو- $H$ - کرومن-

۳- کربونیتریل..... ۴۱

۲-۳-۱۸ مشتق ۲- آمینو-۴- (۴- فلورو فنیل) - ۸، ۷، ۶، ۵ - تراهاید رو-۷، ۷- دی متیل - ۵- اکسو- $H$ - کرومن-۳-

کربونیتریل..... ۴۲

۲-۴- واکنش اول: ستر مشتقات ۲- آمینو- (آریل)-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- اکسو-۴- پیرانو [C-۲،۳]

کرومن..... ۴۴

۲-۴-۱ ستر مشتق ۲- آمینو-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- اکسو-۴- (فنیل)- پیرانو [C-۲،۳] کرومن

..... ۴۵

۲-۴-۲ ستر مشتق ۲- آمینو- (۴- کلرو فنیل)-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- اکسو-۴- پیرانو [C-۳،۲] کرومن

..... ۴۵

۲-۴-۳ ستر مشتق ۲- آمینو- (۲،۴- دی- کلرو فنیل)-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- اکسو-۴- پیرانو [C-۲،۳]

کرومن..... ۴۶

۲-۴-۴ ستر مشتق ۲- آمینو-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- (۴- فلورو فنیل)-۵- اکسو- پیرانو [C-۲،۳] کرومن

..... ۴۷

۲-۴-۵ ستر مشتق ۲- آمینو-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- (۳- نیترو فنیل)-۵- اکسو- پیرانو [C-۳،۲]

کرومن..... ۴۷

۲-۴-۶ ستر مشتق ۲- آمینو-۳- سیانو- $H$ ،  $H$ - $H$ ، ۵- (۴- متوکسی فنیل)-۵- اکسو پیرانو [C-۲،۳]

کرومن..... ۴۸

عنوان..... صفحه

۵-۲ واکنش اول: سنتز مشتقات ۲- آمینو -  $5H, 4H$  - ۷- متیل - ۵- اکسو - ۴- آریل پیرانو [b-۳,۴] پیران-۳-

کربونیتریل..... ۴۹

۵-۲ ۱- سنتز مشتق ۲- آمینو -  $5H, 4H$  - ۷- متیل - ۵- اکسو - ( ۴- متیل فنیل) پیرانو [b-۳,۴] پیران-۳-

کربونیتریل..... ۵۰

۵-۲ ۲- سنتز مشتق ۲- آمینو -  $5H, 4H$  - ۷- متیل - ۵- اکسو - ( ۴- متوکسی فنیل) پیرانو [b-۳,۴] پیران-۳-

کربونیتریل..... ۵۰

۵-۲ ۳- سنتز مشتق ۲- آمینو -  $5H, 4H$  - ۷- متیل - ۵- اکسو - (۳- کلرو فنیل) پیرانو [b-۳,۴] پیران-۳-

کربونیتریل..... ۵۰

۵-۲ ۴- سنتز مشتق ۲- آمینو -  $5H, 4H$  - ۷- متیل - ۵- اکسو - ( ۴- فلورو فنیل) پیرانو [b-۳,۴] پیران-۳-

کربونیتریل..... ۵۰

۶-۲ واکنش اول: سنتز مشتقات ۳- آمینو - ۱- آریل -  $1H$  - بنزو [f] کرومن - ۲-

کربونیتریل..... ۵۳

۶-۲ ۱- سنتز مشتق ۳- آمینو - ۱- فنیل -  $1H$  - بنزو [f] کرومن - ۲- کربونیتریل..... ۵۴

۶-۲ ۲- سنتز مشتق ۳- آمینو - ۱- (۴- متوکسی فنیل) -  $1H$  - بنزو [f] کرومن - ۲- کربونیتریل

..... ۵۴

۶-۲ ۳- سنتز مشتق ۳- آمینو - ۱- (۴- کلرو فنیل) -  $1H$  - بنزو [f] کرومن - ۲-

کربونیتریل..... ۵۵

۶-۲ ۴- سنتز مشتق ۳- آمینو - ۱- (۴- فلورو فنیل) -  $1H$  - بنزو [f] کرومن - ۲- کربونیتریل..... ۵۵

۷-۲ روش دوم: سنتز مشتقات ۷,۵,۴,۲- تترایدرو- ۶,۶,۳,۳- تترامتیل - ۹- آریل -  $2H$  - زانتن - ۸, ۱- دی

اون..... ۵۷

۷-۲ ۱- سنتز مشتق ۷,۵,۴,۲- تترایدرو- ۶,۶,۳,۳- تترامتیل - ۹- فنیل -  $2H$  - زانتن - ۸, ۱- دی

اون..... ۵۸

عنوان.....	صفحه.....
۲-۷-۲ استتر مشتق ۷۰۵،۴۲ - تترایدرو- ۶،۶۳،۳۳ - ترا متیل - ۹ - (۴-کلرو فنیل) - ۲H - زانتن - ۸، ۱ - دی اون.....	۵۹.....
۳-۷-۲ استتر مشتق ۷۰۵،۴۲ - تترایدرو- ۶،۶۳،۳۳ - ترا متیل - ۹ - (۳-نیترو فنیل) - ۲H - زانتن - ۸، ۱ - دی اون.....	۵۹.....
۴-۷-۲ استتر مشتق ۷۰۵،۴۲ - تترایدرو- ۶،۶۳،۳۳ - ترا متیل - ۹ - (۴-فلورو فنیل) - ۲H - زانتن - ۸، ۱ - دی اون.....	۶۰.....
(ترکیب شماره ۱۷۵).....	۶۰.....
۵-۷-۲ استتر مشتق ۷۰۵،۴۲ - تترایدرو- ۶،۶۳،۳۳ - ترا متیل - ۹ - (۴-متیل فنیل) - ۲H - زانتن - ۸، ۱ - دی اون.....	۶۰.....
(ترکیب شماره ۱۷۶).....	۶۰.....
۸-۲ واکنش دوم : استتر مشتقات ۱۴- آریل ۱۴H- دی بنزو [j'a] زانتن.....	۶۲.....
۸-۲ - ۱ استتر مشتق فنیل ۱۴- ۱۴H- دی بنزو [j'a] زانتن.....	۶۳.....
۸-۲ - ۲ استتر مشتق ۱۴- ۴- هیدروکسی فنیل ۱۴H- دی بنزو [j'a] زانتن.....	۶۳.....
۸-۲ - ۳ استتر مشتق ۱۴- ۳- کلرو فنیل ۱۴H- دی بنزو [j'a] زانتن.....	۶۴.....
۸-۲ - ۴ استتر مشتق ۱۴- ۴- فلورو فنیل ۱۴H- دی بنزو [j'a] زانتن.....	۶۴.....
۸-۲ - ۵ استتر مشتق ۱۴- ۴- متیل فنیل ۱۴H- دی بنزو [j'a] زانتن.....	۶۵.....
۹-۲ واکنش سوم استتر مشتق آمینو اسپرو- ۵- اکسو- ۷-۷- دی متیل [H] - (۴، ۷، ۶، ۵، ۸ تترایدرو کرومن - ۳، ۴، ۴'.....	۶۶.....
(۳'H) - ایندول - [H] - (۱'H) - ۲' - اون - ۳- کربونیتریل.....	۶۶.....
۲-۹-۲ استتر مشتق آمینو اسپرو- ۵- اکسو- اسپرو [H] - ایندول - ۳' - ۳، ۴'، ۴ (H) - پیرانو (۲-۳-۴) کرومن - [H] - (۱'H).....	۶۷.....
۲' - اون - ۳- کربونیتریل.....	۶۷.....
۳-۹-۲ استتر مشتق آمینو اسپرو [H] - (۴، ۷، ۶، ۵، ۸ تترایدرو کرومن - ۳، ۴'، ۴ (H) - ایندول - [H] - (۱'H) - ۲' - اون - ۳.....	۶۹.....
کربونیتریل.....	۶۹.....
۴-۹-۲ استتر مشتق ۲- آمینو اسپرو [H] - (بنزو f) - کرومن - ۳، ۴'، ۴ (H) - ایندول - [H] - (۱'H) - ۲' - اون - ۳.....	۷۰.....
کربونیتریل.....	۷۰.....

عنوان.....	صفحه .....
۲-۹-۵ سنتز مشتق ۲-آمینو اسپرو[ $(\epsilon H)$ ] بنزو ( $h$ ) - کرومن - $4',3'$ -( $H^3$ ) - ایندول] - ( $H^1$ ) - ۲' - اون - ۳-	۷۱.....
۲-۱۰ نتیجه گیری.....	۷۴.....
۲-۱۱ پیشنهاد برای کارهای آینده.....	۷۴.....
فصل سوم : کارهای تجربی	
تکنیک های عمومی.....	۷۵.....
۳-۱ سنتز مشتقات ۲-آمینو-۴-آریل - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳-	۷۶.....
۳-۱-۱ مشتق ۲-آمینو - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon$ - فنیل - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۶.....
۳-۱-۲ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳-	۷۷.....
۳-۱-۳ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۷.....
۳-۱-۴ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۷.....
۳-۱-۵ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۸.....
۳-۱-۶ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۸.....
۳-۱-۷ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۸.....
۳-۱-۸ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۹.....
۳-۱-۹ مشتق ۲-آمینو- $\epsilon$ -( $\epsilon$ -کلرو-فنیل) - ۸،۷،۶،۵ - تراهاید رو - ۷،۷-دی متیل - ۵-اکسو - $\epsilon H$ - کرومن - ۳- کربونیتریل	۷۹.....

عنوان..... صفحه

۳-۱-۸ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو- ۴- (۲- هیدروکسی فنیل) - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو-  $H$ - کرومن- ۸۰

۳- کربونیتریل..... ۸۰

۳-۱-۹ مشتق ۲- آمینو- ۴- (۴- تری فلورو متیل فنیل)- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو-  $H$ -

کرومن- ۳- کربونیتریل..... ۸۰

۳-۱-۱۰ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو - ۴- (۴- متیل فنیل) -  $H$ - کرومن- ۳-

کربونیتریل..... ۸۱

۳-۱-۱۱ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۷۶۷- دی متیل - ۴- (۳- نیترو فنیل) - ۵- اکسو -  $H$ - کرومن- ۳-

کربونیتریل..... ۸۱

۳-۱-۱۲ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۷۶۷- دی متیل - ۴- (۴- نیترو فنیل) - ۵- اکسو -  $H$ - کرومن- ۳-

کربونیتریل..... ۸۲

۳-۱-۱۳ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۴- (۴- ایزوپروپیل فنیل) - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو-  $H$ - کرومن-

۳- کربونیتریل..... ۸۲

۳-۱-۱۴ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو - ۴- (تیوفن - ۲- ایل) -  $H$ - کرومن-

۳- کربونیتریل..... ۸۳

۳-۱-۱۵ مشتق ۲- آمینو- ۴- (فوران - ۲- ایل) - ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو -  $H$ - کرومن- ۳-

کربونیتریل..... ۸۴

۳-۱-۱۶ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو- ۴- (۳- دی- متوکسی فنیل) - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو-  $H$ -

کرومن- ۳- کربونیتریل..... ۸۵

۳-۱-۱۷ مشتق ۲- آمینو- ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو- ۴- (۴- متوکسی فنیل) - ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو-  $H$ - کرومن- ۳-

کربونیتریل..... ۸۵

۳-۱-۱۸ مشتق ۲- آمینو- ۴- (۴- فلورو فنیل) - ۶۶۵، ۸۷ - تراهاید رو- ۷۶۷- دی متیل - ۵- اکسو-  $H$ - کرومن- ۳-

کربونیتریل..... ۸۶

عنوان.....	صفحه.....
۲-۳ ستر مشتقات ۲- آمینو-۳-سیانو- $5H, 4H$ - ۵- اکسو-۴- (آریل) - پیرانو [۲-۳۰-۳] کرومن-۳	۸۷.....
کربونیتریل.....	۸۷.....
۲-۳ ۱ ستر مشتق ۲- آمینو-۳-سیانو- $5H, 4H$ - ۵- اکسو-۴- (فنیل) - پیرانو [۲-۳۰-۳] کرومن-۳	۸۷.....
کربونیتریل.....	۸۷.....
۲-۳ ۲ ستر مشتق ۲- آمینو-۴- (کلرو فنیل) - ۳- سیانو- $5H, 4H$ - ۵- اکسو- پیرانو [۳-۲۰-۳] C	۸۷.....
کرومن.....	۸۷.....
۲-۳ ۳ ستر مشتق ۲- آمینو-۴- (۲،۴-دی-کلرو فنیل) - ۳- سیانو- $5H, 4H$ - ۵- اکسو پیرانو [۳-۲۰-۳] C	۸۸.....
کرومن.....	۸۸.....
۲-۳ ۴ ستر مشتق ۲- آمینو-۴- (۴-فلورو فنیل) - ۳- سیانو- $5H, 4H$ - ۵- اکسو- پیرانو [۳-۲۰-۳] C	۸۸.....
کرومن.....	۸۸.....
۲-۳ ۵ ستر مشتق ۲- آمینو-۳- سیانو- $5H, 4H$ - ۴- (۳- نیترو فنیل) - ۵- اکسو پیرانو [۳-۲۰-۳] C کرومن	۸۹.....
کرومن.....	۸۹.....
۲-۳ ۶ ستر مشتق ۲- آمینو-۳- سیانو- $5H, 4H$ - ۴- (۴-متوکسی فنیل) - ۵- اکسو- پیرانو [۳-۲۰-۳] C	۸۹.....
کرومن.....	۸۹.....
۲-۳ ۳ ستر مشتقات- آمینو- $5H, 4H$ - ۷- متیل - ۵- اکسو- ۴- آریل پیرانو [۴-۳۰-۴] b پیران-۳	۹۰.....
کربونیتریل.....	۹۰.....
۲-۳ ۱ ستر مشتق ۲- آمینو- $5H, 4H$ - ۷- متیل - ۵- اکسو- (۴- متیل فنیل) پیرانو [۴-۳۰-۴] b پیران-۳	۹۰.....
کربونیتریل.....	۹۰.....
۲-۳ ۲ ستر مشتق ۲- آمینو- $5H, 4H$ - ۷- متیل - ۵- اکسو- (۴- متوکسی فنیل) پیرانو [۴-۳۰-۴] b پیران-۳	۹۰.....
کربونیتریل.....	۹۰.....
۲-۳ ۳ ستر مشتق ۲- آمینو- $5H, 4H$ - ۷- متیل - ۵- اکسو- (۳- کلرو فنیل) پیرانو [۴-۳۰-۴] b پیران-۳	۹۱.....
کربونیتریل.....	۹۱.....

عنوان.....	صفحه .....
۳-۳- ۴ ستر مشتق ۲- آمینو - $5H, 4H$ - ۷- متیل - ۵- اکسو- (۴- فلورو فنیل) پیرانو [b-۳,۴] پیران-۳-	۹۱.....
کرپونیتریل.....	
۳-۳- ۴ ستر مشتقات- آمینو- ۱- آریل - $1H$ - بنزو [f] کرومن -۲-	۹۲.....
کرپونیتریل.....	
۳-۳- ۱ ستر مشتق ۳- آمینو- ۱- فنیل - $1H$ - بنزو [f] کرومن -۲-	۹۲.....
کرپونیتریل.....	
۳-۳- ۲ ستر مشتق ۳- آمینو- ۱- (۴- متوکسی فنیل) - $1H$ - بنزو [f] کرومن -۲-	۹۲.....
کرپونیتریل.....	
۳-۳- ۳ ستر مشتق ۳- آمینو- ۱- (۴- کلرو فنیل) - $1H$ - بنزو [f] کرومن -۲- کرپونیتریل.....	۹۳.....
۳-۳- ۴ ستر مشتق ۳- آمینو- ۱- (۴- فلورو فنیل) - $1H$ - بنزو [f] کرومن -	۹۳.....
کرپونیتریل.....	
۳-۳- ۵ ستر مشتقات ۷,۵,۴,۲- تراهیدرو- ۶,۶,۳,۳- ترا متیل - ۹- آریل - $2H$ - زانتن- ۸, ۱- دی اون.....	۹۴.....
۳-۳- ۵- ۱ ستر مشتق ۷,۶,۴,۳- تراهیدرو- ۶,۶,۳,۳- ترا متیل - ۹- فنیل - $2H$ - زانتن- ۸, ۱- دی اون.....	۹۴.....
۳-۳- ۲ ستر مشتق ۷,۶,۴,۳- تراهیدرو- ۶,۶,۳,۳- ترا متیل - ۹- (۴- کلرو فنیل) - $9H$ - زانتن- ۸, ۱- دی اون.....	۹۴.....
اون.....	
۳-۳- ۳ ستر مشتق ۷,۵,۴,۲- تراهیدرو- ۶,۶,۳,۳- ترا متیل - ۹- (۳- نیترو فنیل) - $9H$ - زانتن- ۸, ۱- دی اون.....	۹۵.....
اون.....	
۳-۳- ۴ ستر مشتق ۷,۵,۴,۲- تراهیدرو- ۶,۶,۳,۳- ترا متیل - ۹- (۴- فلورو فنیل) - $9H$ - زانتن- ۸, ۱- دی اون.....	۹۵.....
اون.....	
۳-۳- ۵- ۵ ستر مشتق ۷,۵,۴,۲- تراهیدرو- ۶,۶,۳,۳- ترا متیل - ۹- (۴- متیل فنیل) - $9H$ - زانتن- ۸, ۱- دی اون.....	۹۶.....
اون.....	
۳-۳- ۶ ستر مشتقات ۱۴- آریل - $14H$ - دی بنزو [a, j] زانتن.....	۹۶.....
۳-۳- ۱- ۱ ستر مشتق ۱۴- فنیل - $14H$ - دی بنزو [j'a] زانتن.....	۹۶.....

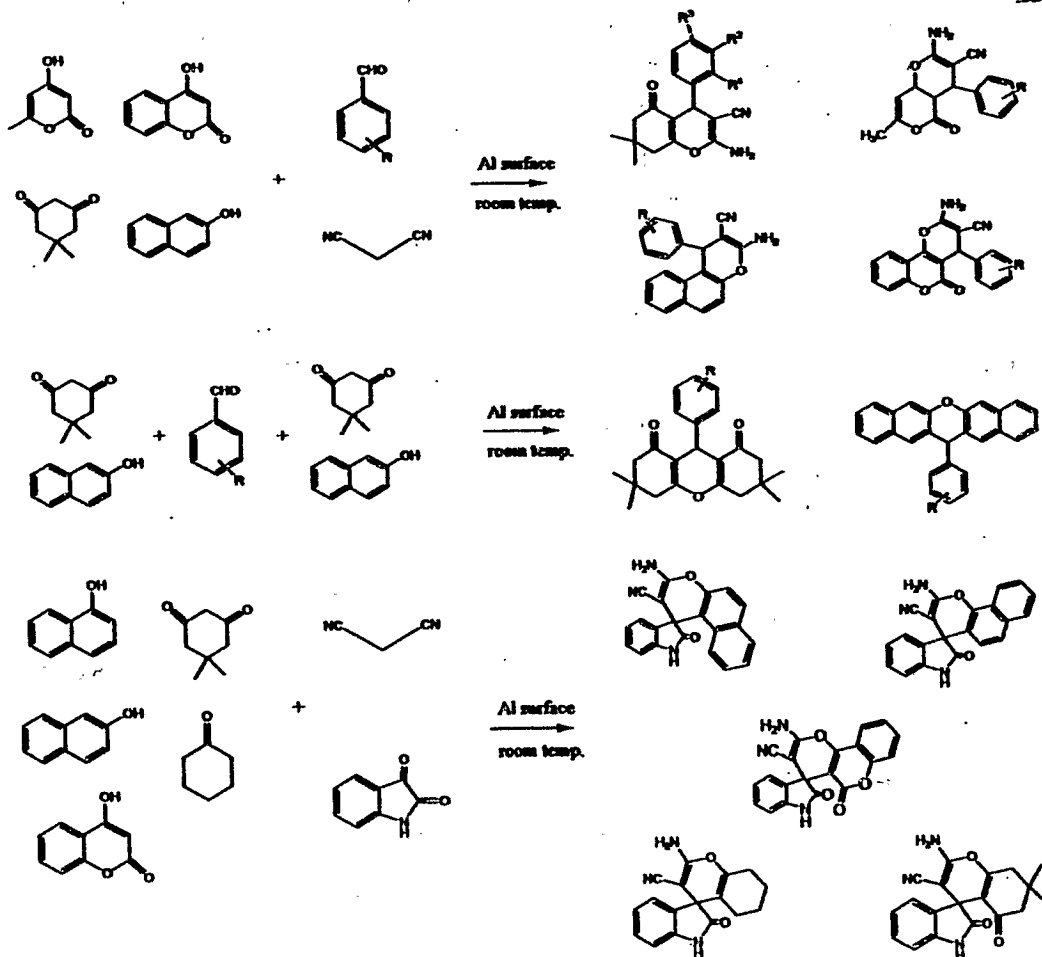
عنوان.....	صفحه
۲-۶-۳ استر مشتق ۱۴- (۴- هیدروکسی فنیل)- $14H$ - دی بتزو [j'a] زانتن.....	۹۷
۳-۶-۳ استر مشتق ۱۴- (۳- کلرو فنیل)- $14H$ - دی بتزو [j'a] زانتن.....	۹۷
۴-۶-۳ استر مشتق ۱۴- (۴- فلورو فنیل)- $14H$ - دی بتزو [j'a] زانتن.....	۹۸
۵-۶-۳ استر مشتق ۱۴- (۴- متیل فنیل)- $14H$ - دی بتزو [j'a] زانتن.....	۹۸
۷-۳ استر مشتق ۲- آمینو اسپرو[ $4H$ ]- بتزو (h) - کرومن - $3'$ -( $3'H$ )- ایندول- $(1'H)$ - $2'$ -اون-۳-.....	
کربونیتریل.....	۹۹
۸-۳ استر مشتق ۲- آمینو اسپرو[ $4H$ ]- بتزو (f) - کرومن - $3'$ -( $3'H$ )- ایندول- $(1'H)$ - $2'$ -اون-۳-.....	
کربونیتریل.....	۹۹
۹-۳ استر مشتق ۲- آمینو اسپرو[ $4H$ ]- $8'$ ، $7'$ ، $6'$ ، $5'$ تیراهیدرو کرومن - $3'$ -( $3'H$ )- ایندول- $(1'H)$ - $2'$ -اون-۳-.....	
کربونیتریل.....	۱۰۰
۱۰-۳ استر مشتق ۲- آمینو اسپرو[ $4H$ ]- بتزو (f) - کرومن - $3'$ -( $3'H$ )- ایندول- $(1'H)$ - $2'$ -اون-۳-.....	
کربونیتریل.....	۱۰۰
۱۱-۳ استر مشتق ۲- آمینو اسپرو[ $4H$ ]- بتزو (h) - کرومن - $3'$ -( $3'H$ )- ایندول- $(1'H)$ - $2'$ -اون-۳-.....	
کربونیتریل.....	۱۰۱
طیف ها.....	۱۰۲-۱۱۸
مراجع.....	۱۶۹



(عنوان) سنتز گروه جدیدی از ترا هیدرو بنزو [b]پیران ها با استفاده از یک واکنش تک- طرفی سه جزئی

(نام دانشجو) ندا داریا

پیرانها و مولکولهای باجوش پیران گروه مهمی از ترکیبات آلی هستند که دارای خواص شیمیایی قابل توجهی می باشند. برای مثال بنزو پیرانها گروه وسیعی از مشتقات پیران هستند که تعداد زیادی از آنها در طبیعت ماده اساسی بو و رنگ گونه های مختلف گیاهی را تشکیل می دهند. بسیاری از این ترکیبات دارای خواص های گوناگونی مانند ضد باکتری، ضد قارچ، ضد انعقاد و ضد سرطان بوده و همچنین در صنعت بعنوان رنگدانه بکار می روند. این دسته از ترکیبات از نظر زیست شناختی فعال هستند. بدلیل ناچیز بودن این ترکیبات در منابع طبیعی و مهمتر از آن مشکلات مربوط به استخراج آنها موجب شد شیمی دانها در فکر سنتز این ترکیبات محدود ولی با ارزش باشند. در پروژه حاضر تعداد قابل ملاحظه ای از مشتقات جوش خورده پیران ها طی یک واکنش تک- طرفی سه جزئی با استفاده از ملانو نیتریل، آریل آلدهیدها و ترکیبات کربونیلی مناسب و نیز ترکیبات فنی در سطح فلاسک آلومینیوم در دمای اتاق بدون استفاده از حلال با بهره ۹۸-۹۴ درصد سنتز شدند.



شمای ۱- نمونه هایی از پیرانها که در این پایان نامه سنتز شده اند

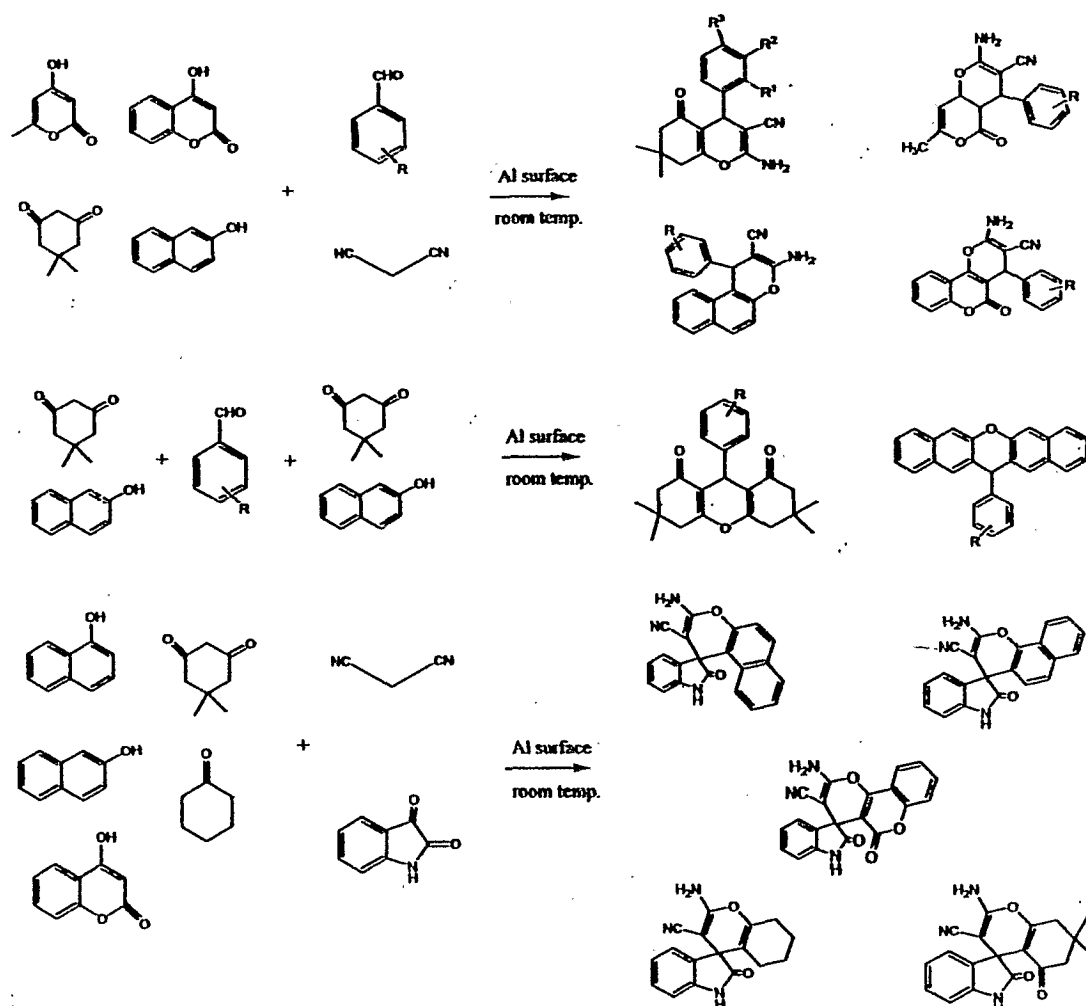
کلید واژه ها: بی پیران، واکنشهای سه جزئی، تراکم به حلقه، بنزو زانتنها، مشتقات جوش خورده پیران

Abstract:

### Synthesis of New Derivatives of Tetrahydrobenzo[b]pyrans by One-pot Three Component Reaction

Neda Darya

Pyrans and fused pyrans are important derivatives of organic compounds, which have interesting important chemical properties. For example benzopyrans are widely spread in the nature, and many of them constitute the basic material of essences and various pigments of plants. Many of these compounds have different properties such as anti-bacterial, anti-coagulation and anti-cancer, they are also used in industry as pigments. Because of limited availability of these products in natural resources and the more important the problems related to their extraction, attracted the attention of many synthetic chemists. At present work we studied the synthesis of fused pyrans by employing one-pot three component reaction using malononitrile, Aryl aldehyde and appropriate carbonyl compounds under solvent free condition in an aluminium flask in excellent yields (94-98 %).



Scheme 1. examples of pyran syntheses

Key words: pyran, three component reaction, cyclocondensation, benzoxanthenes, fused pyrans

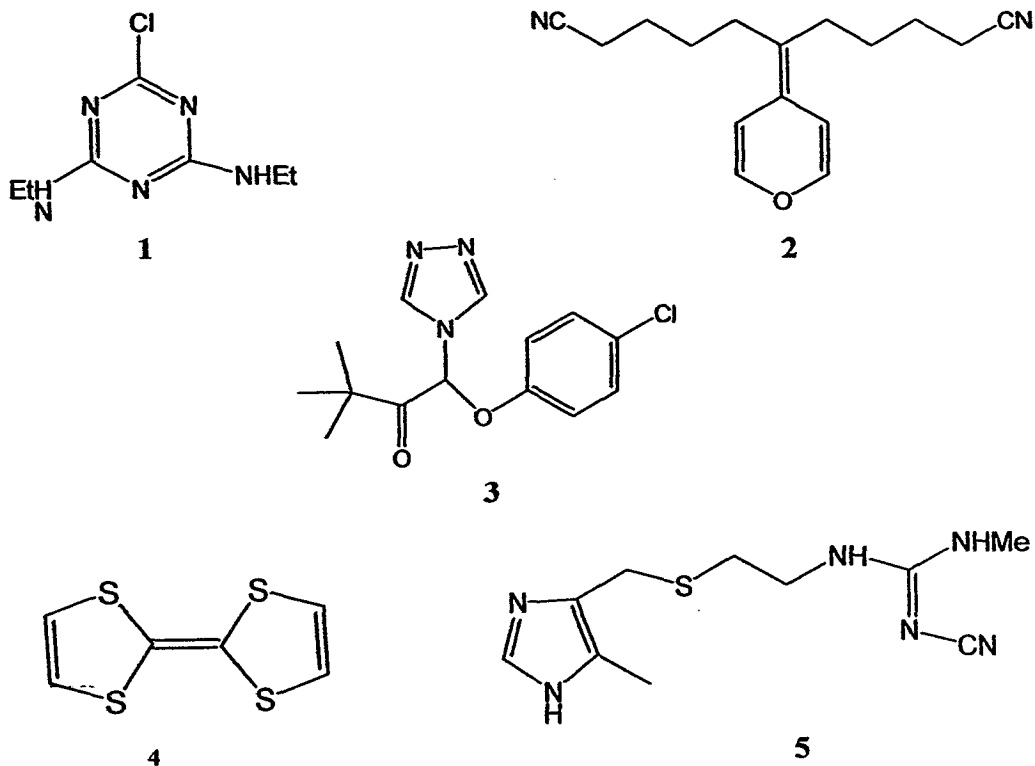
فصل اول:

مقدمه و تئوری

## ۱-۱ مقدمه

حلقه های هتروسیکل<sup>۱</sup>، گروه مهمی از ترکیبات آلی هستند که در اکثر ترکیبات شیمیایی و دارویی حضور دارند و داشتن اطلاعات در زمینه ترکیبات هتروسیکل و راه های سنتز آنها در واقع گامی بسوی دانش تهیه فرآورده های دارویی و شیمیایی است. اگر سیستمی حلقوی متشکل از اتمهای کربن و حداقل یک عنصر دیگر مانند اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، ... باشد این ترکیب بعنوان هتروسیکل طبقه بندی می شود. حدود نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده دارای حداقل یک جزء هتروسیکل هستند.

یکی از دلایل استفاده وسیع از ترکیبات هتروسیکل آن است که می توان ساختمان آنها را برای دستیابی به تغییر دلخواه در یک عملکرد ماهرانه دستکاری کرد. هتروسیکل های سنتزی، کاربردهای زیادی به عنوان علف کش (۱)، رنگ ها (۲)، قارچ کش (۳)، و رسا ناهای آلی (۴)، فرآورده های دارویی، نظیر داروی زخم معده (۵) دارند [۱].



شکل ۱-۱ تعدادی از هتروسیکل های سنتزی