

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی  
رشته شیمی گرایش آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز مشتقات جدیدی از پیران‌ها با استفاده از آب مغناطیس شده

نگارنده: المیرا مرادیان

استاد راهنما:

دکتر محمد باخرد

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

شهریور ماه ۱۳۹۵

# تقدیم بہ:

پدرم بہ استواری کوه

مادرم بہ زلالی چشمہ

و خواہرانم بہ طراوت شبنم

## خدای من... خدای مهربان من... خدای بیکران من...

سپاس می گویم تو را... که مهربانی ات بیکران است و وجودت مهربان تر از هر چیزی است که آفریده ای ...

خداوندا تو را حمد می گویم که فقط تو سزاوار حمد بی انتهای منی ...

شکر گزاریم برای توست... تویی که خدایی ات بی حد است و من زبانه محدود....

تو را شکر می گویم بابت وجودت که آرامش بخش همه دلهاست ...

تو را می پرستم بابت همه خوبی های نانوشته ای که در حتم روا داشتی.... تویی که همیشه و همه جا با من هستی... شکرًا لله...

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگاران بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید.

سپاس اول را به مهربانترین همراهان زندگیم، به پدر، مادر و خواهر عزیزم تقدیم می کنم که حضورشان در فضای زندگیم مصداق بی دریغ سخاوت بوده است و بی شک در سایه حمایت های آنها امروز مرحله ی علمی دیگری را با موفقیت به پایان رسانده ام.

از استاد مهربان و صبورم، جناب آقای دکتر باخرد که با حسن خلق و فروتنی، زحمت راهنمایی این پایان نامه را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد مشاورم، جناب آقای دکتر کیوانلو به پاس راهنمایی هایشان بسیار ممنونم.

از سرکار خانم دکتر راحله دوستی به دلیل یاری ها و راهنمایی های بی چشمداشت ایشان که بسیاری از سختی ها را برایم آسانتر نمودند بسیار سپاسگذارم.

در انتها از همراهی و همکاری کارکنان دانشکده شیمی و تمامی دوستانم که در این راه مرا یاری نموده اند کمال تشکر را دارم.



## تعهد نامه

اینجانب **المیرا مرادیان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سننز مشتقات جدیدی از پیرانها با استفاده از آب مغناطیس شده** تحت راهنمایی دکتر **محمد باخرد** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

### تاریخ

#### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها دارای خواص بیولوژیکی متنوع هستند؛ بنابراین ارائه روش‌های نوین سنتزی و سنتز مشتقات جدید آن‌ها دارای اهمیت است. در این پروژه از دو روش برای سنتز این ترکیبات استفاده شد. در روش اول، ابتدا سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن جدید تهیه شد؛ سپس ۲-آمینو-۴H-تتراهیدروبنزو[b]پیران بوسیله‌ی  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$  در دمای  $100^\circ\text{C}$  تحت شرایط بدون حلال سنتز گردید. در روش دوم، از واکنش سه جزئی ۱ و ۳-دی‌کربونیل‌ها با آلدهیدها و مالونونیتریل در حضور آب مغناطیس شده و در دمای اتاق ۲-آمینو-۴H-تتراهیدروبنزو[b]پیران بدست آمد.

مزایای این دو روش شامل استفاده از آب به عنوان یک حلال سبز، بهره‌ی بالا، زمان کوتاه واکنش و قابل بازیافت بودن کاتالیزگر می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** تتراهیدروبنزو[b]پیران، واکنش سه جزئی، آب مغناطیس شده، کاتالیزگر ناهمگن، شرایط بدون حلال.

## فهرست مطالب

۲	.....مقدمه	(۱)
۲	.....واکنش‌های چند جزئی	(۱-۱)
۳	.....شیمی پیران	(۲-۱)
۴	.....سنتز پیران‌ها	(۳-۱)
۹	.....آب مغناطیس شده	(۴-۱)
۱۳	.....کاتالیزگر وانواع آن	(۵-۱)
۱۳	.....کاتالیزگرهای ناهمگن	(۱-۵-۱)
۱۴	.....سیلیکاژل	(۶-۱)
۱۴	.....کاتالیزگر مایع یونی	(۷-۱)
۱۸	.....بحث و بررسی نتایج	(۲)
۱۹	.....تهیه کاتالیزگر	(۱-۲)
۲۲	.....سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور کاتالیزگر $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$	(۲-۲)
۲۳	.....	
۲۴	.....بهبود شرایط واکنش	(۱-۲-۲)
۲۷	.....بازیافت کاتالیزگر	(۲-۲-۲)
۲۸	.....مکانیسم پیشنهادی	(۳-۲-۲)
۲۸	.....سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل(آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران	(۳-۲)
۲۹	.....	
۳۰	.....بهبود شرایط واکنش	(۱-۳-۲)
۳۵	.....مکانیسم پیشنهادی	(۲-۳-۲)
۳۵	.....شواهد طیفی مشتقات ۲-آمینو-۴-آریل(آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران	(۴-۲)
۳۷	.....	
۳۷	.....۲-آمینو-۳-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰a)	(۱-۴-۲)
۳۷	.....۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰z)	(۲-۴-۲)
۳۸	.....	
۳۸	.....۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل-۵-اکسو-۴H	(۳-۴-۲)

- ۳۹.....(۱۰k) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-اکسو-۴H-۵-۴-۲-۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-۲-برموفنیل-۵-۸،۷،۶،۵-۴H-۴۰.....(۱۰l) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۵-۴-۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-۳-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل-۷،۷-دی متیل-۵-۴H-۴۱.....(۱۰m) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴۲.....(۱۰n) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-هیدروکسی-۵،۳-دی متوکسی فنیل-۵-۴H-۴۳.....(۱۰o) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴،۳،۲-تری متوکسی فنیل-۵-۴H-۴۴.....(۱۰p) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۶،۲-دی کلروفنیل-۵-۴H-۴۵.....(۱۰s) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۳-متوکسی فنیل-۵-۴H-۴۶.....(۱۰t) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-متوکسی فنیل-۵-۴H-۴۷.....(۱۰u) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-متوکسی فنیل-۵-۴H-۴۸.....(۱۰v) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-متوکسی فنیل-۵-۴H-۴۹.....(۱۰w) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-متوکسی فنیل-۵-۴H-۵۰.....(۱۰x) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-متوکسی فنیل-۷،۷-دی متیل-۵-۴H-۵۱.....(۱۰y) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-برموفنیل-۷،۷-دی متیل-۵-۴H-۵۲.....(۱۰aa) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۲-نیتروفنیل-۷،۷-دی متیل-۵-۴H-۵۳.....(۱۰ab) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۸،۷،۶،۵-۴H-۴-۲-آمینو-۳-سیانو-۴-۴-تایوفن-۲-ایل-۷،۷-دی متیل-۵-۴H-۵۴.....(۱۰ac) پیران [b] تتراهیدروبنزو-۵-۴-۲- نتیجه گیری.....۵۵.....(۶-۲) آینده نگری.....۵۸.....(۳) بخش تجربی.....۶۰.....

- ۳-۱) تکنیک‌های عمومی..... ۶۰
- ۳-۱-۱) مواد اولیه..... ۶۰
- ۳-۱-۲) دستگاه‌ها..... ۶۰
- ۳-۲) سنتز کاتالیزگر..... ۶۱
- ۳-۲-۱) تهیه  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{Cl}$ ..... ۶۱
- ۳-۲-۲) تهیه  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$ ..... ۶۲
- ۳-۳) سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران .... ۶۲
- ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-سیانوفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰j) ..... ۶۳
  - ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰k) ..... ۶۳
  - ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۲-برموفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰l) ..... ۶۳
  - ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل)-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰m) ..... ۶۴
  - ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۶،۲-دی‌کلروفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰n) ..... ۶۴
- ۳-۴) تهیه‌ی آب مغناطیس شده..... ۶۴
- ۳-۵) سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران..... ۶۵
- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۴-هیدروکسی-۵،۳-دی‌متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰o) ..... ۶۵
  - ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۴،۳،۲-تری‌متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰p) ..... ۶۵
  - ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۶،۲-دی‌کلروفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰s) ..... ۶۶
  - ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۳-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b]پیران (۱۰u) ..... ۶۶

- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰۷) ..... ۶۶
- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-اتیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰x) ..... ۶۷
- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲-متوکسی فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰y) ..... ۶۷
- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۴-برموفنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰aa) ..... ۶۷
- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲-نیتروفنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰ab) ..... ۶۸
- ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(تایوفن-۲-ایل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰ac) ..... ۶۸
- ۴) ضمیمه ..... ۷۰
- ۵) مراجع ..... ۱۰۸

## فهرست طرح‌ها

- طرح ۱-۱: سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷،۷-دی متیل-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران به وسیله‌ی تابش ماکروویو و افزایش مایکل ..... ۵
- طرح ۱-۲: سنتز تک ظرفی مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷،۷-دی متیل-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزوپیران به وسیله‌ی تابش ماکروویو ..... ۵
- طرح ۱-۳: سنتز چهار نوع پیران توسط جیتندر با استفاده از باز DBU در شرایط رفلکس آب ..... ۶
- طرح ۱-۴: سنتز کاتالیزگر MNP@PDMA ..... ۷
- طرح ۱-۵: سنتز مشتقات بنزوپیران با استفاده از نانو ذرات مغناطیس آهن به عنوان کاتالیزگر قابل بازیافت ..... ۷
- طرح ۱-۶: سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران با استفاده از کاتالیزگر کایرال ..... ۸
- طرح ۱-۷: سنتز مشتقات تتراهیدرو-۴H-پیران توسط ابر مولکول سیکلودکسترین ..... ۹
- طرح ۱-۲: سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات ..... ۱۸
- طرح ۲-۲: سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور آب مغناطیس شده ..... ۱۹

طرح ۳-۲: سنتز کاتالیزگر ناهمگن اسیدی جدید سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات ..... ۲۰

طرح ۴-۲: واکنش بنزآلدهید ( $6a$ ) با مالونونیتریل (۷) و ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در حضور کاتالیزگر سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات و حلال در دماهای مختلف..... ۲۴

طرح ۵-۲: مکانیسم واکنش طرح (۱-۲)..... ۲۹

طرح ۶-۲: واکنش بنزآلدهید ( $6a$ ) با مالونونیتریل (۷) و ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در شرایط بدون کاتالیزگر و در حلال و دماهای مختلف..... ۳۰

طرح ۷-۲: مکانیسم واکنش بین آلدهید با مالونونیتریل و ۳،۱-دی‌کربونیل‌ها..... ۳۶

## فهرست جداول

جدول ۱-۱: مقایسه بین برخی خواص آب معمولی و آب مغناطیس شده در دمای اتاق..... ۱۰

جدول ۱-۲: بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، دما و حلال در واکنش (طرح ۴-۲)..... ۲۴

جدول ۲-۲: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)..... ۲۵

جدول ۳-۲: بهینه کردن نوع حلال، دما، زمان مغناطیس و حجم‌های مختلف آب مغناطیس در واکنش (طرح ۶-۲)..... ۳۰

جدول ۴-۲: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)..... ۳۲

جدول ۵-۲: ماندگاری خاصیت مغناطیسی آب مغناطیس شده و تأثیر آن روی بهره واکنش..... ۳۵

جدول ۶-۲: مقایسه‌ی روش‌های مختلف سنتز ترکیبات ۲-آمینو-۴H-تترا هیدروبنزو [b] پیران با روش استفاده از کاتالیزگر  $[SiO_2-Caff]HSO_4$ ..... ۵۷

جدول ۷-۲: مقایسه روش استفاده از آب مغناطیس شده با سایر روش‌های بدون کاتالیزگر برای سنتز ترکیبات ۲-آمینو-۴H-تترا هیدروبنزو [b] پیران..... ۵۷

جدول ۸-۲: مقایسه دو روش استفاده از کاتالیزگر  $[SiO_2-Caff]HSO_4$  و آب مغناطیس شده با یکدیگر..... ۵۷

## فهرست اشکال

شکل ۱-۱: شکل ساختاری و هندسی سیکلودکسترین..... ۸

شکل ۱-۲: جهت حرکت مولکول‌های آب در میدان مغناطیسی A: خطوط میدان مغناطیسی و B: جهت حرکت مولکول‌های آب..... ۹

شکل ۳-۱: دستگاه مغناطیس کننده‌ی آب..... ۱۲

شکل ۴-۱: نحوه‌ی قرار گرفتن یون‌ها در میدان مغناطیسی..... ۱۲

شکل ۱-۲: طیف FT-IR سیلیکاژل (۲۰)..... ۲۰

شکل ۲-۲: طیف FT-IR ترکیب سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات (۲۴)..... ۲۱

شکل ۳-۲: تصاویر SEM مربوط به سیلیکاژل (a) و  $[SiO_2-Caff]HSO_4$  (b)..... ۲۲

- شکل ۲-۴: آنالیز EDX کاتالیزگر  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$  ..... ۲۲
- شکل ۲-۵: نمودار TGA/DTG کاتالیزگر  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$  در جو نیتروژن ..... ۲۳
- شکل ۲-۶: نمودار زمان و بهره‌ی واکنش بعد از بازیافت کاتالیزگر ..... ۲۸

## فهرست طیف‌ها

- طیف ۴-۱: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰a) ..... ۷۰
- طیف ۴-۲: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰a) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۷۱
- طیف ۴-۳: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰j) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۷۲
- طیف ۴-۴: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰j) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۷۴
- طیف ۴-۵: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰k) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۷۵
- طیف ۴-۶: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰l) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۷۶
- طیف ۴-۷: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰m) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۷۸
- طیف ۴-۸: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰m) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۷۹
- طیف ۴-۹: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰n) ..... ۸۰
- طیف ۴-۱۰: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰n) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۸۱
- طیف ۴-۱۱: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰o) ..... ۸۲
- طیف ۴-۱۲: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰o) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۸۳
- طیف ۴-۱۳: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰o) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۸۴
- طیف ۴-۱۴: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰p) ..... ۸۵
- طیف ۴-۱۵: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰p) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۸۶
- طیف ۴-۱۶: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰p) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۸۷
- طیف ۴-۱۷: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰s) ..... ۸۸
- طیف ۴-۱۸: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰s) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۸۹
- طیف ۴-۱۹: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰s) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۹۱
- طیف ۴-۲۰: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰u) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۹۲
- طیف ۴-۲۱: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰v) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۹۴
- طیف ۴-۲۲: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰x) ..... ۹۵
- طیف ۴-۲۳: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰x) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۹۶
- طیف ۴-۲۴: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰y) ..... ۹۷
- طیف ۴-۲۵: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰y) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۹۸
- طیف ۴-۲۶: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰aa) ..... ۹۹
- طیف ۴-۲۷: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰aa) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$  ..... ۱۰۰



- طیف ۴-۲۸: طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰aa) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$ ..... ۱۰۲
- طیف ۴-۲۹: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰ab)..... ۱۰۳
- طیف ۴-۳۰: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰ab) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$ ..... ۱۰۴
- طیف ۴-۳۱: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰ac)..... ۱۰۵
- طیف ۴-۳۲: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب شماره‌ی (۱۰ac) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$ ..... ۱۰۶



# فصل اول

مقدمه

## (۱) مقدمه

علیرغم موفقیت‌های علم شیمی برای بهبود کیفیت زندگی، تصور عامه مردم از شیمی چنان است که گویی توازن محیط زیست را بهم می‌زند و سبب آلودگی محیط زیست می‌شود. تولید مواد شیمیایی سودمند معمولاً همراه با فرآورده‌های جانبی و غیر مفید زیادی است که در اکثر موارد این فرآورده‌ها برای محیط زیست خطرناک هستند و صدمه‌های جبران ناپذیری به آن وارد می‌سازند. بنابراین پیدا کردن روشی که بتواند در عین سادگی از منابع طبیعی و محیط زیست حفاظت کند حائز اهمیت است. نتایج چنین روش‌هایی از نظر اقتصادی نیز سودمند است؛ زیرا از به هدر رفتن زمان و مواد اولیه جلوگیری می‌شود.

### (۱-۱) واکنش‌های چند جزئی<sup>۱</sup>

یک واکنش چند جزئی، فرآیندی است که در آن سه یا بیش از سه واکنشگر به عنوان مواد اولیه به طور همزمان و در یک ظرف برای تولید یک محصول با هم واکنش می‌دهند. واکنش‌های چند جزئی برای اولین بار در سال ۱۸۵۰ توسط استرکر<sup>۲</sup> پایه‌گذاری شدند [۱]. این واکنش‌ها به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فرد از قبیل سرعت عمل و بازدهی بالا، کم بودن زمان واکنش، گزینش پذیری بالا، کم بودن محصول جانبی و عدم نیاز به جداسازی و تخلیص فرآورده‌های میانی از اهمیت بالایی برخوردارند. [۲]. از جمله واکنش‌های چندجزئی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. واکنش بیگینلی<sup>۳</sup>

۲. واکنش مانیک<sup>۴</sup>

---

<sup>۱</sup> Multi Component Reaction

<sup>۲</sup> Strecker

<sup>۳</sup> Biginelli

<sup>۴</sup> Mannich

۳. واکنش هانش<sup>۱</sup>

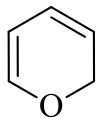
۴. واکنش پاسیرینی<sup>۲</sup>

توجه و علاقه‌مندی شیمییدان‌های آلی به واکنش‌های چند جزئی باعث توسعه و پیشرفت این واکنش‌ها در راستای واکنش‌پذیری بیشتر و بهینه‌سازی آن شده است. به همین علت واکنش‌های چند جزئی از تکنیک‌های برتر در شیمی سبز محسوب شده، دارای اهمیتی روز افزون در شیمی آلی و شیمی دارویی بوده و به یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین ابزارها برای سنتز هم‌زمان ترکیبات تبدیل شده است.

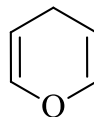
### ۱-۲) شیمی پیران<sup>۳</sup>

پیران‌ها دسته‌ای از هتروسیکل‌های مهم هستند که در ساختار تعداد زیادی از ترکیبات طبیعی وجود داشته و فعالیت بیولوژیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. پیران‌ها در مواد آرایشی، رنگدانه‌ها و شیمی دارویی کاربرد زیادی دارند [۳].

پیران یک حلقه هتروسیکل شش عضوی است که پنج اتم کربن و یک اتم اکسیژن داشته و فرمول مولکولی آن  $C_5H_6O$  می‌باشد. از نحوه‌ی قرار گیری و چرخش پیوندهای دوگانه دو ایزومر برای این ترکیب به دست می‌آید.  $2H$ -پیران (۱) ایزومری است که کربن اشباع در ساختار آن، در موقعیت ۲ قرار می‌گیرد؛ درحالی که در  $4H$ -پیران (۲) این کربن در موقعیت ۴ می‌باشد.



(۱)



(۲)

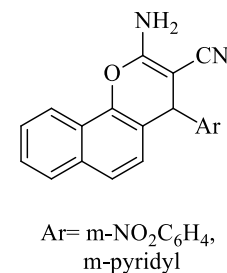
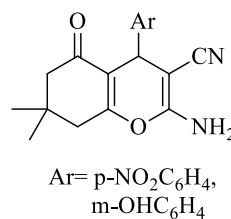
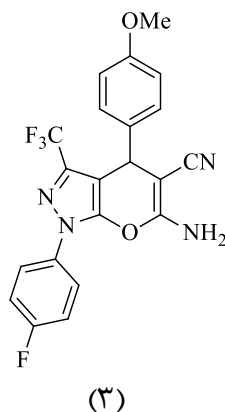
<sup>۱</sup> Hantzsch

<sup>۲</sup> Passerini

<sup>۳</sup> pyran

$4H$ -پیران و مشتقاتش، در فعالیت‌های بیولوژیکی و شیمی زیست-آلی نقش مهمی را ایفا کرده و به عنوان هسته‌ی اصلی مواد فتوکرومیک کاربرد فراوانی دارند [۴ و ۵].

۲-آمینو- $4H$ -پیران‌ها که از جمله مشتقات با ارزش  $4H$ -پیران‌ها محسوب می‌شوند، در بسیاری از محصولات طبیعی یافت شده‌اند [۶]. این ترکیبات به علت خواص بیولوژیکی و دارویی مختلف از قبیل خاصیت ضد سرطانی (۳) [۷]، ضد باکتریایی (۴) [۸]، ضد میکروبی [۹]، ضد آلرژی [۱۰] و ضد رماتیسم (۵) [۱۱] مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، ۲-آمینو- $4H$ -پیران‌ها به عنوان تقویت کننده‌ی حافظه برای درمان بیماری‌های عصبی مانند بیماری آلزایمر<sup>۱</sup> [۱۲]، هانتینگتون<sup>۲</sup> [۱۳]، پارکینسون<sup>۳</sup> [۱۴] و سندروم داون [۱۵] نیز به کار برده می‌شوند.



### ۱-۳) سنتز پیران‌ها

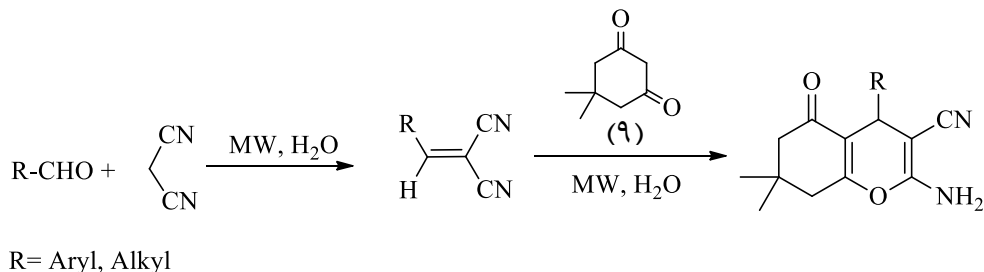
در سال ۲۰۰۷ تعدادی از مشتقات ۲-آمینو- $4H$ -تتراهیدروبنزو[*b*]پیران (۱۰) به وسیله‌ی تابش ماکروویو (MW)، در حلال آب و بدون استفاده از کاتالیزگر سنتز شده است [۱۶]. این سنتز به دو روش صورت گرفته است. در یکی از این روش‌ها ابتدا مخلوط آلدهید (۶) و مالونونیتریل (۷) در حلال آب در مجاورت تابش ماکروویو قرار گرفته و آریلیدن (۸) تهیه شد؛ سپس آریلیدن به محلول دایمدون

<sup>۱</sup> Alzheimer

<sup>۲</sup> Huntington

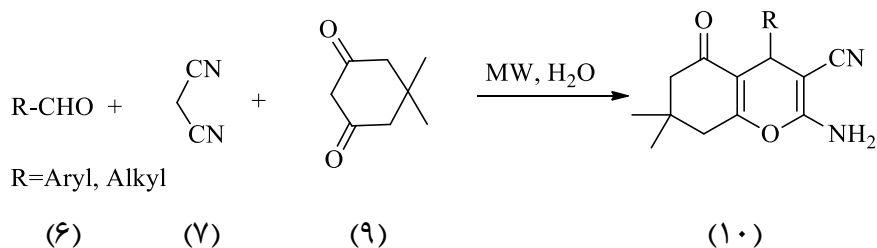
<sup>۳</sup> Parkinson

(۹) و آب اضافه گردید و در اثر افزایش مایکل در حضور تابش مایکروویو محصول نهایی تشکیل شده است (طرح ۱-۱).



(۶) (۷) (۸) (۱۰)  
 طرح ۱-۱: سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷،۷-دی‌متیل-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران به وسیله‌ی تابش مایکروویو و افزایش مایکل

در روشی دیگر که به صورت تک ظرفی انجام شده است، مخلوط آلدهید (۶)، مالونونیتریل (۷) و دایمدون (۹)، در حلال آب در معرض تابش مایکروویو قرار گرفته و ۲-آمینو-۳-سیانو-۷،۷-دی‌متیل-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰) سنتز شده است (طرح ۲-۱).



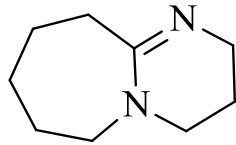
طرح ۲-۱: سنتز تک ظرفی مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷،۷-دی‌متیل-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران به وسیله‌ی تابش مایکروویو

در سال ۲۰۱۳ جیتندر<sup>۱</sup> و همکارانش موفق به سنتز چهار نوع پیران در شرایط رفلکس آب و در حضور باز DBU<sup>۲</sup> (۱۱) شدند [۱۷]. در این واکنش از آلدهیدها (۶)، مالونونیتریل یا اتیل سیانو استات (۷)، دایمدون یا ۳،۱-سیکلوهاگزان دی‌اون (۹)، ۳،۱-سیکلوپنتا دی‌اون (۱۲)، ۳،۱-دی‌متیل باربیتوریک اسید (۱۳) و اتیل استوآستات (۱۴) استفاده شده است (طرح ۳-۱). محصولات به دست

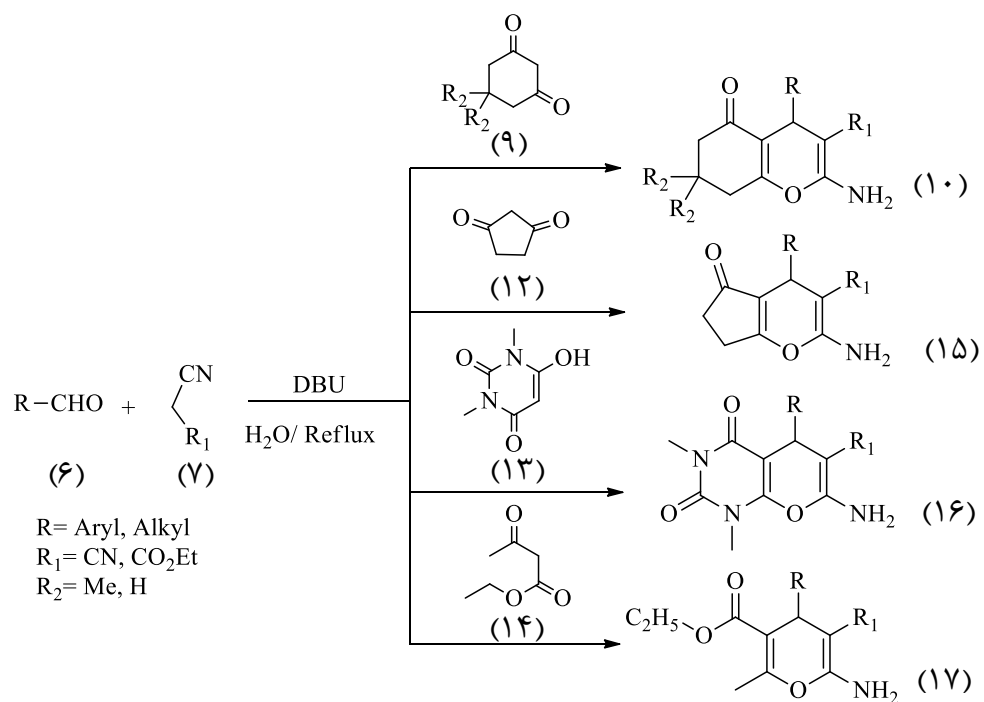
<sup>۱</sup> Jitender

<sup>۲</sup> 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

آمده در این روش، ۲-آمینو-۴H-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰)، تتراهیدرو[b]پیران (۱۵)، پیرانودی پیریمیدین (۱۶) و ۴H-پیران (۱۷) می‌باشند.



(۱۱)

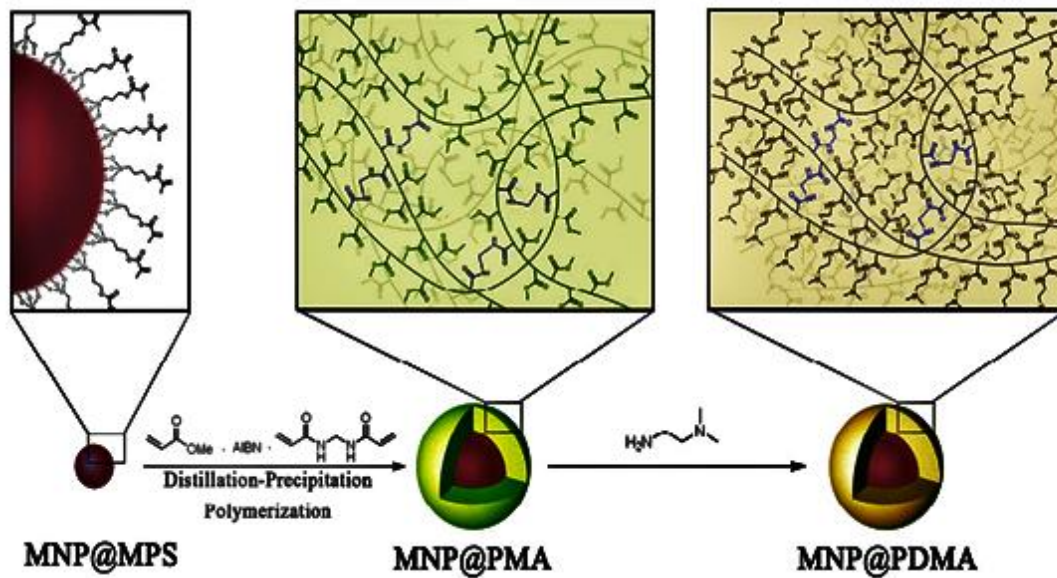


طرح ۳-۱: سنتز چهار نوع پیران توسط جیتندر با استفاده از باز DBU در شرایط رفلکس آب

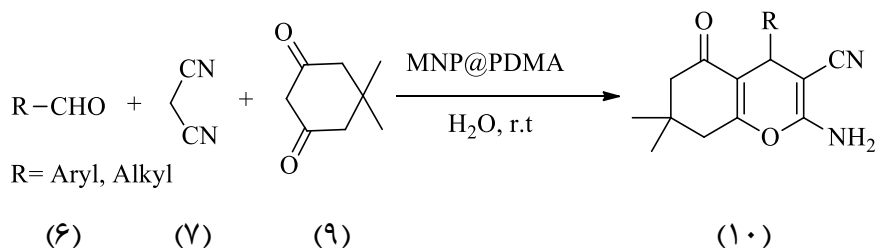
همچنین در سال ۲۰۱۴ با استفاده از نانو ذرات مغناطیس آهن به عنوان کاتالیزگر، سنتز بنزوپیران‌ها صورت گرفته است. در این سنتز از واکنش بین آلدهید (۶)، مالونونیتریل (۷) و دایمدون (۹) در حضور کاتالیزگر MNP@PDMA (طرح ۴-۱) به عنوان کاتالیزگر نانو مغناطیس، ۲-آمینو-۳-سیانو-۷،۷-دی‌متیل-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰) تهیه گردیده است. از مزایای این روش می‌توان به قابل بازیافت بودن کاتالیزگر و استفاده از حلال آب در دمای اتاق اشاره کرد (طرح

(۵-۱) [۱۸].





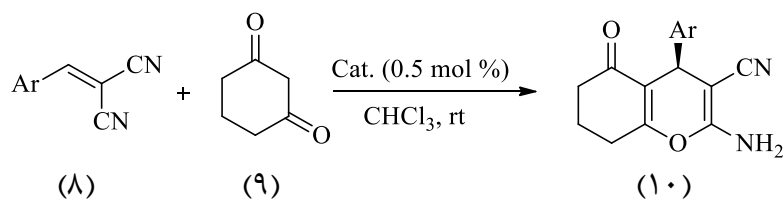
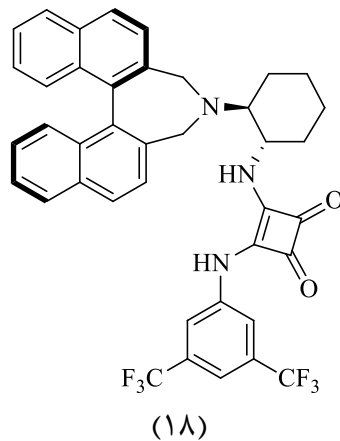
طرح ۱-۴: سنتز کاتالیزگر MNP@PDMA



طرح ۱-۵: سنتز مشتقات بنزوپیران با استفاده از نانو ذرات مغناطیس آهن به عنوان کاتالیزگر قابل بازیافت

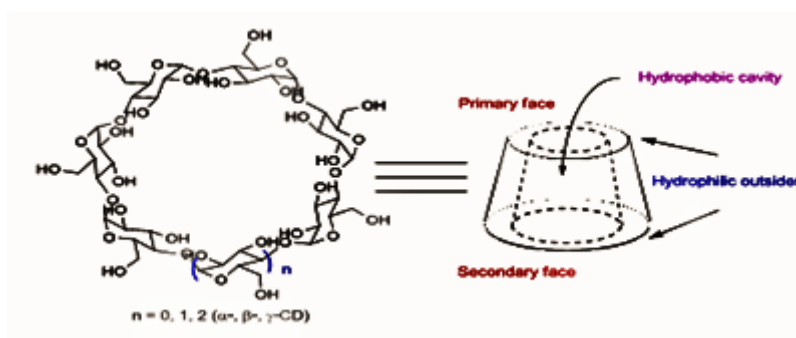
در روشی دیگر در سال ۲۰۱۴ چانگ وون<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از کاتالیزگر کایرال (۱۸)، موفق به سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰)، در دمای اتاق و حلال کلروفرم شدند [۱۹]. در این روش ابتدا آلدهید و مالونونیتریل با هم واکنش داده، آریلیدن (۸) تشکیل شده و سپس با اضافه کردن ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در حضور کاتالیزگر محصول نهایی سنتز گردیده است (طرح ۱-۶). راندمان بالا و محصول کایرال باعث شد این روش مورد توجه بسیاری از شیمیدان‌ها قرار گیرد.

<sup>۱</sup> Chang Won



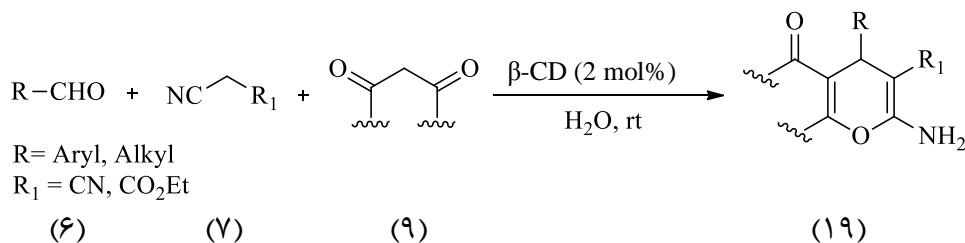
طرح ۱-۶: سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸,۷,۶,۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران با استفاده از کاتالیزگر کایرال

از میان کاتالیزگرهای موجود در سنتز ترکیبات بیولوژیکی، استفاده از ابر مولکول‌هایی مانند سیکلودکستین (CDs) به عنوان کاتالیزگر (شکل ۱-۱)، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در سال ۲۰۱۵ یوفنگ<sup>۱</sup> و همکارانش توانستند با استفاده از β-سیکلو دکستین مشتقات تتراهیدرو-۴H-پیران (۱۹) را در شرایط ملایم حلال آب و دمای اتاق سنتز کنند (طرح ۷-۱) [۲۰]. از ویژگی‌های این کاتالیزگر می‌توان به قابل دسترس بودن آن، سمیت کم و افزایش انحلال پذیری مواد واکنش دهنده در آب به خاطر ساختار مخروطی شکل توخالی آن اشاره کرد.



شکل ۱-۱: شکل ساختاری و هندسی سیکلودکستین

<sup>۱</sup> Yufeng

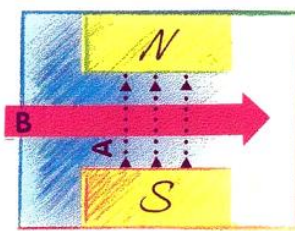


طرح ۷-۱: سنتز مشتقات تتراهیدرو-۴H-پیران توسط ابر مولکول سیکلودکسترین

## ۴-۱) آب مغناطیس شده

یکی از اصول شیمی سبز، استفاده از آب به عنوان حلالی سبز و سازگار با محیط زیست برای سنتز ترکیبات آلی و طبیعی است. آب از لحاظ قیمت، دسترسی، ایمنی و ضررهای زیست محیطی یکی از سبزترین حلال‌ها می‌باشد. با این حال، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی نمی‌توانند در حلال آب، بدون استفاده از کاتالیزگر یا انرژی کافی انجام شوند. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که با تغییر خواص فیزیکی آب از طریق مغناطیس کردن آن می‌توان از آن به عنوان حلالی جدید در واکنش‌های آلی، حتی بدون استفاده از کاتالیزگر استفاده کرد.

آب مغناطیسی آبی است که از یک میدان مغناطیسی ساکن با قدرت معین عبور کرده و در نتیجه خواص فیزیکی آن تغییر کرده است (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱: جهت حرکت مولکول‌های آب در میدان مغناطیسی. A: خطوط میدان مغناطیسی و B: جهت حرکت مولکول‌های آب

اثرات میدان مغناطیسی بر روی آب در سال ۱۹۰۰ توسط لورنز<sup>۱</sup>، فیزیکدان دانمارکی کشف شد [۲۱]. زمانی که آب تحت تاثیر میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد، حتی اگر دانسیته‌ی شار مغناطیسی کم یا

<sup>۱</sup> Lorenz

زمان انجام این عمل کوتاه باشد، تغییرات شگفتی از خود نشان می‌دهد [۲۲]. برخی از خواص آب از قبیل ضریب شکست، ممان دو قطبی الکتریکی، هدایت الکتریکی، گرمای ویژه، قدرت نفوذ، آنتالپی تبخیر، کشش سطحی، ویسکوزیته و چگالی در اثر مغناطیس شدن تغییر می‌کند (جدول ۱-۱) [۲۳]. پنگ<sup>۱</sup> و دنگ<sup>۲</sup> خواص الکترومغناطیس آب مغناطیس شده را اندازه گیری کردند [۲۴]. آنها دریافتند که میدان مغناطیسی اعمال شده بر روی آب، ضریب شکست، ثابت دی الکتریک و هدایت الکتریکی آب را افزایش می‌دهد. با توجه به مکانیسم و تئوری مغناطیس آب که توسط پنگ پیشنهاد شد، خواص ماکروسکوپی آب مغناطیس شده ناشی از تغییرات به وجود آمده در ساختار میکروسکوپی آب از قبیل تغییرات در توزیع مولکول‌ها و اتم‌ها، جابجایی و قطبش مولکول‌ها و اتم‌ها، ممان دو قطبی و حرکت انتقالی و ارتعاشی مولکول‌ها می‌باشد.

جدول ۱-۱: مقایسه بین برخی خواص آب معمولی و آب مغناطیس شده در دمای اتاق

ردیف	خواص فیزیکی شیمیایی	آب معمولی	آب مغناطیس شده
۱	ضریب شکست	۱/۳۳۳۶	۱/۳۳۴۶
۲	ممان دو قطبی الکتریکی (دبای)	۱/۸۵	>۱/۸۵
۳	هدایت الکتریکی ( $S.m^{-1}$ )	$0.5 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
۴	گرمای ویژه ( $cal/g.^0C$ )	۱/۰۱۸	۰/۸۷۶
۵	قدرت نفوذ ( $m^2.s^{-2}$ )	$4/294 \times 10^{-8}$	$8/54 \times 10^{-12}$
۶	انتالپی تبخیر ( $Kj.mol^{-1}$ )	$50/86 \pm 0/46$	$68/86 \pm 0/49$
۷	کشش سطحی ( $mN.m^{-1}$ )	$72/27 \pm 0/37$	$75/50 \pm 0/23$
۸	اندازه متوسط خوشه در حجم آب (تعداد مولکول آب در هر خوشه)	۱۰-۱۳	۵-۶
۹	ویسکوزیته ( $\mu Pa.s$ )	$964/42 \pm 1/19$	$996/63 \pm 4/42$
۱۰	چگالی ( $g.cm^{-3}$ )	۰/۹۹۴	۱/۰۰۲

همچنین آزمایش‌ها نشان می‌دهد که pH آب مغناطیسی کمتر از آب معمولی است و هر چه زمان

اعمال میدان مغناطیسی بیشتر باشد pH اسیدی تر می‌شود [۲۵].

بر اساس بررسی‌های انجام شده در طول چند سال گذشته، اعمال میدان مغناطیسی بر روی آب باعث

<sup>۱</sup> Pang

<sup>۲</sup> Deng

تغییر در توزیع پیوند هیدروژنی و انرژی داخلی آن می‌شود. در آب مغناطیس شده پیوندهای هیدروژنی هم تقویت (تشکیل) [۲۶] و هم تضعیف (شکسته) [۲۷] می‌شوند.

بین<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که تضعیف پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های آب مغناطیس شده منجر به تبخیر سریعتر آب می‌شود [۲۸ و ۲۹]. از سوی دیگر، تولد<sup>۲</sup> و همکارانش اثر میدان مغناطیسی خارجی بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی آب را از طریق یک روش تجربی و یک روش نظری به اثبات رساندند [۳۰]. آنها به وجود یک رقابت در شبکه‌ی پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی در آب اشاره کرده و به این نتیجه رسیدند که حتی قوی‌ترین پیوند هیدروژنی در خوشه‌های آبی در آب مغناطیس تضعیف شده و خوشه‌های بزرگ به خوشه‌های کوچک تبدیل می‌شوند؛ پس تعداد مولکول‌های زیادی از آب آزاد و انرژی داخلی آن افزایش می‌یابد. در نتیجه پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و مواد واکنش دهنده زیاد شده، واکنش پذیری و حلالیت بیشتر می‌شود و سرعت انجام واکنش بالا می‌رود.

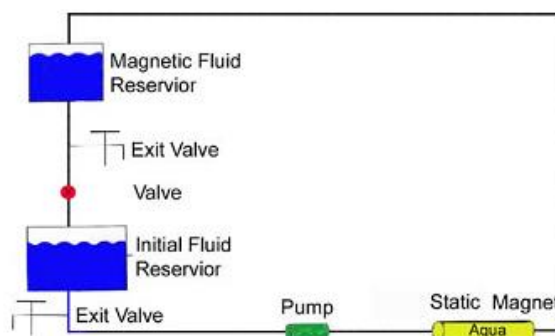
دستگاه مغناطیس کننده‌ی آب شامل دو مخزن، دوشیر تخلیه، پمپ و مگنت می‌باشد که تمامی این قسمت‌ها توسط لوله‌هایی به هم متصل شده‌اند (شکل ۱-۳) [۳۱]. مگنت دستگاه با نام آکواکورت<sup>۳</sup> میدان مغناطیسی ساکن با قدرت ۶۰۰۰G را ایجاد کرده و در هر ثانیه ۵۰۰ میلی لیتر آب از آن می‌گذرد. با توجه به شکل دستگاه، آب در یک سیکل بسته می‌تواند در زمان‌های مختلف تحت تأثیر میدان مغناطیسی ساکن قرار گیرد.

---

<sup>۱</sup> Yin

<sup>۲</sup> Toledo

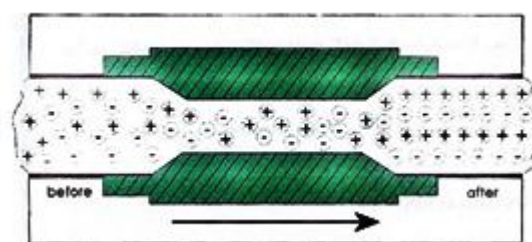
<sup>۳</sup> AQUA CORRECT



شکل ۳-۱: دستگاه مغناطیس کننده‌ی آب

آزمایش‌ها نشان می‌دهند که وقتی فرآیند مغناطیس کردن آب متوقف می‌شود اثر مغناطیسی آب بلافاصله از بین نمی‌رود و برای مدت زمان نسبتاً طولانی باقی می‌ماند. این پدیده با عنوان حافظه‌ی آب مغناطیس، شناخته شده است [۳۲]. با افزایش زمان اعمال میدان مغناطیسی، حافظه‌ی آب مغناطیس افزایش می‌یابد [۲۴].

در سال ۲۰۰۴ قلی‌زاده<sup>۱</sup> و همکاران، با استفاده از دستگاه مغناطیس کننده‌ی آب متوجه کاهش ثابت تشکیل کمپلکس ۱۸-کراون-۲۶ با فلز پتاسیم در آب شدند [۳۱]. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که وقتی محلول حاوی لیگاند و یون پتاسیم از میدان مغناطیسی عبور می‌کند، یون‌ها آرایش منظمی به خود گرفته و احتمال تشکیل کمپلکس بین یون‌های مثبت و منفی کاهش می‌یابد (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱: نحوه‌ی قرار گرفتن یون‌ها در میدان مغناطیسی

با این حال، تاکنون از آب مغناطیسی به عنوان حلال در واکنش‌های آلی استفاده نشده است و این روش می‌تواند به عنوان یک روش سنتزی ساده، سبز و بدون حضور کاتالیزگر برای تهیه‌ی بسیاری از ترکیبات آلی پر کاربرد به کار رود.

<sup>۱</sup> Gholizadeh

<sup>۲</sup> 18-crown-6

## ۱-۵) کاتالیزگر و انواع آن

امروزه کاتالیزگرها براساس معیارهای مختلفی مانند ساختار، ترکیب، حوزه‌ی کاربرد و نوع فاز طبقه بندی می‌شوند؛ اما به طور کلی به دو دسته‌ی بزرگ کاتالیزگرهای همگن<sup>۱</sup> و ناهمگن<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. کاتالیزگرهای همگن با مواد واکنش دهنده هم فاز بوده و به راحتی در مخلوط واکنش حل می‌شوند. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازدهی خوب از مزایای این کاتالیزگر است؛ ولی جداسازی سخت آن از مخلوط نهایی واکنش و محدودیت پایداری در دماهای بالا باعث شده تا تمایل برای سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن افزایش یابد.

### ۱-۵-۱) کاتالیزگرهای ناهمگن

کاتالیزگرهای ناهمگن با مواد واکنش دهنده در یک فاز نیستند و به راحتی در محیط واکنش حل نمی‌شوند. این کاتالیزگرها برخلاف کاتالیزگرهای همگن به راحتی و با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر از مخلوط واکنش جدا شده و موجب ناخالص شدن محصولات نمی‌گردند. دستیابی به کاتالیزگری ایده‌آل که برتری‌های کاتالیزگر همگن و ناهمگن را با هم داشته باشد، با قرار دادن کاتالیزگرهای همگن بر روی بسترهای جامد امکان‌پذیر است.

بستر معمولاً یک ساختار متخلخل با سطح فعال بالا می‌باشد. بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. بسترهای آلی پر کاربرد، پلیمرهایی نظیر پلی‌استایرن<sup>۳</sup>، پلی‌آمینواسیدها، پلیمرهای آکریلیک و پلی‌وینیل کلرید<sup>۴</sup> و بسترهای معدنی پر کاربرد، شامل سیلیکاژل<sup>۵</sup>، آلومینا<sup>۶</sup>،

---

<sup>۱</sup> Homogeneous

<sup>۲</sup> Heterogeneous

<sup>۳</sup> Polystyrene

<sup>۴</sup> Poly(vinyl chloride)

<sup>۵</sup> Silica gel

<sup>۶</sup> Alumina

زئولیت<sup>۱</sup>ها، خاک رس و بوهمیت<sup>۲</sup> می‌باشند. بسترهای معدنی به خاطر ویژگی‌هایی از قبیل پراکنده شدن کاتالیزگر به صورت یکنواخت بر سطح بستر، مقاومت در برابر گرما و حرارت، پایداری مکانیکی و نامحلول بودن در حلال‌های آلی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند [۳۳].

## ۱-۶) سیلیکاژل

سیلیکاژل یک بسیار سه بعدی است که از واحدهای چهار وجهی دی‌اکسید سیلیسیم تشکیل شده است. روش سنتز این ماده نخستین بار توسط والتر پاتریک<sup>۳</sup> در دانشگاه جان هاپکینز بالتیمور در سال ۱۹۱۹ ثبت شده است. این ماده، یک ماده‌ی گرانبوی متخلخل است و به عنوان کاتالیزگر و رطوبت گیر در صنایع شیمیایی و دارویی کاربرد دارد. سیلیکاژل جاذب خوبی برای آب، الکل، فنول‌ها و آمین‌ها است و این کار را از راه پیوندهای هیدروژنی انجام می‌دهد.

## ۱-۷) کاتالیزگر مایع یونی

مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی بزرگ در مراکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده‌اند. این ترکیبات که جزء مواد شیمیایی سبز هستند به عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب‌زننده به محیط زیست دارند. مایعات یونی می‌توانند جایگزین بسیاری از حلال‌های معمول در صنایع شیمیایی و دارویی باشند [۳۴]. امروزه مایعات یونی به ترکیبات آلی اطلاق می‌شوند که از یون‌ها تشکیل شده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مایع باشند. ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف است. معمولاً نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) بازی می‌کند، اما آنیون‌ها بسیار کوچک‌تر از کاتیون‌ها بوده و ساختار آنها معدنی است. از ویژگی‌های مایعات یونی می‌توان به

---

<sup>۱</sup> Zeolite

<sup>۲</sup> Boehmite

<sup>۳</sup> Walter Patrick



موارد زیر اشاره کرد:

۱. این ترکیبات فشار بخار قابل ملاحظه‌ای ندارند؛ در نتیجه بر خلاف حلال‌های آلی معمول، موادی غیر فرار هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند.
  ۲. رسانایی مایعات یونی از ترکیبات آلی بیشتر بوده (کاربردهای الکترونیکی و الکتروشیمیایی) و آنزیم‌های مختلف در آنها به راحتی محلول هستند (کاربردهای بیوتکنولوژی).
  ۳. به دلیل قدرت انحلال زیاد، تشکیل پلیمرها و ژل‌های آلی و معدنی به خوبی در آنها صورت می‌پذیرد.
  ۴. اگر از مایعات یونی به عنوان کاتالیزگر استفاده شود، امکان جداسازی و استفاده مجدد از آن وجود دارد.
  ۵. این ترکیبات با بسیاری از حلال‌های معمول آلی غیر قابل امتزاج هستند.
- بنابراین طی سال‌های گذشته، از مایعات یونی هم به عنوان حلال و هم به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های آلی استفاده شده است. این ترکیبات، بازدهی کاتالیزگری بالایی دارند.



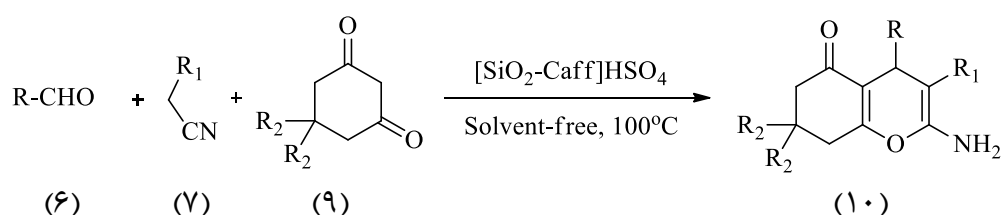
# فصل دوم

## بحث و بررسی نتایج

## (۲) بحث و بررسی نتایج

$4H$ -پیران‌ها نماینده‌ی یک دسته مهم از ترکیبات هتروسیکل شش عضوی هستند که فعالیت‌های بیولوژیکی متنوع دارند. با توجه به موفقیت  $4H$ -پیران‌ها در ورود به بازارهای دارویی و استفاده در پزشکی، بسیاری از شرکت‌ها و گروه‌های تحقیقاتی نسبت به توسعه روش‌های سنتز و ارزیابی بیولوژیکی این ترکیبات، علاقه نشان داده‌اند [۳۵].

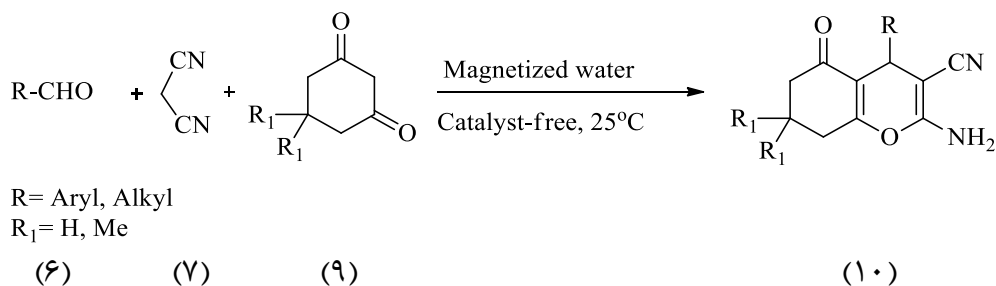
با توجه به مطالب گفته شده در مورد پیران‌ها و اهمیت این سیستم هتروسیکلی بر آن شدیم تا مشتقات جدیدی از این دسته ترکیبات را سنتز نماییم. در این پروژه، از دو روش برای سنتز  $4H$ -پیران‌ها استفاده شد. در بخش اول، مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو- $4H$ -۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[ $b$ ]پیران (۱۰) با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن جدید سیلیکا پروپیل - کافئین هیدروژن سولفات ( $[SiO_2-Caff]HSO_4$ ) در شرایط بدون حلال و دمای  $100^\circ C$  تهیه گردید (طرح ۱-۲).



R= Aryl  
 $R_1$ = CN, CO<sub>2</sub>Et  
 $R_2$ = H, Me

طرح ۱-۲: سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو- $4H$ -۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[ $b$ ]پیران با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن سیلیکا پروپیل - کافئین هیدروژن سولفات

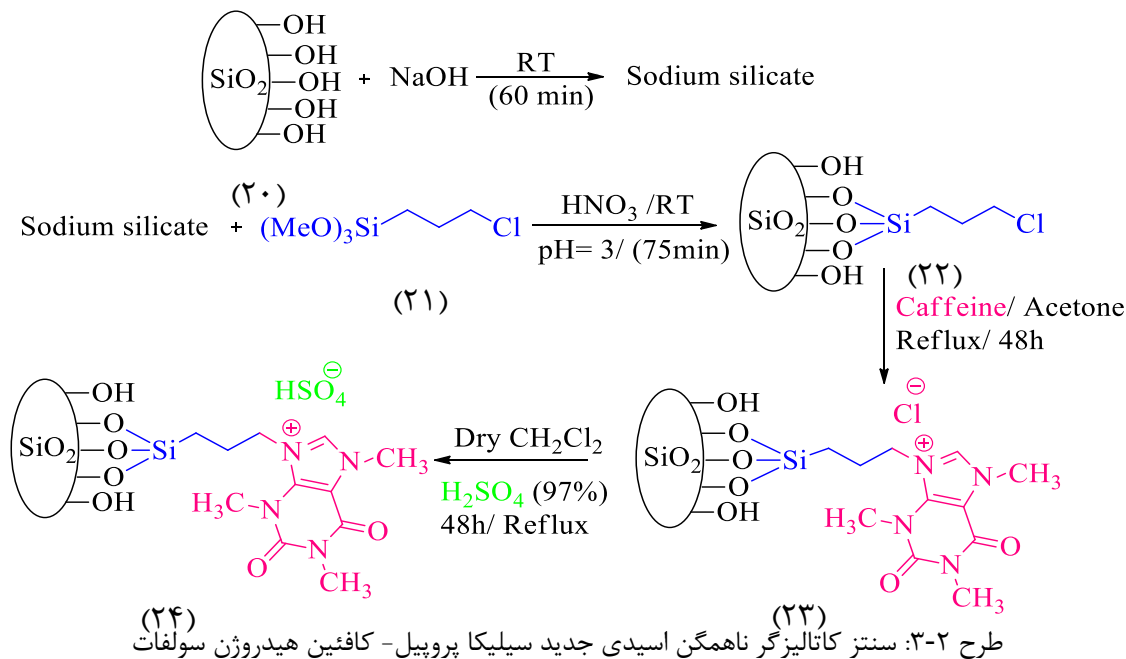
در بخش دیگری از این پژوهش، با استفاده از آب مغناطیس شده به عنوان یک حلال جدید، مشتقات مختلف ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آکیل)-۵-اکسو- $4H$ -۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[ $b$ ]پیران (۱۰) در شرایط بدون کاتالیزگر و دمای اتاق طی واکنش سه جزئی آلدئید (۶)، مالونونیتریل (۷) و دایمدون یا ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) سنتز گردید (طرح ۲-۲).



طرح ۲-۲: سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶-تتراهیدروبنزو[*b*]پیران در حضور آب مغناطیس شده

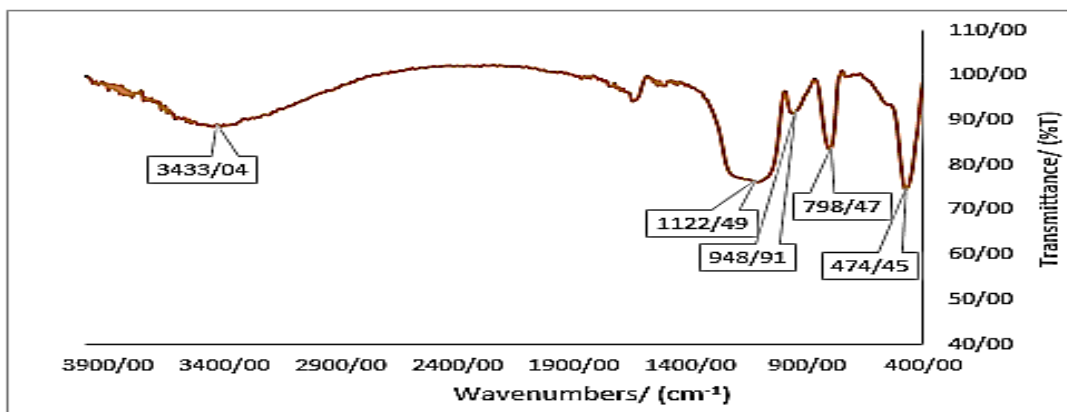
## ۱-۲) تهیه کاتالیزگر

سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن دریچه‌ای به شیمی سبز بوده و باعث می‌شود تا آلودگی کمتری ایجاد شده و فرآیند خالص سازی فرآورده‌ها نیز کوتاه‌تر گردد. بدین منظور در این پژوهش کاتالیزگر ناهمگن اسیدی جدید سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات در چند مرحله تهیه گردید. ابتدا مقداری از سیلیکاژل (۲۰) در محلول سود در دمای اتاق حل شد و سپس به آن ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان (۲۱) اضافه گردیده و با اسید نیتریک تا اسیدی شدن محلول تیتر شد [۳۶]. در مرحله‌ی بعد، رسوب بدست آمده از مرحله‌ی اول (۲۲) با لیگاند کافئین در حلال استون و شرایط رفلاکس به مدت ۴۸ ساعت واکنش داده، لیگاند روی بستر سیلیکاژل قرار گرفت. در مرحله‌ی آخر، لیگاند قرار گرفته بر روی بستر (۲۳) با اسید سولفوریک در حلال دی‌کلرومتان خشک به مدت ۴۸ ساعت رفلاکس شد و کاتالیزگر مایع یونی سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات (۲۴) تهیه گردید (طرح ۲-۳).



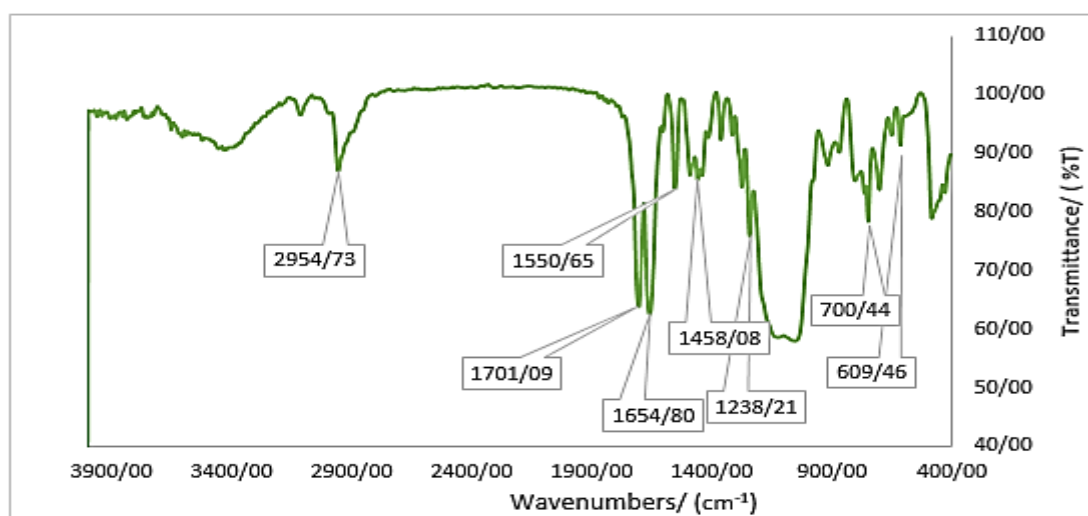
ساختار کاتالیزگر سنتز شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز عنصری (CHNS)، آنالیز حرارتی (TGA)، تصاویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) و EDX مورد تأیید قرار گرفت.

در طیف FT-IR مربوط به بستر سیلیکاژل (شکل ۱-۲)، جذب کششی مربوط به پیوند (SiO-H) در  $3433 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند (Si-O-Si) در  $1122 \text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی مربوط به آن در  $474 \text{ cm}^{-1}$  و  $798 \text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی پیوند (Si-OH) در  $948 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند [۳۷].



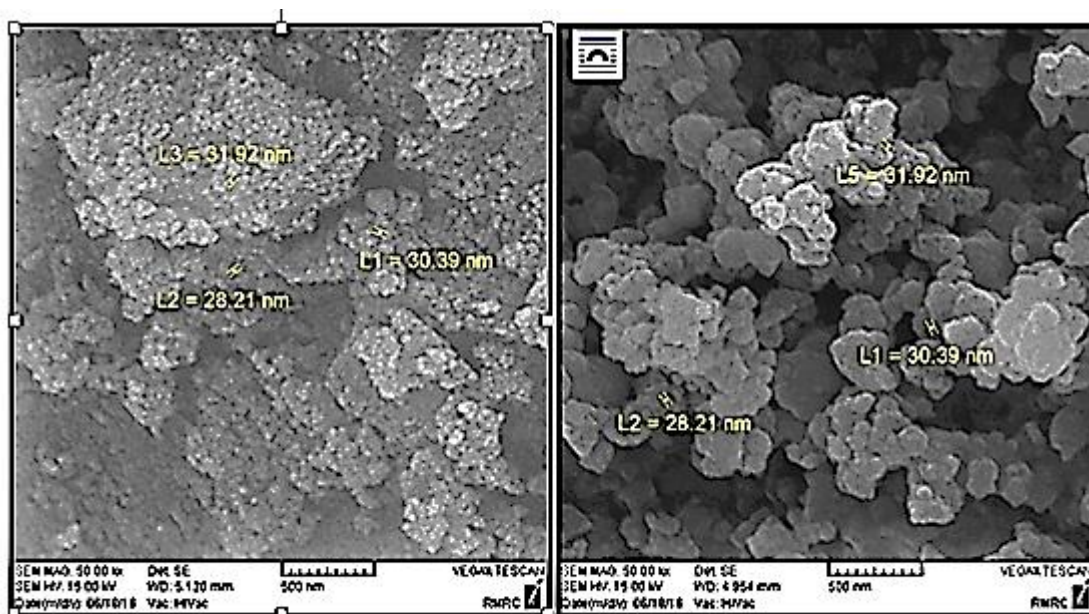
شکل ۱-۲: طیف FT-IR سیلیکاژل (۲۰)

در طیف FT-IR ترکیب ۲۴ (شکل ۲-۲)، جذب کششی مربوط به پیوند (C-H) آلیفاتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۵۴ و جذب کششی پیوند (Si-C) در  $\text{cm}^{-1}$  ۶۰۹ ظاهر شده است [۳۸]. جذب کششی مربوط به گروه کربونیلی اوره در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۰۱، جذب کششی مربوط به گروه کربونیل آمیدی و پیوند (C=N) در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۵۴ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۵۰ نمایان است. همچنین جذب کششی پیوند (C=C) آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۵۸، جذب کششی پیوند (S=O) در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۳۸ و جذب کششی پیوند (S-O) در  $\text{cm}^{-1}$  ۷۰۰ نشان دهنده‌ی تشکیل کاتالیزگر می‌باشد.



شکل ۲-۲: طیف FT-IR ترکیب سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات (۲۴)

نتایج حاصل از آنالیز عنصری مقدار ۰/۹۵٪ نیتروژن و ۰/۱۴٪ گوگرد را نشان می‌دهد که معادل ۰/۶۷ mmol نیتروژن، ۰/۰۴ mmol گوگرد و ۰/۱۷ mmol لیگاند در یک گرم نمونه می‌باشد. همچنین غلظت  $\text{H}^+$  به ازای یک گرم نمونه ۰/۰۰۰۰۴ مولار به دست می‌آید. با بررسی تصاویر SEM مربوط به سیلیکاژل (شکل ۲-۳-۲ a) و سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات (شکل ۲-۳-۲ b) این نتیجه به دست آمد که ساختار کلوخه‌ای و فشرده‌ی بستر در اثر مراحل متعدد ساخت کاتالیزگر تغییری نکرده است و تغییر اندک در مورفولوژی سطح، احتمالاً مربوط به تثبیت لیگاند بر روی بستر می‌باشد.

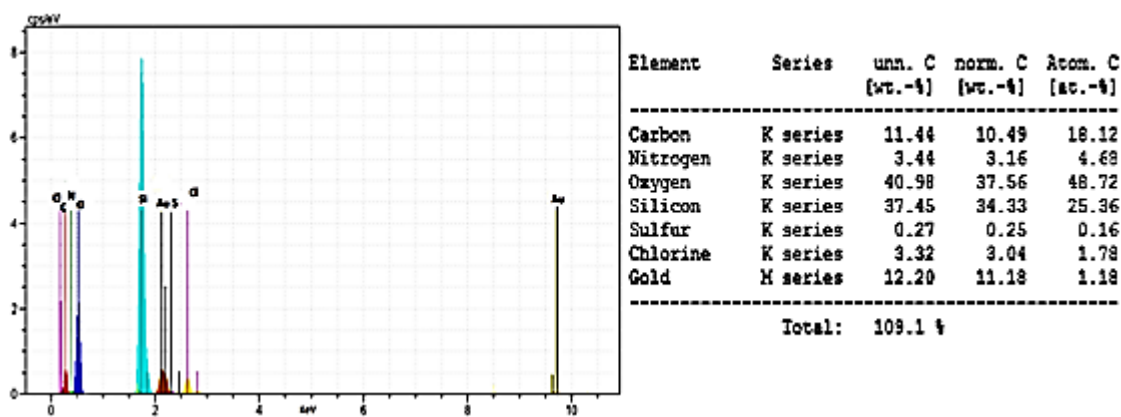


(a)

(b)

شکل ۲-۳: تصاویر SEM مربوط به سیلیکاژل (a) و  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$  (b)

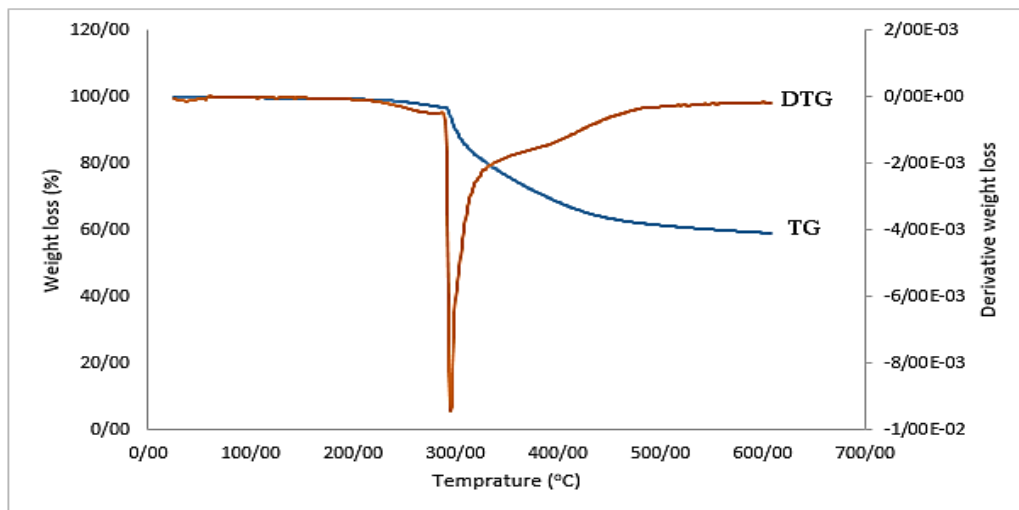
با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز EDX (شکل ۲-۴)، عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیسیم، گوگرد و کلر از جمله عناصر اصلی تشکیل دهنده‌ی کاتالیزگر می‌باشند.



شکل ۲-۴: آنالیز EDX کاتالیزگر  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$

به منظور بررسی پایداری گرمایی کاتالیزگر تهیه شده، آنالیز حرارتی به کار گرفته شد. نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر سیلیکا پروپیل- کافئین هیدروژن سولفات در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.





شکل ۲-۵: نمودار TGA/DTG کاتالیزگر  $[SiO_2-Caff]HSO_4$  در جو نیتروژن

در شکل ۲-۵، پیک مشاهده شده در  $295^\circ C$  در نمودار DTG، بیشترین سرعت تخریب کاتالیزگر را نشان می‌دهد. کاهش جرم حدود ۴۰ درصدی در نمودار TGA که از دمای  $295^\circ C$  شروع شده و تا دمای  $500^\circ C$  ادامه دارد احتمالاً مربوط به خروج گروه‌های آلی و هیدروکسیل‌های سطح کاتالیزگر می‌باشد. البته در دماهای پایین‌تر از  $295^\circ C$  در نمودار TGA، کاهش جرم ناچیزی مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به حذف حلال و رطوبت از سطح بستر کاتالیزگر نسبت داد. بستر سیلیکاژل در طی این فرآیند تخریب نمی‌شود زیرا از پایداری حرارتی بالایی برخوردار است و می‌تواند به عنوان یک بستر مناسب در تهیه‌ی کاتالیزگرها مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲-۲) سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

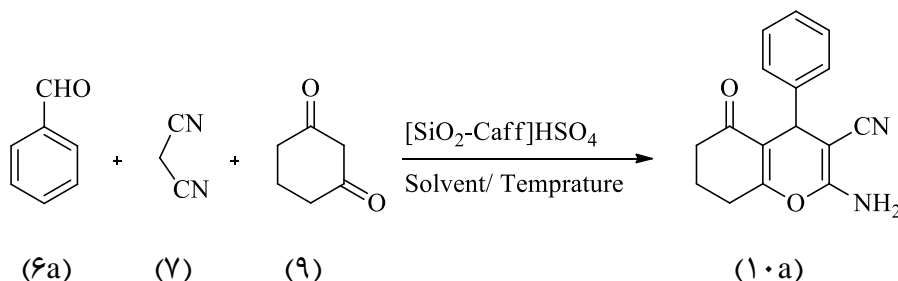
### تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور کاتالیزگر $[SiO_2-Caff]HSO_4$

برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵- تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰)، از واکنش بین آلدهید (۶) با اتیل سیانواستات یا مالونونیتریل (۷) و دایمدون یا ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در حضور کاتالیزگر ناهمگن جدید سیلیکا پروپیل - کافئین هیدروژن سولفات، در شرایط بدون حلال و

دمای ۱۰۰°C استفاده شد.

## ۱-۲-۲) بهینه کردن شرایط واکنش

برای بهینه کردن شرایط واکنش، از واکنش بنزالدهید (۶a) با مالونونیتریل (۷) و ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در حضور کاتالیزگر جدید سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات به عنوان واکنش مبنا استفاده شد (طرح ۴-۲). در این واکنش اثرات مقدار کاتالیزگر، دما و حلال بر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۱-۲) گزارش شده است.



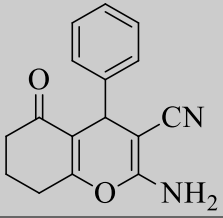
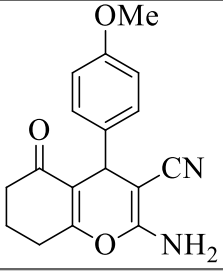
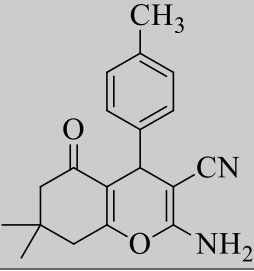
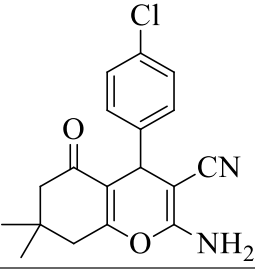
طرح ۴-۲: واکنش بنزالدهید (۶a) با مالونونیتریل (۷) و ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در حضور کاتالیزگر سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات و حلال در دماهای مختلف

جدول ۱-۲: بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، دما و حلال در واکنش (طرح ۴-۲)

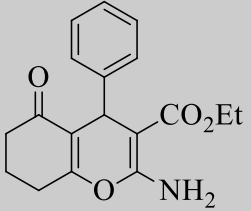
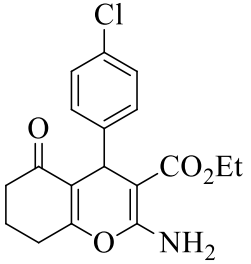
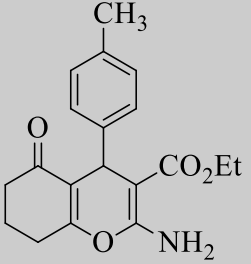
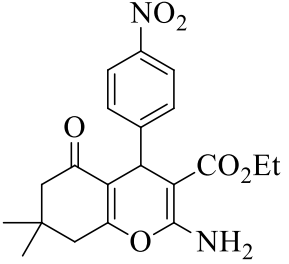
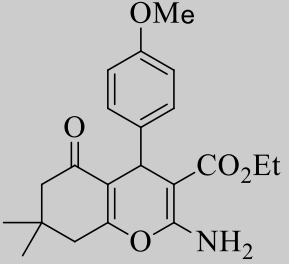
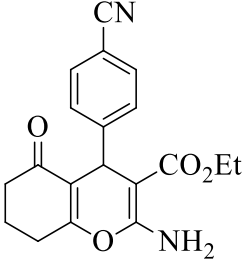
ردیف	مقدار کاتالیزگر (gr)	حلال	دما (°C)	زمان (min)	بهره (%)
۱	۰/۱	آب	Reflux	۹۰	۸۱
۲	۰/۱	اتانول	Reflux	۱۵۰	۷۶
۳	۰/۱	استونیتریل	Reflux	۲۴۰	۶۳
۴	۰/۱	DMF	۸۰	۱۲۰	۷۵
۵	۰/۱	تولوئن	۱۰۰	۳۶۰	۴۹
۶	۰/۱	neat	۱۰۰	۲۰	۹۰
۷	۰/۰.۵	neat	۱۰۰	۶۰	۴۵
۸	۰/۱۵	neat	۱۰۰	۲۰	۹۱
۹	۰/۲۰	neat	۱۰۰	۱۵	۹۰
۱۰	۰/۱	neat	r.t	۳۶۰	۴۵
۱۱	۰/۱	neat	۴۰	۱۲۰	۶۷
۱۲	۰/۱	neat	۸۰	۴۰	۸۰
۱۳	۰/۱	neat	۱۲۰	۲۰	۹۰

با توجه به جدول (۱-۲)، شرایط بهینه برای سنتز ترکیب ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو-۴H-۸,۷,۶,۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰a)، مقدار ۰/۱ gr کاتالیزگر سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات به ازای یک میلی مول از مواد اولیه در شرایط بدون حلال و دمای ۱۰۰°C می باشد. در ادامه با استفاده از شرایط بهینه مشتقات مختلفی از ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸,۷,۶,۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰)، سنتز و نتایج در جدول (۲-۲) جمع آوری شده است.

جدول ۲-۲: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب مرجع (°C)	نقطه ذوب (°C)
۱۰a		۲۰	۹۰	۲۱۱-۲۱۳	۲۱۳-۲۱۵ [۳۹]
۱۰b		۳۵	۸۶	۱۹۶-۱۹۷	۱۹۸-۲۰۰ [۴۰]
۱۰c		۳۰	۸۹	۲۰۸-۲۱۰	۲۱۰-۲۱۳ [۴۰]
۱۰d		۱۵	۹۰	۲۱۲-۲۱۴	۲۱۳-۲۱۵ [۳۹]

ادامه جدول ۲-۲: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱۰.e		۲۵	۹۰	۱۸۵-۱۸۷	۱۸۸-۱۹۰ [۴۱]
۱۰.f		۲۰	۹۴	۱۷۹-۱۸۱	۱۸۳-۱۸۴ [۴۲]
۱۰.g		۳۵	۸۷	۱۷۰-۱۷۱	۱۶۸-۱۶۹ [۴۳]
۱۰.h		۱۵	۹۳	۱۷۸-۱۸۰	۱۷۹-۱۸۱ [۴۱]
۱۰.i		۳۵	۸۴	۱۳۵-۱۳۷	۱۳۱-۱۳۴ [۴۲]
۱۰.j		۲۰	۹۶	۱۸۷-۱۹۰	-

ادامه جدول ۲-۲: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

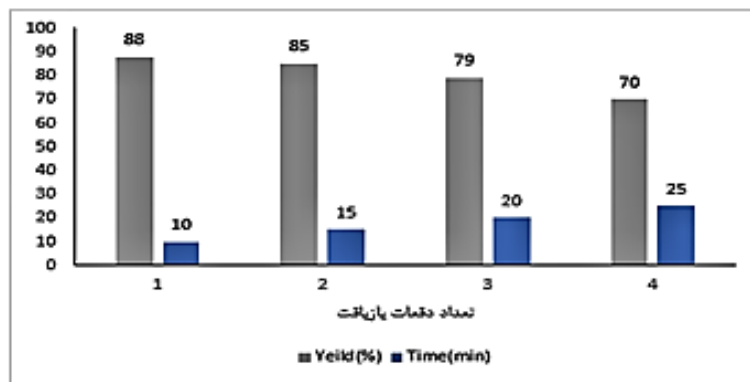
ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱۰k		۲۵	۹۴	۱۸۷-۱۹۰	-
۱۰l		۴۰	۸۹	۲۰۰-۲۰۳	-
۱۰m		۳۰	۹۲	۱۸۰-۱۸۳	-
۱۰n		۳۰	۹۰	۲۴۱-۲۴۳	-

با توجه به جدول (۲-۲)، تمام آلدهیدهای آروماتیک با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده بازدهی قابل قبولی دارند.

### ۲-۲-۲) بازیافت کاتالیزگر

یکی از مزیت‌های کاتالیزگر ناهمگن سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات، قابل بازیافت بودن آن می‌باشد. بنابراین، واکنش مبنا با کاتالیزگر بازیافتی نیز انجام گرفت که نتایج در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود تا دوبار بازیافت، تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان

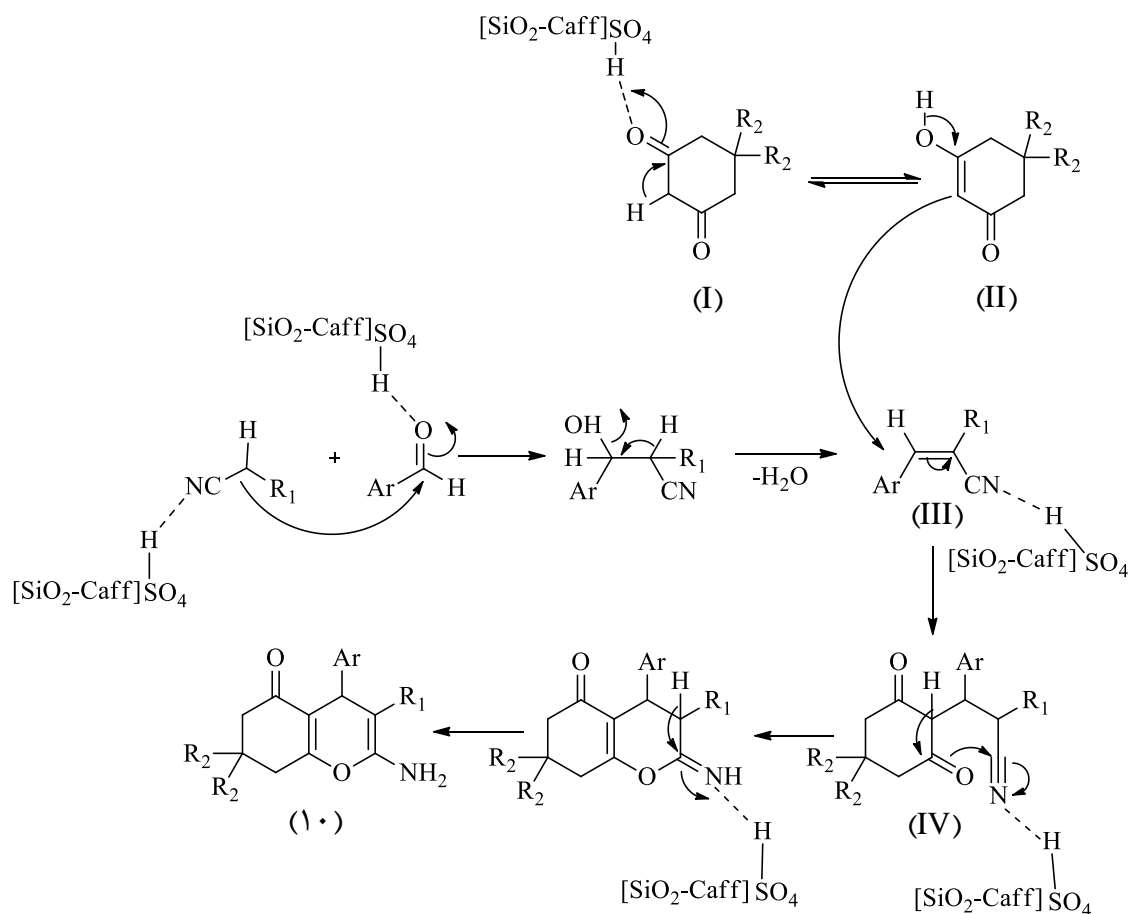
درصد محصول مشاهده نمی‌شود.



شکل ۲-۶: نمودار زمان و بهره‌ی واکنش بعد از بازیافت کاتالیزگر

### ۲-۲-۳ مکانیسم پیشنهادی

مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش بدین صورت است که ابتدا واسطه‌ی آریلیدن مالونونیتریل (III) از تراکم نووناگل مالونونیتریل با بنزالدهید در حضور کاتالیزگر سیلیکا پروپیل-کافئین هیدروژن سولفات به وجود می‌آید. سپس در طی واکنش افزایش مایکل انولات ۱،۳-سیکلوهاگزان دی‌اون (II) به واسطه‌ی (III)، حدواسط (IV) ایجاد شده که پس از حمله‌ی نوکلئوفیلی اکسیژن به گروه نیتریل، ابتدا تشکیل حلقه و سپس تاتومریسم صورت می‌گیرد تا محصول ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو [b] پیران (۲۱) سنتز گردد (طرح ۲-۵).



طرح ۲-۵: مکانیسم واکنش طرح (۱-۲)

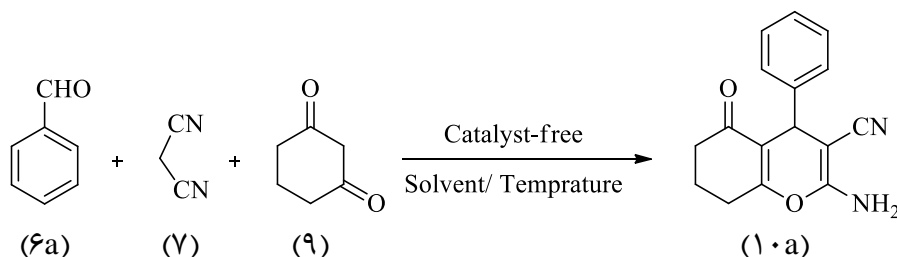
۳-۲) سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل(آلکیل)-۵-اکسو-

### ۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران

برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل(آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰) ابتدا آب توسط دستگاه مغناطیس کننده مغناطیس شد؛ سپس به مخلوط آلدهید و مالونونیتریل در دمای اتاق حجم مشخصی از آب مغناطیسی اضافه گردید و پس از گذشت چند دقیقه دایمدون یا ۳،۱-سیکلوگزان دی اون به آن افزوده و ترکیبات مورد نظر سنتز شد.

## ۲-۳-۱) بهینه کردن شرایط واکنش

برای بهینه کردن شرایط واکنش، از واکنش بنزآلدهید (۶a)، مالونونیتریل (۷) و ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در شرایط بدون کاتالیزگر به عنوان واکنش مبنای استفاده شد (طرح ۶-۲). در این واکنش اثرات مختلفی از قبیل حلال، دما، زمان مغناطیس کردن آب و حجم‌های مختلفی از آب مغناطیس بر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۲) آورده شده است.



طرح ۶-۲: واکنش بنزآلدهید (۶a) با مالونونیتریل (۷) و ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون (۹) در شرایط بدون کاتالیزگر و در حلال و دماهای مختلف

جدول ۳-۲: بهینه کردن نوع حلال، دما، زمان مغناطیس و حجم‌های مختلف آب مغناطیس در واکنش (طرح ۶-۲)

ردیف	حلال (ml)	زمان مغناطیس (min)	pH	دما (°C)	زمان واکنش (min)	بهره (%)
۱	بنزن (۳)	-	-	r.t	۱۲۰	-
۲	تولون (۳)	-	-	r.t	۱۲۰	-
۳	استونیتریل (۳)	-	-	r.t	۱۲۰	۱۰
۴	کلروفرم (۳)	-	-	r.t	۱۲۰	۱۰
۵	کلروفرم (۳)	۵	-	r.t	۱۲۰	۲۷
۶	متانول (۳)	-	-	r.t	۱۲۰	۱۴
۷	متانول (۳)	۵	-	r.t	۱۲۰	۲۹
۸	متانول (۳)	-	-	r.t	۱۲۰	۱۸
۹	متانول (۳)	۵	-	r.t	۱۲۰	۳۳
۱۰	متانول (۳)	-	۶/۸	r.t	۱۲۰	۳۰
۱۱	آب (۳)	۵	۵/۸	r.t	۱۰	۹۸
۱۲	آب (۳)	-	۵/۸	r.t	۱۲۰	۶۳
۱۳	آب (۳)	۲	۶/۲	r.t	۲۰	۶۰
۱۴	آب (۳)	۱۰	۵/۵	r.t	۵	۹۸

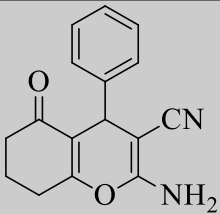
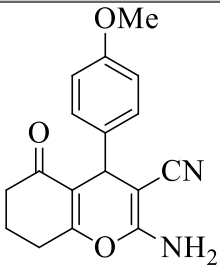
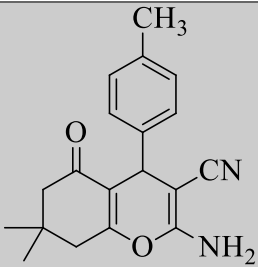
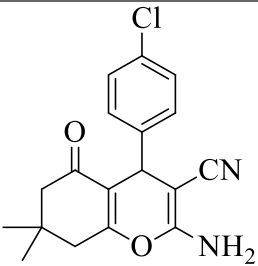
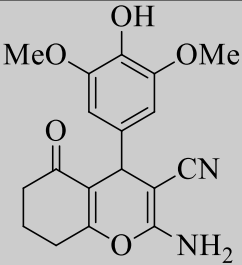
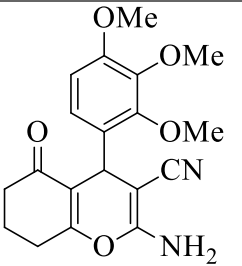


ادامه‌ی جدول ۲-۳: بهینه کردن نوع حلال، دما، زمان مغناطیس و حجم‌های مختلف آب مغناطیس در واکنش (طرح ۲-۶)

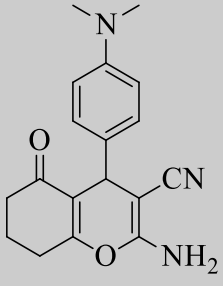
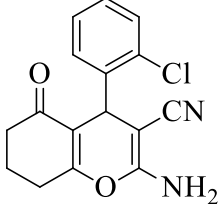
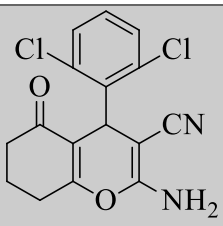
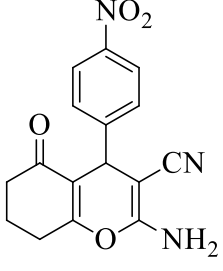
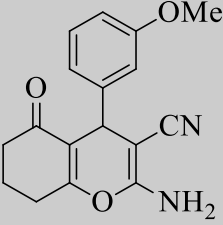
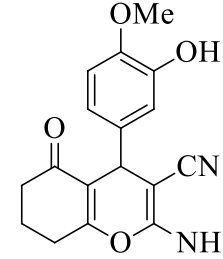
ردیف	حلال (ml)	زمان مغناطیس (min)	pH	دما (°C)	زمان واکنش (min)	بهره (%)
۱۵	آب (۳)	۵	۵/۸	۵۰	۱۰	۱۰۰
۱۶	آب (۳)	۵	۵/۸	Reflux	۶۰	۸۳
۱۷	آب (۳)	۵	۵/۸	r.t	۳۰	۹۸
۱۸	آب (۵)	۵	۵/۸	r.t	۱۰	۹۴
۱۹	آب (۷)	۵	۵/۸	r.t	۱۰	۹۲

با توجه به جدول (۲-۳)، شرایط بهینه برای سنتز ترکیب ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰a)، استفاده از ۳ میلی لیتر آب مغناطیس شده به مدت ۵ دقیقه با pH= ۵/۸ در دمای اتاق می‌باشد. در این واکنش آب مغناطیس شده به دلیل تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی آن که در فصل قبل به برخی از آن‌ها اشاره شد، نقش کاتالیزگر را بازی کرده و موجب پیشرفت واکنش می‌شود. همانطور که جدول ۲-۳ نشان می‌دهد زمانی که از آب معمولی استفاده می‌شود، محصول واکنش در زمان ۲ ساعت و با بازدهی ۶۳ درصد به دست می‌آید (ردیف ۱۲). در ادامه با استفاده از شرایط بهینه، مشتقات مختلفی از ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰) سنتز گردید. نتایج این سنتزها در جدول (۲-۴) جمع‌آوری شده است.

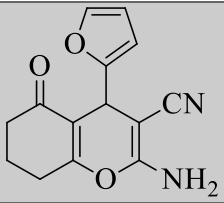
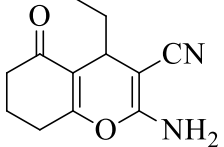
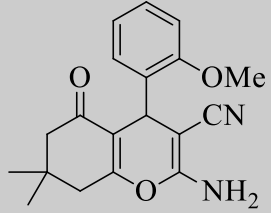
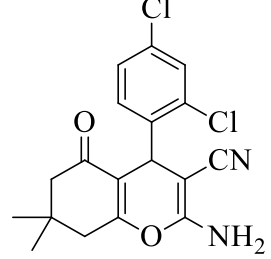
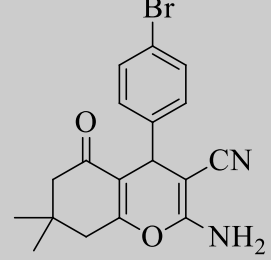
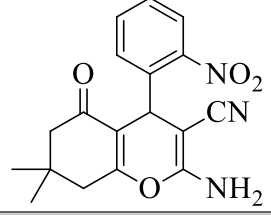
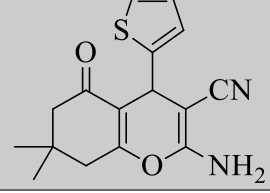
جدول ۲-۴: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱۰a		۱۰	۹۸	۲۱۳-۲۱۵	۲۱۳-۲۱۵ [۳۹]
۱۰b		۳۰	۹۰	۱۹۵-۱۹۷	۱۹۸-۲۰۰ [۴۰]
۱۰c		۱۵	۹۳	۲۰۸-۲۱۰	۲۱۰-۲۱۳ [۴۰]
۱۰d		۵	۹۹	۲۱۳-۲۱۶	۲۱۳-۲۱۵ [۳۹]
۱۰o		۱۰	۹۵	۲۴۴-۲۴۵	-
۱۰p		۳۰	۹۴	۱۹۳-۱۹۵	-

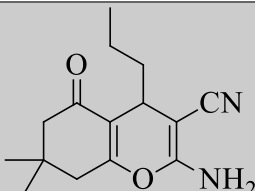
ادامه جدول ۲-۴: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱۰q		۱۰	۹۰	۱۶۵-۱۶۷	۱۶۸-۱۷۰ [۴۴]
۱۰r		۲۰	۹۵	۲۱۲-۲۱۴	۲۰۹-۲۱۱ [۴۵]
۱۰s		۱۰	۹۸	۲۴۰-۲۴۲	-
۱۰t		۵	۹۸	۲۳۴-۲۳۶	۲۳۴-۲۳۶ [۴۰]
۱۰u		۲۵	۹۰	۲۰۰-۲۰۲	۱۹۵-۱۹۶- [۴۶]
۱۰v		۳۵	۸۵	۲۴۸-۲۵۰	-

ادامه جدول ۲-۴: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱۰w		۱۰	۹۲	۱۹۷-۱۹۸	۱۹۹-۲۰۰ [۴۷]
۱۰x		۲۰	۹۲	۱۷۹-۱۸۱	۱۸۰-۱۸۲ [۴۸]
۱۰y		۱۵	۹۰	۱۹۰-۱۹۴	۱۹۴-۱۹۶ [۴۹]
۱۰z		۱۰	۹۸	۲۰۰-۲۰۲	۱۹۲-۱۹۴ [۴۹]
۱۰aa		۵	۹۶	۱۹۵-۱۹۷	۱۹۶-۱۹۸ [۴۰]
۱۰ab		۴	۹۹	۲۳۰-۲۳۲	۲۳۳-۲۳۴ [۴۰]
۱۰ac		۱۰	۹۷	۲۲۲-۲۲۴	۲۲۰-۲۲۲ [۳۹]

ادامه جدول ۲-۴: نقطه ذوب، زمان و بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات مختلف ترکیب (۱۰)

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱۰ad		۲۵	۹۲	۱۸۸-۱۹۰	۱۹۲-۱۹۴ [۵۰]

با توجه به جدول (۲-۴)، تمام آلدهیدهای آروماتیک با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده، آلدهیدهای آلیفاتیک (۱۰x و ۱۰ad) و آلدهیدهای هتروسیکل (۱۰w و ۱۰ac) بازدهی مناسبی دارند. همچنین حافظه‌ی آب مغناطیسی بر روی واکنش مبنا مورد بررسی قرار گرفت و همان طور که در جدول (۲-۵) مشاهده می‌شود با گذشت زمان خاصیت مغناطیسی آب مغناطیس شده کاهش یافته و بهره‌ی واکنش کم می‌شود.

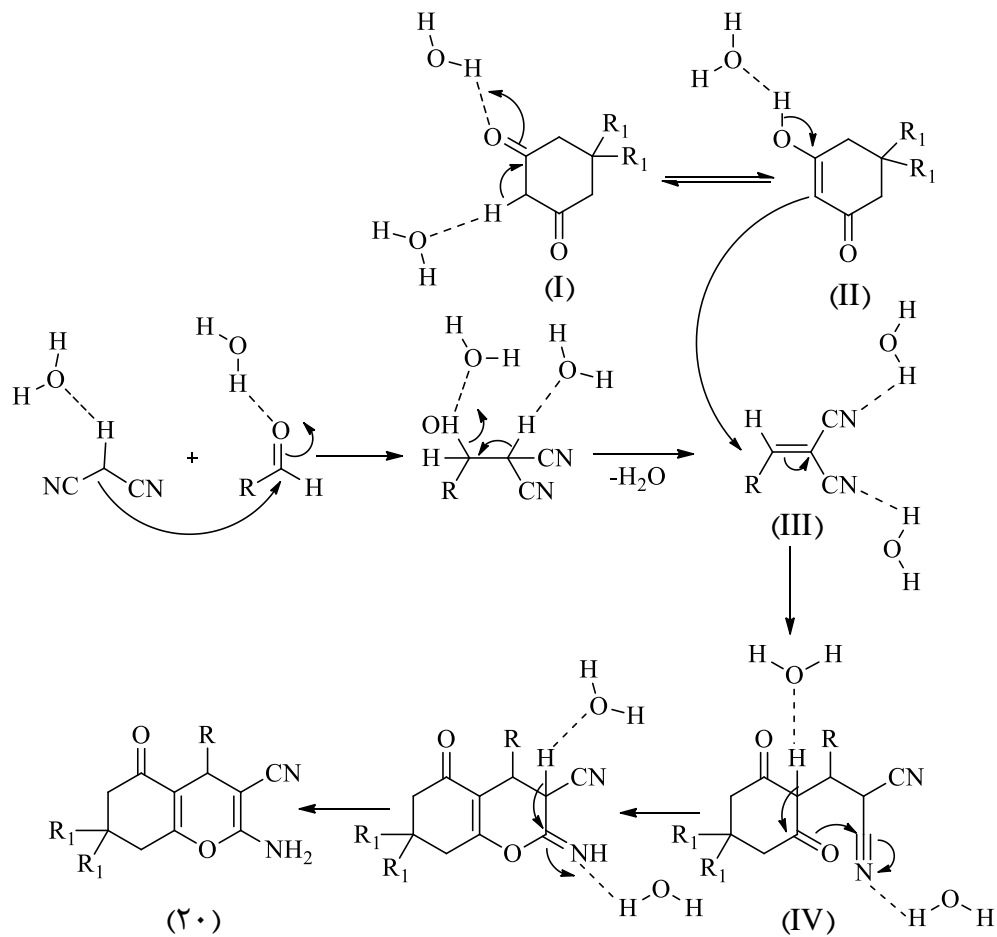
جدول ۲-۵: ماندگاری خاصیت مغناطیسی آب مغناطیس شده و تأثیر آن روی بهره واکنش

ردیف	زمان پس از اتمام فرآیند مغناطیس کردن آب (h)	بهره واکنش (%)
۱	fresh	۹۸
۲	۲	۹۶
۳	۴	۹۱
۴	۶	۸۵
۵	۸	۷۶
۶	۱۰	۶۸
۷	۱۲	۵۴
۸	۲۴	۳۰

## ۲-۳-۲) مکانیسم پیشنهادی

مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش از دو بخش تشکیل شده است. در بخش اول واسطه‌ی آربیلیدن مالونونیتریل (III) از تراکم نووناگل مالونونیتریل با بنزالدهید در حضور مولکول‌های آب به وجود می‌آید. در بخش دوم ۳،۱-سیکلوهاگزان‌دی‌اون (I) در آب مغناطیس به فرم انولات خود (II) تبدیل می‌شود. سپس از واکنش افزایش مایکل ترکیب (II) به واسطه‌ی (III) حدواسط (IV) ایجاد شده که

پس از حمله‌ی هسته دوستی اکسیژن به گروه نیتریل، ابتدا تشکیل حلقه و سپس تاتومریسم صورت گرفته و محصول ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل-۵-اکسیو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰) سنتز می‌گردد (طرح ۷-۲).



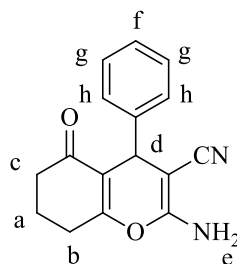
طرح ۷-۲: مکانیسم واکنش بین آلدهید با مالونونیتریل و ۱،۳-دی‌کربونیل‌ها

۴-۲) شواهد طیفی مشتقات ۲-آمینو-۴-آریل (آکیل)-۵-اکسو-۴H-

۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران

۴-۲ (۱-۴-۲) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰a)



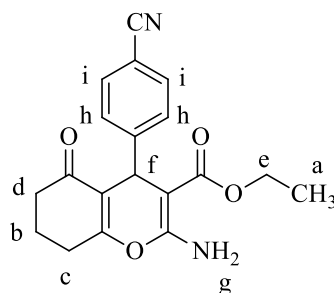
در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۱ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  به صورت دو شاخه در  $3310 \text{ cm}^{-1}$  و  $3190 \text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی مربوط به آن در  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2920 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}\equiv\text{N}$  گروه CN در  $2195 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین جذب کششی پیوند کربونیل در  $1680 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک در محدوده  $1600 \text{ cm}^{-1}$  و  $1400$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در  $1364 \text{ cm}^{-1}$  و  $1000 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده می‌باشد.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲ ضمیمه)، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  حلقه‌ی تتراهیدروبنزو (a) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در جابجایی شیمیایی  $1/95 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  حلقه‌ی تتراهیدروبنزو (b) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در جابجایی شیمیایی  $2/25 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  حلقه‌ی تتراهیدروبنزو (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در جابجایی شیمیایی  $2/62 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون CH حلقه‌ی پیران (d) به صورت یک قله‌ی یکتایی

در جابجایی شیمیایی ppm ۴/۱۸ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در جابجایی شیمیایی ppm ۷/۰۰ با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (f و g) به صورت یک قله‌ی چندتایی در جابجایی شیمیایی ppm ۷/۱۴-۷/۲۱ با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های (h) به صورت یک قله‌ی چندتایی در جابجایی شیمیایی ppm ۷/۲۶-۷/۳۱ با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود.

۲-۴-۲) ۲- آمینو-۳- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-سیانوفنیل)-۵-اکسو-۴H-

۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰z)



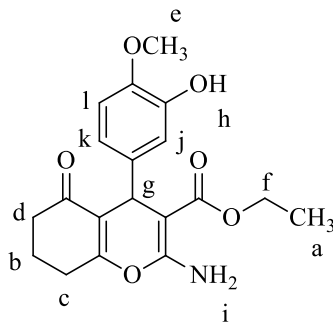
در طیف <sup>1</sup>HNMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۳ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۱/۰۶۳-۱/۰۱۶ با سطح زیر پیک سه پروتون و شکافتگی  $J = 6/9$ ؛ پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (b) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در ppm ۱/۸۰-۲/۰۱ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۲/۲۴-۲/۲۹ با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (d) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۲/۴۸-۲/۵۳ با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه متیلن (e) به صورت یک قله‌ی چهارتایی در ppm ۳/۹۱-۳/۹۸ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون CH حلقه‌ی پیران (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۴/۶۸ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. همچنین پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۶/۱۹ با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (h) به صورت یک قله‌ی دو تایی در ppm ۷/۳۰-۷/۳۳ با سطح



زیر پیک دو پروتون با شکافتگی ۸/۱ = J و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (i) به صورت یک قله‌ی دوتایی در ۷/۴۵-۷/۴۲ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون با شکافتگی ۸/۴ = J قابل مشاهده می‌باشد. در طیف <sup>13</sup>CNMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۴ ضمیمه)، تعداد ۱۷ قله در نواحی ۱۴/۲، ۲۰/۱، ۲۶/۹، ۳۴/۴، ۳۶/۷، ۵۹/۸، ۷۹/۴، ۱۰۹/۸، ۱۱۶/۹، ۱۱۹/۲، ۱۲۹/۲، ۱۳۱/۷، ۱۵۱/۵، ۱۵۸/۳، ۱۶۳/۵، ۱۶۸/۶ (C=O استری) و ۱۹۶/۴ (C=O) ppm ظاهر شده است که با تعداد کربن‌های نامعادل ترکیب مورد نظر، کاملاً توافق دارد.

### ۳-۴-۲) ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی

#### فنیل)-(۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰k)

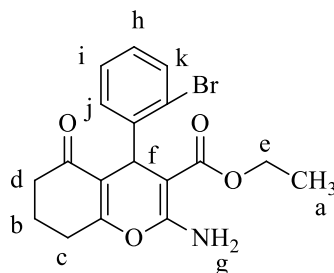


در طیف <sup>1</sup>HNMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۵ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۱/۲۲-۱/۱۷ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون و شکافتگی ۷/۲ = J، پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (b) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در ۲/۰۷-۱/۹۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۲/۳۲-۲/۳۸ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (d) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۲/۵۲-۲/۵۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه متوکسی (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۳/۸۳ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه متیلن (f) به صورت یک قله‌ی چهارتایی در ۴/۱۰-۴/۰۱ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است. پروتون CH حلقه‌ی پیران (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۶۷ ppm با سطح زیر پیک یک

پروتون، پروتون گروه OH (h) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۵/۶۰ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (i) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۶/۱۹ با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. همچنین پروتون حلقه‌ی آروماتیک (j) به صورت دو قله‌ی دوتایی با تغییر مکان شیمیایی کم و ثابت کوپلاژ  $J = ۸/۱$  در ppm ۶/۷۲-۶/۷۰ با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون حلقه‌ی آروماتیک (k) به صورت یک قله‌ی دوتایی در ppm ۶/۷۹-۶/۸۰ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (l) به صورت دو قله‌ی دوتایی با ثابت کوپلاژ  $J = ۸/۴$  در ppm ۶/۸۴-۶/۸۸ با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

۲-۴-۲) آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۲-بروموفنیل)-۵-اکسو-۴H-

۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰۱)



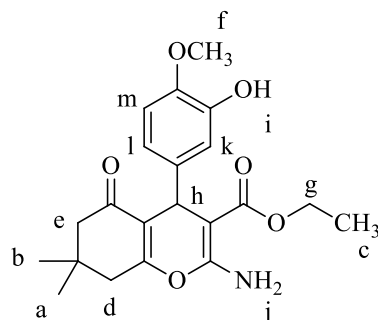
در طیف <sup>1</sup>H NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۶ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۱/۱۶-۱/۱۲ با سطح زیر پیک سه پروتون و شکافتگی  $J = ۶/۹$ ؛ پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (b) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در ppm ۲/۰۷-۱/۹۱ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (c و d) به صورت دو قله‌ی سه‌تایی به ترتیب در ppm ۲/۳۵-۲/۳۱ با شکافتگی  $J = ۶/۰$  و ppm ۲/۶۰-۲/۵۴ با سطح زیر پیک چهار پروتون قابل مشاهده می‌باشد. پروتون‌های گروه متیلن (e) به صورت یک قله‌ی چهارتایی در ppm ۴/۱۰-۳/۹۹ با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون CH حلقه‌ی پیران (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۵/۰۳ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۶/۲۹ با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک (h) به صورت

یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۶/۹۵-۷/۰۰ با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $z = ۸/۱$  و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (i) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۷/۱۶-۷/۲۱ با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $z = ۷/۲$  مشاهده می‌شود. همچنین پروتون حلقه‌ی آروماتیک (j) به صورت یک قله‌ی دو تایی در ppm ۷/۳۰-۷/۳۲ با سطح زیر پیک یک پروتون با شکافتگی  $z = ۷/۸$  و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (k) به صورت یک قله‌ی دو تایی در ppm ۷/۴۳-۷/۴۶ با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $z = ۶/۹$  قابل رؤیت است.

۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی

فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰m)



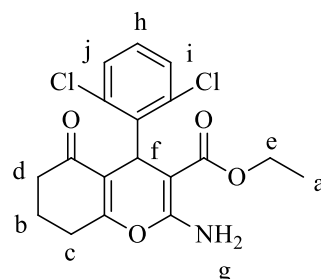
در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۷ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a و b) به صورت دو قله‌ی یکتایی در ppm ۱/۰۰ و ppm ۱/۱۰ هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های گروه متیل (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ppm ۱/۲۳-۱/۱۸ با سطح زیر پیک سه پروتون و شکافتگی  $z = ۷/۲$  و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (d) به صورت دو قله‌ی دو تایی با ثابت کوپلاژ  $z = ۱۶/۲$  در ppm ۲/۱۵-۲/۲۷ با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (e) به صورت دو قله‌ی دو تایی با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم (طیف درجه ۲) در ppm ۲/۴۲ با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه متوکسی (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۳/۸۲ با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه متیلن (g) به

صورت یک قله‌ی چهارتایی در ۴/۰۱-۴/۱۲ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون CH حلقه‌ی پیران (h) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۶۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های گروه OH (i) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۵/۶۲ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (j) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۶/۱۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون دیده می‌شود. همچنین پروتون حلقه‌ی آروماتیک (k) به صورت دو قله‌ی دوتایی با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم در ۶/۶۹-۶/۷۲ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی ۸/۱ = j، پروتون حلقه‌ی آروماتیک (l) به صورت یک قله‌ی دوتایی در ۶/۷۹-۶/۸۰ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (m) به صورت دو قله‌ی دوتایی و ثابت کوپلاژ ۸/۱ = j در ppm ۶/۸۱-۶/۸۵ با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد.

در طیف <sup>13</sup>CNMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۸ ضمیمه)، تعداد ۲۱ قله در نواحی ۱۴/۲، ۲۷/۶، ۲۹/۰۱، ۳۲/۲، ۳۳/۱، ۴۰/۶، ۵۰/۷، ۵۵/۸، ۵۹/۶، ۸۰/۸، ۱۰۹/۹، ۱۱۴/۱، ۱۱۶/۸، ۱۲۰/۱، ۱۳۹/۲، ۱۴۴/۸، ۱۴۵/۰۹، ۱۵۸/۳، ۱۶۱/۳، (C=O استری) ۱۶۹/۱ و ppm ۱۹۶/۵ (C=O) ظاهر شده است که با تعداد کربن‌های نامعادل ترکیب مورد نظر، هم‌خوانی دارد.

۲-۴-۲ (۶-۴-۲) آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۲،۶-دی کلرو فنیل)-۵-اکسو-۴H-

۵، ۶، ۷، ۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰n)



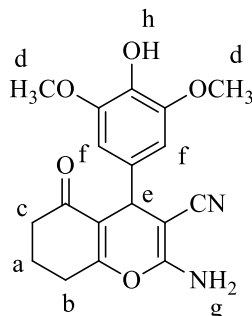
در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۹ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه NH<sub>2</sub> به صورت دو شاخه در ۳۴۲۴ cm<sup>-1</sup> و ۳۳۱۲ cm<sup>-1</sup>، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در ۲۹۴۴ cm<sup>-1</sup> و جذب کششی پیوند کربونیل در ۱۶۸۶ cm<sup>-1</sup> و ۱۶۴۴ cm<sup>-1</sup>

مشاهده می‌شود. جذب کششی پیوند C=C آروماتیک در  $1616\text{ cm}^{-1}$  و  $1460\text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی پیوند C-H گروه متیل در  $1450\text{ cm}^{-1}$  و  $1380\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در محدوده  $1300\text{ cm}^{-1}$  تا  $1000\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی پیوند C-Cl در  $769\text{ cm}^{-1}$  قابل رؤیت می‌باشد.

در طیف  $^1\text{HNMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۰ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $1/12-1/8\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه پروتون و شکافتگی  $J=7/2$ ؛ پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (b) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در  $2/5\text{ ppm}$ - $1/97$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/32-2/37$  با سطح زیر پیک دو پروتون و شکافتگی  $J=6/3$  ظاهر شده است. پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (d) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/57-2/52\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه متیلن (e) به صورت یک قله‌ی چهارتایی در  $4/07-4/00\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی پیران (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $5/54\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد. همچنین پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $6/35\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون حلقه‌ی آروماتیک (h) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $7/04\text{ ppm}$ - $6/98$  با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $J=7/8$  و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (i و j) به صورت دو قله‌ی دو تایی به ترتیب در  $7/15\text{ ppm}$  و  $7/33\text{ ppm}$  هر کدام با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

۲-۴-۷) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-هیدروکسی-۵-دی‌متوکسی‌فنیل-۵-

اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰۰)



در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۱۱ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  به صورت دو شاخه در  $3400 \text{ cm}^{-1}$  و  $3186 \text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی مربوط به آن در  $1643 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2933 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}\equiv\text{N}$  گروه CN در  $2200 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین جذب کششی پیوند کربونیل در  $1675 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C=C آروماتیک در  $1590 \text{ cm}^{-1}$  و  $1460 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در  $1360 \text{ cm}^{-1}$  و  $1000 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده می‌باشد. جذب کششی پیوند O-H در ناحیه  $3200 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  سبب پهن شدگی پیک مربوط به جذب کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  شده است.

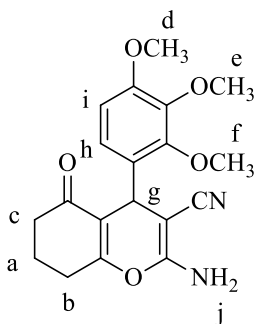
در طیف  $^1\text{HNMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۲ ضمیمه)، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (a) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در  $1/96-1/90 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (b) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/29-2/31 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون با شکافتگی  $5/4 = z$  و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/62-2/64 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون با شکافتگی  $5/1 = z$  مشاهده می‌شود. پروتون‌های گروه متوکسی (d) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $3/73 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک شش پروتون، پروتون CH حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $4/13 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون و

پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۶/۳۷ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۸/۲۴ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون گروه OH (h) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۸/۲۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد.

در طیف <sup>13</sup>CNMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۳ ضمیمه)، تعداد ۱۵ قله در نواحی ۲۰/۳، ۲۶/۹، ۳۵/۶، ۳۶/۹، ۵۶/۴ (OCH<sub>3</sub>)، ۵۸/۹، ۱۰۵/۰، ۱۱۴/۳، ۱۲۰/۳، ۱۳۴/۹، ۱۳۵/۳، ۱۴۸/۲، ۱۵۸/۸، ۱۶۴/۷ و ۱۹۶/۴ (C=O) ppm ظاهر شده است که با تعداد کربن‌های نامعادل ترکیب مورد نظر، کاملاً توافق دارد.

۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲،۳،۴-تری‌متوکسی‌فنیل)-۵-اکسو-۴H-

۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[*b*]پیران (۱۰p)



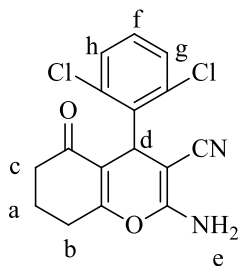
در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۱۴ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه NH<sub>2</sub> به صورت دو شاخه در ۳۳۰۰ cm<sup>-1</sup> و ۳۱۵۰ cm<sup>-1</sup> و جذب خمشی مربوط به آن در ۱۶۴۹ cm<sup>-1</sup>، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در ۲۹۳۴ cm<sup>-1</sup> و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C≡N گروه CN در ۲۱۹۵ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود. همچنین جذب کششی پیوند کربونیل در ۱۶۸۰ cm<sup>-1</sup>، جذب کششی پیوند C=C آروماتیک در محدوده ۱۶۱۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۴۸۰ cm<sup>-1</sup> و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در ۱۳۶۸ cm<sup>-1</sup> و ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است. در طیف <sup>1</sup>HNMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۵ ضمیمه)،

پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (a) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در  $1/88-1/97$  ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (b) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/22-2/30$  ppm با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/59-2/62$  ppm با سطح زیر پیک دو پروتون با شکافتگی  $5/4 = z$  ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متوکسی (d و e و f) به صورت سه قله‌ی یکتایی در  $3/74$  ppm و  $3/79$  ppm و  $3/85$  ppm هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی پیران (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $4/40$  ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (h و i) به صورت دو قله‌ی دوتایی در  $6/67-6/74$  ppm با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (j) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $6/87$  ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C}$ NMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۶ ضمیمه)، تعداد ۱۹ قله در نواحی  $20/3$ ،  $26/9$ ،  $30/5$ ،  $36/8$ ،  $56/1$ ،  $58/5$ ،  $60/6$ ،  $61/1$ ،  $108/1$ ،  $114/1$ ،  $120/4$ ،  $123/4$ ،  $130/6$ ،  $141/8$ ،  $151/5$ ،  $152/5$ ،  $159/1$ ،  $164/9$  و  $196/2$  (C=O) ppm ظاهر شده است که با تعداد کربن‌های نامعادل ترکیب مورد نظر، کاملاً توافق دارد.

۲-۴-۹) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲،۶-دی‌کلروفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[*b*]پیران (۱۰s)



در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۱۷ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  به صورت دو شاخه در  $3350$   $\text{cm}^{-1}$  و  $3150$   $\text{cm}^{-1}$  و جذب خمشی مربوط به آن در  $1640$   $\text{cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  و جذب مربوط به

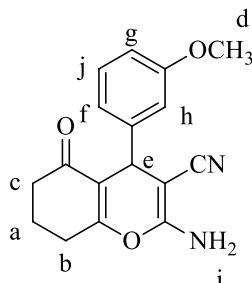


ارتعاش کششی پیوند  $C\equiv N$  گروه CN در  $2250\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. همچنین جذب کششی پیوند کربونیل در  $1675\text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند  $C=C$  آروماتیک در محدوده  $1590\text{ cm}^{-1}$  و  $1440$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در  $1362\text{ cm}^{-1}$  و  $1000\text{ cm}^{-1}$  نمایان است. جذب کششی پیوند C-Cl در  $780\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده می‌باشد.

در طیف  $^1\text{HNMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۸ ضمیمه)، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (a) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در  $1/83-2/01\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (b) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/16-2/35\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2/52-2/58\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی پیران (d) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $5/22\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $7/13\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (f) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $7/21-7/27\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $J=7/8$  ظاهر شده است. همچنین پروتون حلقه‌ی آروماتیک (g) به صورت یک قله‌ی دوتایی در  $7/33-7/36\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون با شکافتگی  $J=7/5$  و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (h) به صورت یک قله‌ی دوتایی در  $7/44-7/47\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون با شکافتگی  $J=7/8$  قابل مشاهده می‌باشد. در طیف  $^{13}\text{CNMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۱۹ ضمیمه)، تعداد ۱۶ قله در نواحی  $20/3$ ،  $26/9$ ،  $32/7$ ،  $36/7$ ،  $53/9$ ،  $111/4$ ،  $119/4$ ،  $128/9$ ،  $129/3$ ،  $130/7$ ،  $134/7$ ،  $136/2$ ،  $136/8$ ،  $159/6$ ،  $166/0$  و  $196/2$  (C=O) ppm ظاهر شده است که با تعداد کربن‌های نامعادل ترکیب مورد نظر، کاملاً هم‌خوانی دارد.

۲-۴-۱۰) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۳-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-

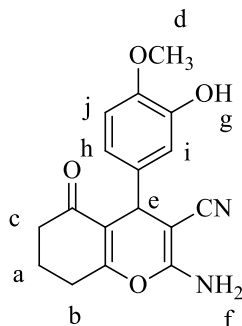
### تتراهیدروبنزو[*b*]پیران (۱۰u)



در طیف  $^1\text{HNMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲۰ ضمیمه)، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (a) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در ۲/۰۰-۱/۸۷ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (b) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۲/۳۳-۲/۲۷ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۲/۶۵-۲/۵۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های گروه متوکسی (d) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۳/۷۳ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۱۸ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (f) به صورت یک قله‌ی دو تایی در ۶/۶۹۶-۶/۶۹۰ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $1/8 = z$  ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (g و h) به صورت قله‌ی چندتایی در ۶/۷۹-۶/۷۲ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (i) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۷/۰۱ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (j) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۷/۲۴-۷/۱۹ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $7/8 = z$  قابل مشاهده است.

۲-۴-۱۱) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-

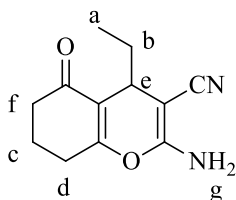
۴H-۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰۷)



در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲۱ ضمیمه)، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (a) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در ۱/۹۹-۲/۱۰ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (b) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۲/۲۹-۲/۴۵ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۲/۵۶-۲/۶۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متوکسی (d) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۳/۸۷ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون CH حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۳۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۵۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشد. پروتون گروه OH (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۵/۶۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (h) به صورت یک قله‌ی دو تایی در ۶/۷۳-۶/۷۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون نمایان است. همچنین پروتون حلقه‌ی آروماتیک (i) به صورت دو قله‌ی دو تایی با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم و ثابت کوپلاژ  $J= 8/4$  در ۶/۷۷-۶/۸۰ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (j) به صورت دو قله‌ی دو تایی در ۶/۸۵-۶/۸۸ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $J= 8/1$  مشاهده می‌شود.

۲-۴-۱۲) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-اتیل-۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-

### تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰x)

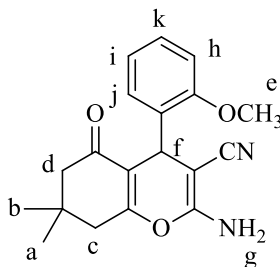


در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۲۲ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  به صورت دو شاخه در  $3400 \text{ cm}^{-1}$  و  $3200 \text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی مربوط به آن در  $1648 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2928 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}\equiv\text{N}$  گروه CN در  $2192 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. همچنین جذب کششی پیوند کربونیل در  $1676 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب خمشی پیوند C-H گروه  $\text{CH}_3$  در  $1459 \text{ cm}^{-1}$  و  $1382 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در  $1273 \text{ cm}^{-1}$  و  $1004 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲۳ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $0.73 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه متیلن (b) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در  $1.37-1.53 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  حلقه‌ی تتراهیدروبنزو (c) به صورت یک قله‌ی پنج‌تایی در  $1.88-1.96 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  حلقه‌ی تتراهیدروبنزو (d) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $2.34-2.35 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون با شکافتگی  $5/7 = J$  مشاهده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در  $3.18 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $6.91 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشد. پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  حلقه‌ی تتراهیدروبنزو (f) توسط پیک DMSO پوشش داده شده است.

۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲-متوکسی فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-

۴H-۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰y)



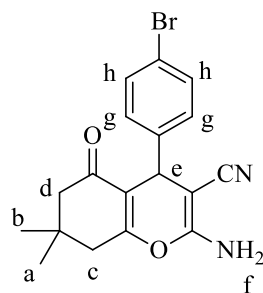
در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۲۴ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه NH<sub>2</sub> به صورت دو شاخه در ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> و ۳۲۱۶ cm<sup>-1</sup> و جذب خمشی مربوط به آن در ۱۶۵۱ cm<sup>-1</sup>، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در ۲۹۶۰ cm<sup>-1</sup> و جذب مرتعاش کششی پیوند C≡N گروه CN در ۲۱۷۶ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است. ارتعاش کششی پیوند کربونیل در ۱۶۸۳ cm<sup>-1</sup>، جذب کششی پیوند C=C آروماتیک در محدوده‌ی ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۴۹۱ cm<sup>-1</sup> و جذب خمشی پیوند C-H گروه‌های CH<sub>3</sub> در ۱۴۵۹ cm<sup>-1</sup> و ۱۲۴۴ cm<sup>-1</sup> قابل مشاهده است. همچنین جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در محدوده‌ی ۱۳۶۶ cm<sup>-1</sup> و ۱۰۲۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود.

در طیف <sup>1</sup>HNMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲۵ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a و b) به صورت دو قله‌ی یکتایی در ۰/۹۷ ppm و ۱/۰۵ ppm هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (c) به صورت دو قله‌ی دوتایی در ۲/۰۴-۲/۰۹ ppm و ۲/۲۳-۲/۲۹ ppm هر کدام با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی ۱۶/۲ = J و پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (d) به صورت دو قله‌ی دوتایی در ۲/۴۸-۲/۵۱ ppm با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم (طیف درجه ۲) با سطح زیر پیک دو پروتون و شکافتگی ۹/۹ = J ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متوکسی (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۳/۷۵ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون CH حلقه‌ی پیران (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۴۸ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (g) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۶/۸۸ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است. همچنین

پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (h, i و j) به صورت یک قله‌ی چندتایی در ۶/۹۴-۷/۰۱ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (k) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۷/۱۴-۷/۱۹ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و شکافتگی  $j = 7/2$  مشاهده می‌شود.

۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۴-برموفنیل)-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴H-

۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[*b*]پیران (۱۰aa)



در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۲۶ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  به صورت دو شاخه در  $3400 \text{ cm}^{-1}$  و  $3200 \text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی مربوط به آن در  $1660 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2860 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}\equiv\text{N}$  گروه CN در  $2229 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی پیوند کربونیل در  $1685 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک در محدوده‌ی  $1595 \text{ cm}^{-1}$  و  $1484 \text{ cm}^{-1}$  و جذب خمشی پیوند C-H گروه‌های  $\text{CH}_3$  در  $1439 \text{ cm}^{-1}$  و  $1375 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. همچنین جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در محدوده‌ی  $1240 \text{ cm}^{-1}$  و  $1015 \text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی پیوند C-Br در  $590 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود.

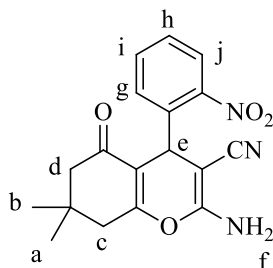
در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲۷ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a و b) به صورت دو قله‌ی یکتایی در ۰/۹۵ ppm و ۱/۰۷ ppm هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت دو قله‌ی دوتایی با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم و ثابت کوپلاژ  $j = 16/2$  (طیف درجه ۲) در ۲/۱۳-۲/۰۸ ppm و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$

(d) نیز مانند پروتون‌های (c) در ppm ۲/۲۳-۲/۲۹ همگی با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون CH حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۴/۱۹ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ppm ۷/۰۹ با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (g و h) به صورت دو قله‌ی دوتایی به ترتیب در ppm ۷/۱۰-۷/۱۵ و در ppm ۷/۴۷-۷/۵۱ هر کدام با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است.

در طیف <sup>13</sup>CNMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۲۸ ضمیمه)، تعداد ۱۶ قله در نواحی ۲۷/۳، ۲۸/۷، ۳۲/۲، ۳۵/۶، ۵۰/۴، ۵۸/۱، ۷۹/۶، ۱۱۲/۷، ۱۲۰/۰۳، ۱۲۰/۰۹، ۱۳۰/۰، ۱۳۱/۶، ۱۴۴/۶، ۱۵۸/۹، ۱۶۳/۱ و ppm (C=O) ۱۹۶/۱ ظاهر شده است که با تعداد کربن‌های نامعادل ترکیب مورد نظر، کاملاً توافق دارد.

۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲-نیتروفنیل)-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-

۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰ab)



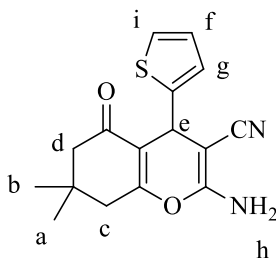
در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۲۹ ضمیمه)، جذب کششی پیوند N-H گروه NH<sub>2</sub> به صورت دو شاخه در cm<sup>-1</sup> ۳۴۰۰ و cm<sup>-1</sup> ۳۲۱۵ و جذب خمشی مربوط به آن در cm<sup>-1</sup> ۱۶۵۷، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در cm<sup>-1</sup> ۲۹۱۲ و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C≡N گروه CN در cm<sup>-1</sup> ۲۲۰۸ ظاهر شده است. جذب کششی پیوند کربونیل در cm<sup>-1</sup> ۱۶۸۶، جذب کششی پیوند C=C آروماتیک در محدوده‌ی cm<sup>-1</sup> ۱۵۹۶ و cm<sup>-1</sup>

۱۴۷۰ و جذب‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه NO<sub>2</sub> به ترتیب در ۱۵۲۳ cm<sup>-1</sup> و ۱۳۵۶ cm<sup>-1</sup> قابل مشاهده است. همچنین جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در محدوده‌ی ۱۲۵۱ cm<sup>-1</sup> و ۱۰۴۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود.

در طیف <sup>1</sup>HNMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۳۰ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a و b) به صورت دو قله‌ی یکتایی در ۰/۸۸ ppm و ۱/۰۲ ppm هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (c) به صورت دو قله‌ی دوتایی در ۲/۰۴ ppm-۱/۹۹ و ۲/۲۴-۲/۱۸ ppm هر کدام با سطح زیر پیک یک پروتون با شکافتگی j=۱۶/۲ قابل مشاهده می‌باشد. پروتون‌های گروه CH<sub>2</sub> (d) به صورت دو قله‌ی دوتایی در ۲/۵۱-۲/۴۹ ppm با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم (طیف درجه ۲) با سطح زیر پیک دو پروتون و شکافتگی j=۷/۸، پروتون CH حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۴/۹۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های گروه NH<sub>2</sub> (f) به صورت یک قله‌ی یکتایی در ۷/۲۲ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک (g و h) به صورت قله‌ی چندتایی در ۷/۴۶-۷/۳۵ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون حلقه‌ی آروماتیک (i) به صورت یک قله‌ی سه‌تایی در ۷/۶۹-۷/۶۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون با شکافتگی j=۷/۵ و پروتون حلقه‌ی آروماتیک (j) به صورت یک قله‌ی دوتایی در ۷/۸۴-۷/۸۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون با شکافتگی j=۸/۱ مشاهده می‌شود.

۲-۴-۱۶) ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(تایوفن-۲-ایل)-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-

**4H-۴،۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[*b*]پیران (۱۰ac)**



در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است (طیف ۴-۳۱ ضمیمه)، جذب



کششی پیوند N-H گروه  $\text{NH}_2$  به صورت دو شاخه در  $3392 \text{ cm}^{-1}$  و  $3200 \text{ cm}^{-1}$  جذب خمشی مربوط به آن در  $1654 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2960 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}\equiv\text{N}$  گروه CN در  $2192 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین جذب کششی پیوند کربونیل در  $1676 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب کششی پیوند  $\text{C}=\text{C}$  در  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب خمشی پیوند C-H گروه‌های متیل در  $1376 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در محدوده  $\text{cm}^{-1}$   $1353$  و  $1033 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود.

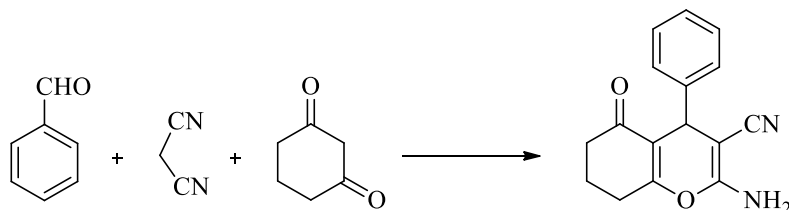
در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است (طیف ۴-۳۲ ضمیمه)، پروتون‌های گروه متیل (a و b) به صورت دو قله‌ی یکتایی در  $0.99 \text{ ppm}$  و  $1.05 \text{ ppm}$  هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (c) به صورت دو قله‌ی دوتایی در  $2.18 - 2.13 \text{ ppm}$  و  $2.29 - 2.34 \text{ ppm}$  هر کدام با سطح زیر پیک یک پروتون و با شکافتگی  $z = 16/2$  قابل مشاهده است. پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  (d) به صورت دو قله‌ی دوتایی در  $2.40 - 2.46 \text{ ppm}$  با اختلاف تغییر مکان شیمیایی کم (طیف درجه ۲) با سطح زیر پیک دو پروتون و شکافتگی  $z = 17/7$ ، پروتون CH حلقه‌ی پیران (e) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $4.54 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون‌های هتروسیکل (f و g) به صورت قله‌ی چندتایی در  $6.87 - 6.93 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های گروه  $\text{NH}_2$  (h) به صورت یک قله‌ی یکتایی در  $7.13 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون هتروسیکل (i) به صورت یک قله‌ی دوتایی در  $7.32 - 7.34 \text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون و با شکافتگی  $z = 4/5$  مشاهده می‌شود.

## ۲-۵) نتیجه گیری

مطالعه‌ی متون علمی شیمی نشان می‌دهد که به دلیل تنوع خواص بیولوژیکی و دارویی بنزوپیران‌ها، تحقیقات وسیعی بر روی آنها انجام شده و در حال حاضر محققان بسیاری در زمینه‌ی سنتز این

ترکیبات مشغول فعالیت می‌باشند. بهترین روش برای سنتز این ترکیبات، استفاده از واکنش‌های چند جزئی تک ظرفی است که در این پروژه به کار گرفته شد. در این تحقیق مشتقات مختلف وجدیدی از ترکیبات هتروسیکلی ۲-آمینو-۴H-تترا هیدروبنزو[b]پیران با استفاده از مواد اولیه قابل دسترس، در حضور آب مغناطیس یا کاتالیزگر ناهمگن جدید  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$ ، طی واکنش‌های چندجزئی تک ظرفی تهیه گردید. از ویژگی‌های روش دوم که از آب مغناطیس استفاده شده است، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- استفاده از حلال آب به عنوان یک حلال سبز وسازگار با محیط زیست
  - زمان کوتاه انجام واکنش
  - بهره‌ی بالای واکنش
  - انجام واکنش در دمای اتاق
  - تک ظرفی بودن واکنش که نیازی به جداسازی واسطه‌ها نیست و در نتیجه بازده واکنش کاهش نمی‌یابد.
  - عدم استفاده از کاتالیزگر سبب می‌شود تا مراحل خالص سازی راحت تر باشد.
- همچنین روش استفاده از کاتالیزگر  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$  مزایایی از قبیل عدم نیاز به حلال‌های آلی، زمان کوتاه انجام واکنش، بهره‌ی مناسب و تک ظرفی بودن واکنش را دارا می‌باشد.
- به منظور مقایسه‌ی هر دو روش به کار گرفته شده در این پروژه با هم و با روش‌های دیگر، واکنش زیر به عنوان واکنش مبنا انتخاب و دما، زمان و بهره این واکنش در روش‌های مختلف در جداول (۲-۶)، (۲-۷) و (۲-۸) با هم مقایسه گردید.



جدول ۶-۲: مقایسه‌ی روش‌های مختلف سنتز ترکیبات ۲-آمینو-۴H-تترا هیدروبنزو [b] پیران با روش استفاده از کاتالیزگر [SiO<sub>2</sub>-Caff]HSO<sub>4</sub>

ردیف	کاتالیزگر (gr)	حلال	دما (°C)	زمان (min)	بازده (%)	مرجع
۱	Lipase (0.030)	EtOH/H <sub>2</sub> O (4:1)	۳۵	۶۰	۹۴	[۴۷]
۲	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.011)	Solvent-free	r.t	۱۰	۹۹	[۴۰]
۳	LiBr (0.017)	H <sub>2</sub> O	Reflux	۱۵	۹۱	[۴۵]
۴	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> (0.01)	Solvent-free	۹۵	۲۰	۹۳	[۴۹]
۵	SiO <sub>2</sub> NPs (0.005)	EtOH	r.t	۳۰	۸۸	[۵۱]
۶	MNP@PDMA (0.025)	H <sub>2</sub> O	r.t	۲۵	۹۵	[۱۸]
۷	Amino-β-cyclodextrin ( )	Solvent-free	r.t	۶۰	۹۵	[۵۲]
۸	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> ( )	H <sub>2</sub> O	۸۰	۲۵	۹۰	[۵۳]
۹	Nano γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( )	H <sub>2</sub> O	r.t	۳۶۰	۹۳	[۵۴]
۱۰	[SiO <sub>2</sub> -Caff]HSO <sub>4</sub> (0.1)	Solvent-free	۱۰۰	۲۰	۹۰	-

جدول ۷-۲: مقایسه روش استفاده از آب مغناطیس شده با سایر روش‌های بدون کاتالیز برای سنتز ترکیبات ۲-آمینو-۴H-تترا هیدروبنزو [b] پیران

ردیف	کاتالیزگر	حلال	دما (°C)	زمان (min)	بازده (%)	مرجع
۱	Catalyst-free	Glycerol	۸۰	۶۰	۹۳	[۳۹]
۲	Catalyst-free	H <sub>2</sub> O	r.t	۲۴h	۷۵	[۵۵]
۳	Catalyst-free	Magnetized water	r.t	۱۰	۹۸	-

جدول ۸-۲: مقایسه دو روش استفاده از کاتالیزگر [SiO<sub>2</sub>-Caff]HSO<sub>4</sub> و آب مغناطیس شده با یکدیگر

ردیف	کاتالیزگر	حلال	دما (°C)	زمان (min)	بازده (%)	مرجع
۱	Catalyst-free	Magnetized water	r.t	۱۰	۹۸	-
۲	[SiO <sub>2</sub> -Caff]HSO <sub>4</sub>	Solvent-free	۱۰۰	۲۰	۹۰	-

نتایج حاصل از جداول بالانشان می‌دهد که استفاده از آب مغناطیس شده به عنوان یک روش جدید و مؤثر در سنتز ترکیبات ۲-آمینو-۴H-تترا هیدروبنزو [b] پیران دارای زمان کوتاه‌تر و راندمان بهتری

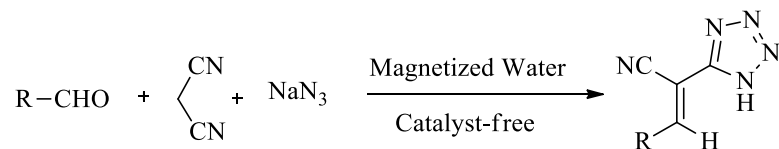
است و این روش می‌تواند تحولی بزرگ در زمینه‌ی سنتز بسیاری از ترکیبات آلی پرکاربرد ایجاد کند.

## ۶-۲) آینده نگری

با توجه به کارایی خوب آب مغناطیس در سنتز ترکیبات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران، می‌توان از آن به عنوان یک حلال جدید و کارآمد برای سنتز ترکیبات آلی پرکاربرد دیگر استفاده کرد.

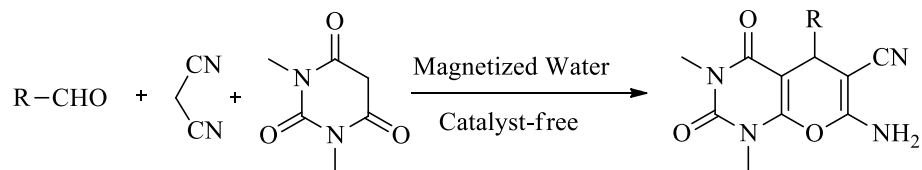
۱- سنتز مشتقات جدید تترازول با استفاده از واکنش سه جزئی آلدهید و مالونونیتریل و سدیم

آزید در حلال آب مغناطیس



۲- سنتز مشتقات جدید پیرانوپیریمیدین با استفاده از حلال آب در طی واکنش سه جزئی

آلدهید و مالونونیتریل و ۳،۱-دی‌متیل باربیتوریک اسید بدون نیاز به کاتالیزگر



همچنین دو واکنش بالا با کاتالیزگر جدید سنتز شده در این پروژه نیز قابل انجام می‌باشد.

# فصل سوم

بخش تجربی

## ۳) بخش تجربی

### ۳-۱) تکنیک‌های عمومی

#### ۳-۱-۱) مواد اولیه

مواد اولیه‌ی شیمیایی از شرکت‌های تجاری اکروس<sup>۱</sup>، فلوکا<sup>۲</sup> و مرک<sup>۳</sup> خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. حلال‌ها از برخی از شرکت‌های داخلی تهیه شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل مرک 60F 254 کنترل شد و ترکیبات توسط تابش‌دهی با نور ماورای بنفش (UV) با طول موج‌های ۲۵۴ nm و ۳۶۶ nm و یا بوسیله‌ی نشر با بخارات ید مشاهده شدند. فرآورده‌های تهیه شده توسط تکنیک‌های استخراج و تبلور مجدد جداسازی و خالص سازی شدند.

#### ۳-۱-۲) دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (<sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR) به ترتیب با میدان‌های ۳۰۰ MHz و ۷۵ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی تهران و پژوهشکده‌ی بوعلی مشهد انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیس هسته بصورت یکتایی (S)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t) و چندتایی (m) مشخص شده‌اند. از (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه IR Spectrometer 470 Shimadzo ثبت شده‌اند. طیف‌های ترکیبات به صورت قرص KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm<sup>-1</sup>) می‌باشند. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) توسط دستگاه FT-IR Spectrometer

---

<sup>۱</sup> Across

<sup>۲</sup> Fluka

<sup>۳</sup> Merck

Shimadzo بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است. نقاط ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead / Electrothermal اندازه‌گیری شده است. داده‌های مربوط به آنالیز عنصری (CHNS) توسط دستگاه Elementar model Vario EL III آزمایشگاه‌های تخصصی شیمی پارک علم و فناوری شاهرود انجام شده است. تصاویر SEM توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تسکن<sup>۱</sup> مدل VEGA II و آنالیز EDX توسط دستگاه طیف سنجی پراش پرتو ایکس تسکن مدل VEGA-XMU در پژوهشگاه متالورژی رازی تهران گرفته شده است. آنالیز حرارتی (TGA) مربوط به کاتالیزگر توسط دستگاه METTLER در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران صورت گرفت. همچنین آب دو بار تقطیر بدون یون با سیستم Millipore Q-Plus 185 توسط دستگاه مغناطیس کننده‌ی خریداری شده از دانشگاه فردوسی مشهد مغناطیس گردید. این دستگاه دارای مگنتی با نام آکواورکت است که از کشور آلمان وارد شده و میدان مغناطیسی ساکن با قدرت ۶۰۰۰ G را ایجاد می‌کند.

### ۲-۳) سنتز کاتالیزگر

#### ۱-۲-۳) تهیه‌ی [SiO<sub>2</sub>-Caff]Cl

مقدار ۰/۵ گرم سیلیکاژل در محلول سود ۱ مولار (۶۰ ml) در دمای اتاق به مدت یک ساعت هم زده شده، سپس مخلوط صاف گردید. به محلول زیر صافی ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان (۱ mmol) (۵/۴۸ ml) اضافه و با محلول اسید نیتریک ۳ مولار طی مدت زمان ۷۵ دقیقه تیترا شد تا محلول اسیدی شود. رسوب به دست آمده به مدت دو روز در یخچال قرار داده شد و بعد از دو روز صاف و با آب شستشو داده شد تا خنثی گردد. در مرحله‌ی بعد مخلوط رسوب خشک شده در دمای اتاق (gr) (۱) و کافئین (۱ mmol، ۰/۱۹۴ gr) در حلال استون به مدت ۴۸ ساعت در شرایط رفلاکس قرار داده

<sup>۱</sup> Tescan

شد. سپس مخلوط واکنش صاف و به ترتیب با استون، اتانول و متانول داغ شستشو داده شد.

### ۳-۲-۲) تهیهی $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$

به ظرف واکنش حاوی  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{Cl}$  (۱ gr) و حلال دی کلرومتان خشک در دمای صفر درجه سانتیگراد اسید سولفوریک ۹۷٪ (۱ mmol، ۰/۰۵ ml) اضافه گردید. سپس به مخلوط واکنش گرما داده شد تا عمل رفلکس به مدت ۴۸ ساعت انجام شود. پس از اتمام واکنش عمل صاف کردن صورت گرفت و رسوب به دست آمده با آب شستشو داده شد تا اسید اضافی خارج گردد.

### ۳-۳) سنتز مشتقات مختلف ۲-آمینو-۴-آریل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

#### تتراهیدروبنزو[b]پیران

مخلوطی از آلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل یا اتیل سیانو استات (۱ mmol) و دایمدون یا ۳ا-سیکلوهگزان دی اون (۱ mmol) در حضور کاتالیزگر جدید ناهمگن  $[\text{SiO}_2\text{-Caff}]\text{HSO}_4$  (۰/۱ gr)، در شرایط بدون حلال و دمای  $100^\circ\text{C}$  هم زده شد. پس از سفت شدن مخلوط واکنش، رسوب بدست آمده با آب شستشو داده شد و در اتانول متبلور گردید. دمای ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر می‌باشد:

#### • ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰a)

دمای ذوب: ۲۱۳-۲۱۵      زمان واکنش: ۱۰ min      بهره واکنش: ۹۸٪

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): 1.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.18 (s, 1H, CH), 7.00 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.14-7.21 (m, 3H, H-Ar), 7.26-7.31 (m, 2H, H-Ar) ppm.

IR (KBr): 3310 ( $\text{NH}_2$ ), 3190 ( $\text{NH}_2$ ), 2920, 2195 (CN), 1680 (C=O), 1650, 1600, 1400, 1364, 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



• ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-سیانوفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰j)

دمای ذوب: ۱۸۷-۱۹۰      زمان واکنش: ۲۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۶٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.016-1.063 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.80-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.24-2.29 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48-2.53 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.91-3.98 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.68 (s, 1H, CH), 6.19 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.30-7.33 (d, *J*=8.1 Hz, 2H, H-Ar), 7.42-7.45 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, H-Ar) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.21, 20.15, 26.98, 34.41, 36.76, 59.84, 79.45, 109.80, 116.97, 119.22, 129.21, 131.76, 151.54, 158.38, 163.54, 168.64, 196.42 (C=O) ppm.

• ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰k)

دمای ذوب: ۱۸۷-۱۹۰      زمان واکنش: ۲۵ min      بهره‌ی واکنش: ۹۴٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17-1.22 (t, *J*=7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93-2.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.32-2.38 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.52-2.59 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.01-4.10 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.67 (s, 1H, CH), 5.60 (s, 1H, OH), 6.19 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.70-6.72 (dd, *J*=8.1 Hz, 1H, H-Ar), 6.79-6.80 (d, 1H, H-Ar), 6.84-6.88 (dd, *J*=8.4 Hz, 1H, H-Ar) ppm.

• ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۲-برموفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰l)

دمای ذوب: ۲۰۰-۲۰۳      زمان واکنش: ۴۰ min      بهره‌ی واکنش: ۸۹٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.12-1.16 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.91-2.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.31-2.35 (t, *J*=6.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.54-2.60 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.99-4.10 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.03 (s, 1H, CH), 6.29 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.95-7.00 (t, *J*=8.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.16-7.21 (t, *J*=7.2 Hz, 1H, H-Ar), 7.30-7.32 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.43-7.46 (d, *J*=6.9 Hz, 1H, H-Ar) ppm.

• ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۳-هیدروکسی-۴-متوکسی فنیل)-۷،۷-دی

متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰m)

دمای ذوب: ۱۸۰-۱۸۳      زمان واکنش: ۳۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۲٪

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18-1.23 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.15-2.27 (dd,  $J=16.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (dd, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.01-4.12 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.64 (s, 1H, CH), 5.62 (s, 1H, OH), 6.19 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.69-6.72 (dd,  $J=8.1$  Hz, 1H, H-Ar), 6.79-6.80 (dd, 1H, H-Ar), 6.81-6.85 (dd,  $J=8.1$  Hz, 1H, H-Ar) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.29, 27.60, 29.01, 32.25, 33.17, 40.63, 50.78, 55.85, 59.67, 80.83, 109.92, 114.16, 116.84, 120.12, 139.26, 144.89, 145.09, 158.32, 161.33, 169.19, 196.57 (C=O) ppm.

• ۲-آمینو-۳-اتوکسی کربونیل-۴-(۶،۲-دی کلروفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰n)

دمای ذوب: ۲۴۱-۲۴۳      زمان واکنش: ۳۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.08-1.12 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.97-2.05 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32-2.37 (t,  $J=6.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.52-2.57 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00-4.07 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.54 (s, 1H, CH), 6.35 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.98-7.04 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H, H-Ar), 7.15 (d, 1H, H-Ar), 7.33 (d, 1H, H-Ar) ppm.

IR (KBr): 3424 ( $\text{NH}_2$ ), 3312 ( $\text{NH}_2$ ), 2944, 1686 (C=O), 1644 (C=O), 1616, 1460, 1450, 1380, 1300, 1000, 769 (C-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳-۴) تهیه‌ی آب مغناطیس شده

حدود ۱ لیتر آب دو بار تقطیر یون زدایی شده در مخزن دستگاه مغناطیس کننده حلال ریخته شد و دستگاه به مدت ۵ دقیقه روشن گردید. سپس مقداری از آب مغناطیس شده در بشر جمع آوری شد.

۵-۳) سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-آریل (آلکیل)-۵-اکسو-۴H-

### ۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران

مخلوطی از آلدهید (۱ mmol) و مالونونیتریل (۱ mmol، ۰/۰۶۶ gr) در آب مغناطیس شده (۳ ml) در دمای اتاق هم زده شد؛ سپس سیکلوهاگزان دی‌اون یا دایمدون (۱ mmol) به مخلوط واکنش اضافه گردید. واکنش در دمای محیط هم زده شد. پایان واکنش توسط TLC تأیید شد. مخلوط واکنش صاف و رسوب با آب شستشو داده شد و پس از خشک شدن، در اتانول متبلور گردید. دمای ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر می‌باشد:

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴- (۴-هیدروکسی-۵،۳-دی‌متوکسی‌فنیل)-۵-اکسو-۴H-

### ۵،۶،۷،۸-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰o)

دمای ذوب: ۲۴۴-۲۴۵      زمان واکنش: ۱۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۵٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1.90-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.29-2.31 (t, *J*=5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.62-2.64 (t, *J*=5.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 1H, CH), 6.37 (s, 2H, H-Ar), 6.95 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.24 (s, 1H, OH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 20.3, 26.9, 35.6, 36.9, 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 58.9, 105.0, 114.3, 120.3, 134.9, 135.3, 148.2, 158.8, 164.7, 196.4 (C=O) ppm.

IR (KBr): 3400 (NH<sub>2</sub>), 3300 (OH), 3186 (NH<sub>2</sub>), 2933, 2200 (CN), 1675 (C=O), 1643, 1590, 1460, 1360, 1000 cm<sup>-1</sup>.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴- (۴،۳،۲-تری‌متوکسی‌فنیل)-۵-اکسو-۴H-۵،۶،۷،۸-

### تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰p)

دمای ذوب: ۱۹۳-۱۹۵      زمان واکنش: ۳۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۴٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1.88-1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.22-2.30 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.59-2.62 (t, *J*=5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.40 (s, 1H, CH), 6.67-6.74 (d, 2H, H-Ar), 6.87 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 20.3, 26.9, 30.5, 36.8, 56.1, 58.5, 60.6, 61.1, 108.1,

114.1, 120.4, 123.4, 130.6, 141.8, 151.5, 152.5, 159.1, 164.9, 196.2 (C=O) ppm.

IR (KBr): 3300 (NH<sub>2</sub>), 3150 (NH<sub>2</sub>), 2934, 2195 (CN), 1680 (C=O), 1649, 1610, 1480, 1368, 1000 cm<sup>-1</sup>.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲،۶-دی کلروفنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰s)

دمای ذوب: ۲۴۰-۲۴۲      زمان واکنش: ۱۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۸٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1.83-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.16-2.35 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.52-2.58 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.22 (s, 1H, CH), 7.13 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.21-7.27 (t, *J*= 7.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.33-7.36 (d, *J*= 7.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.44-7.47 (d, *J*= 7.8 Hz, 1H, H-Ar) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 20.3, 26.9, 32.7, 36.7, 53.9, 111.4, 119.4, 128.9, 129.3, 130.7, 134.7, 136.2, 136.8, 159.6, 166.0, 196.2 (C=O) ppm.

IR (KBr): 3350 (NH<sub>2</sub>), 3150 (NH<sub>2</sub>), 2900, 2250 (CN), 1675 (C=O), 1640, 1590, 1440, 1362, 1000, 780 (C-Cl) cm<sup>-1</sup>.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۳-متوکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰u)

دمای ذوب: ۲۰۰-۲۰۲      زمان واکنش: ۲۵ min      بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1.87-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27-2.33 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.59-2.65 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 1H, CH), 6.690-6.696 (d, *J*=1.8 Hz, 1H, H-Ar), 6.72-6.79 (m, 2H, H-Ar), 7.01 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.19-7.24 (t, *J*=7.8 Hz, 1H, H-Ar) ppm.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۳-هیدروکسی فنیل)-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰v)

دمای ذوب: ۲۴۸-۲۵۰      زمان واکنش: ۳۵ min      بهره‌ی واکنش: ۸۵٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.99-2.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.29-2.45 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56-2.63 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.36 (s, 1H, CH), 4.53 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 5.61 (s, 1H, OH), 6.73-6.74 (d, 1H, H-Ar), 6.77-6.80 (dd, *J*=8.4 Hz, 1H, H-Ar), 6.85-6.88 (dd, *J*=8.1 Hz,

1H, H-Ar) ppm.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-اتیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰x)

دمای ذوب: ۱۷۹-۱۸۱      زمان واکنش: ۲۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۲٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0.73 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.88-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.34-2.35 (t, *J*= 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.18 (t, 1H, CH), 6.91 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

IR (KBr): 3400 (NH<sub>2</sub>), 3200 (NH<sub>2</sub>), 2928, 2192 (CN), 1676 (C=O), 1648, 1459, 1382, 1273, 1004 cm<sup>-1</sup>.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲-متوکسی فنیل)-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰y)

دمای ذوب: ۱۹۰-۱۹۴      زمان واکنش: ۱۵ min      بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04-2.29 (dd, *J*=16.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48-2.51 (dd, *J*=9.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 1H, CH), 6.88 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.94-7.01 (m, 3H, H-Ar), 7.14-7.19 (t, *J*= 7.2 Hz, 1H, H-Ar) ppm.

IR (KBr): 3400 (NH<sub>2</sub>), 3216 (NH<sub>2</sub>), 2960, 2176 (CN), 1683 (C=O), 1651, 1600, 1491, 1459, 1366, 1244, 1020 cm<sup>-1</sup>.

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۴-برموفنیل)-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴H-۸،۷،۶،۵-تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰aa)

دمای ذوب: ۱۹۵-۱۹۷      زمان واکنش: ۵ min      بهره‌ی واکنش: ۹۶٪

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.08-2.13 (dd, *J*=16.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.23-2.29 (dd, *J*=16.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.19 (s, 1H, CH), 7.09 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.10-7.15 (d, 2H, H-Ar), 7.47-7.51 (d, 2H, H-Ar) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 27.3, 28.7, 32.2, 35.6, 50.4, 58.1, 79.6, 112.7, 120.03, 120.09, 130.0, 131.6, 144.6, 158.9, 163.1, 196.1 (C=O) ppm.

IR (KBr): 3400 (NH<sub>2</sub>), 3200 (NH<sub>2</sub>), 2860, 2229 (CN), 1685 (C=O), 1660, 1595, 1484,

1439, 1375, 1240, 1015, 590 (C-Br)  $\text{cm}^{-1}$ .

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(۲-نیتروفنیل)-۷,۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴H-۸,۷,۶,۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰ab)

دمای ذوب: ۲۳۰-۲۳۲      زمان واکنش: ۴ min      بهره‌ی واکنش: ۹۹٪

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 0.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.99-2.24 (dd,  $J=16.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.49-2.51 (dd,  $J=7.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.35-7.46 (m, 2H, H-Ar), 7.64-7.69 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, H-Ar), 7.81-7.84 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H, H-Ar) ppm.

IR (KBr): 3400 (NH<sub>2</sub>), 3215 (NH<sub>2</sub>), 2912, 2208 (CN), 1686 (C=O), 1657, 1596, 1523 (N=O), 1470, 1356 (N=O), 1251, 1040  $\text{cm}^{-1}$ .

• ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(تایوفن-۲-ایل)-۷,۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴H-۸,۷,۶,۵-

تتراهیدروبنزو[b]پیران (۱۰ac)

دمای ذوب: ۲۲۲-۲۲۴      زمان واکنش: ۱۰ min      بهره‌ی واکنش: ۹۷٪

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 0.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.13-2.34 (dd,  $J=16.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40-2.46 (dd,  $J=17.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 1H, CH), 6.87-6.93 (m, 2H), 7.13 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.32-7.34 (d,  $J=4.5$  Hz, 1H) ppm.

IR (KBr): 3392 (NH<sub>2</sub>), 3200 (NH<sub>2</sub>), 2960, 2192 (CN), 1676 (C=O), 1654, 1600, 1376, 1353, 1033  $\text{cm}^{-1}$ .



ضمیمه

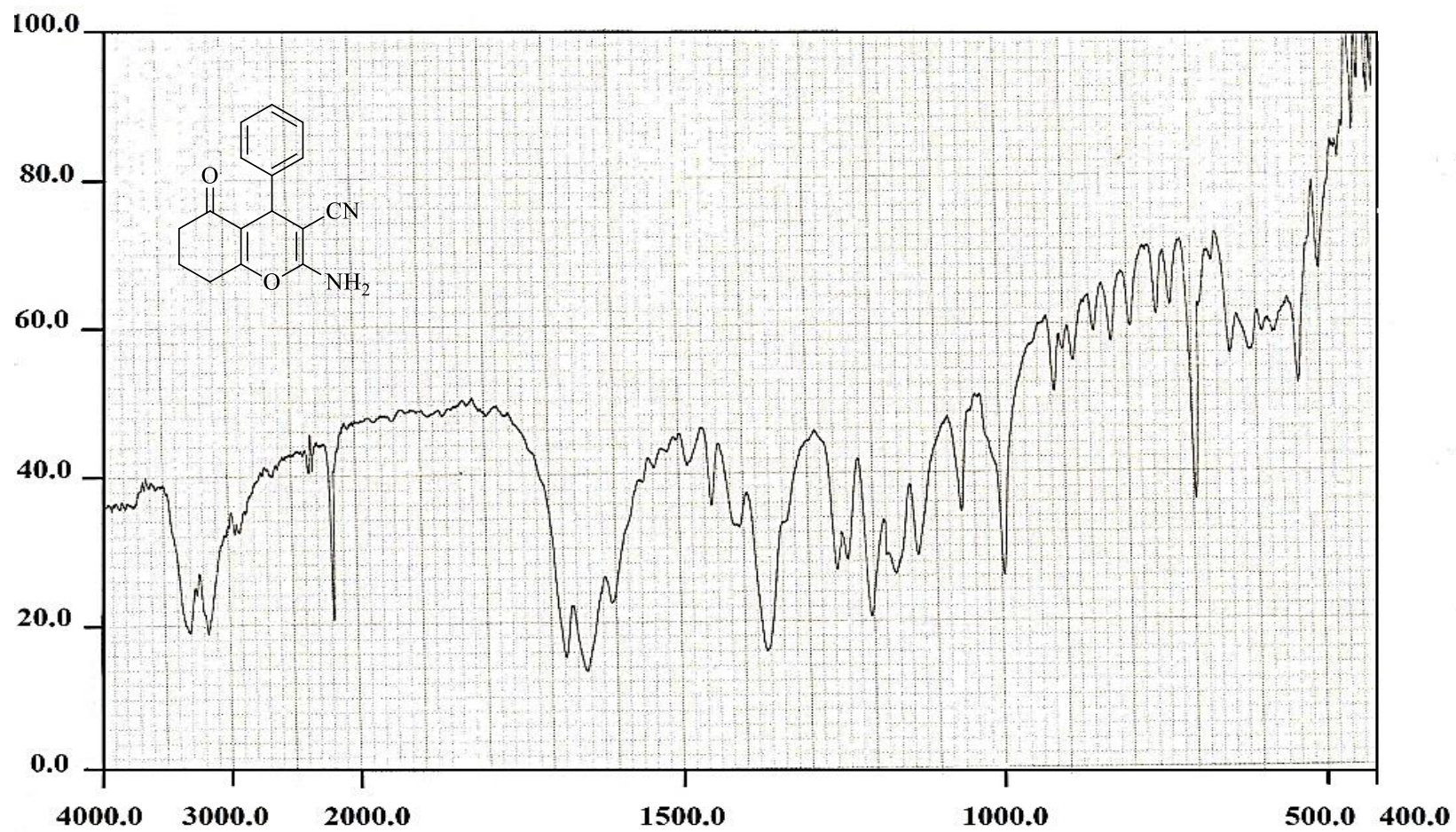
$^1\text{H-NMR}$  طیف‌های

$^{13}\text{C-NMR}$

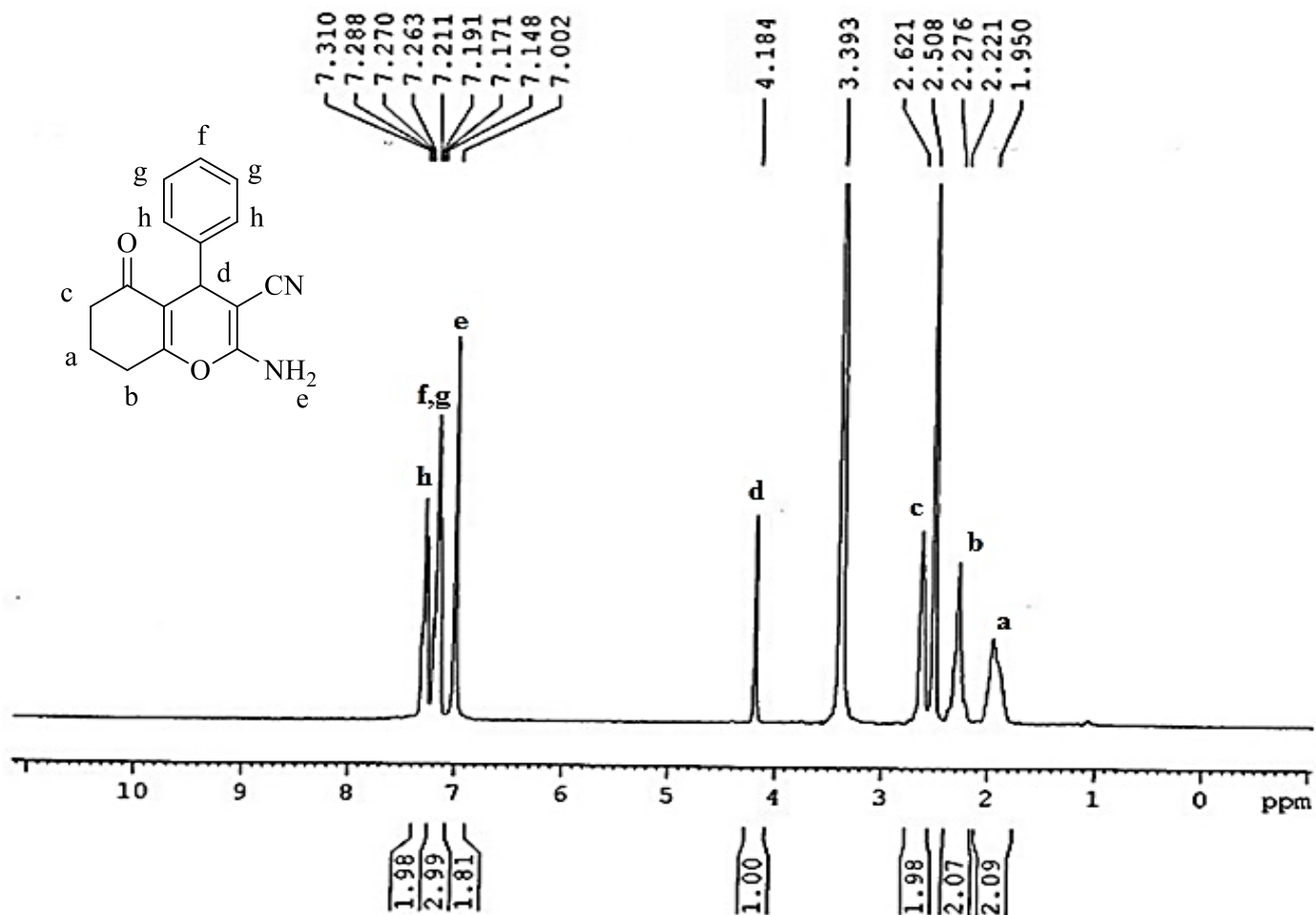
IR







طیف ۱-۴: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰a)



F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160113  
 Time\_ 14.55  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 10  
 DS 1  
 SWH 7812.500 Hz  
 FIDRES 0.238419 Hz  
 AQ 2.0972021 sec  
 RG 20.2  
 DW 64.000 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 380.0 K  
 D1 2.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NOC1 1H  
 P1 7.80 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 SFO1 300.1323986 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 2.00

طیف ۴-۲: طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰a) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters  
NAME Shahroud U  
EXPNO 119  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20160628  
Time 19.15  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 80  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 158.22  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 296.5 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

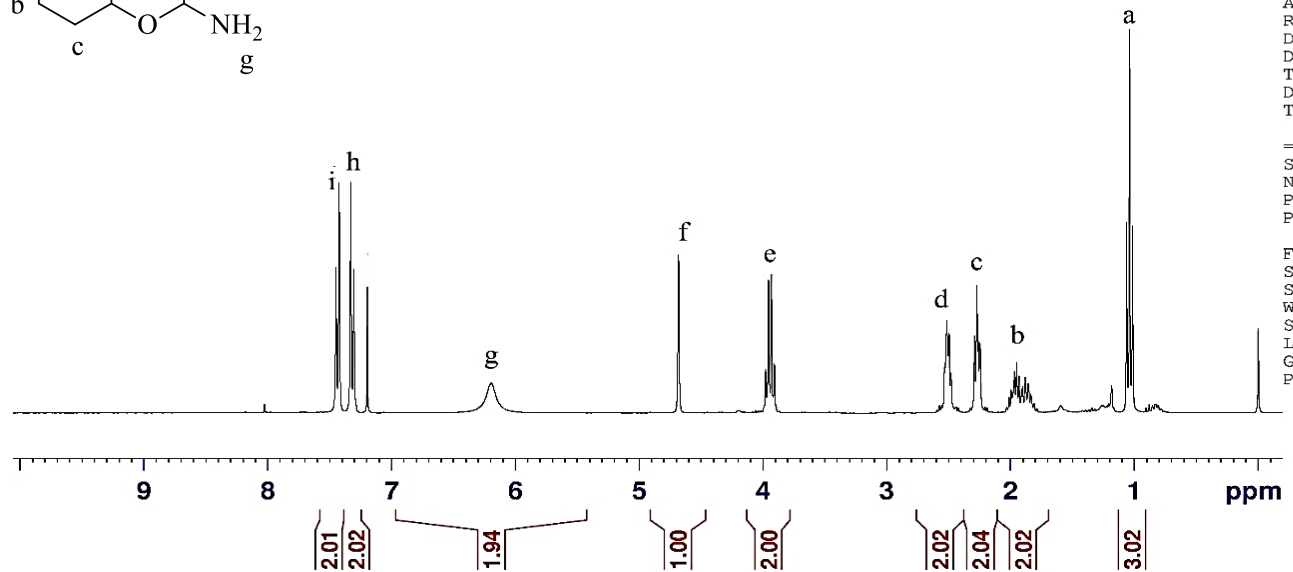
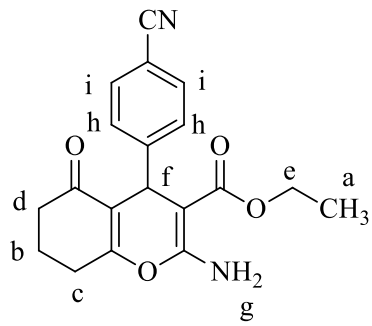
===== CHANNEL f1 =====  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8465761 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

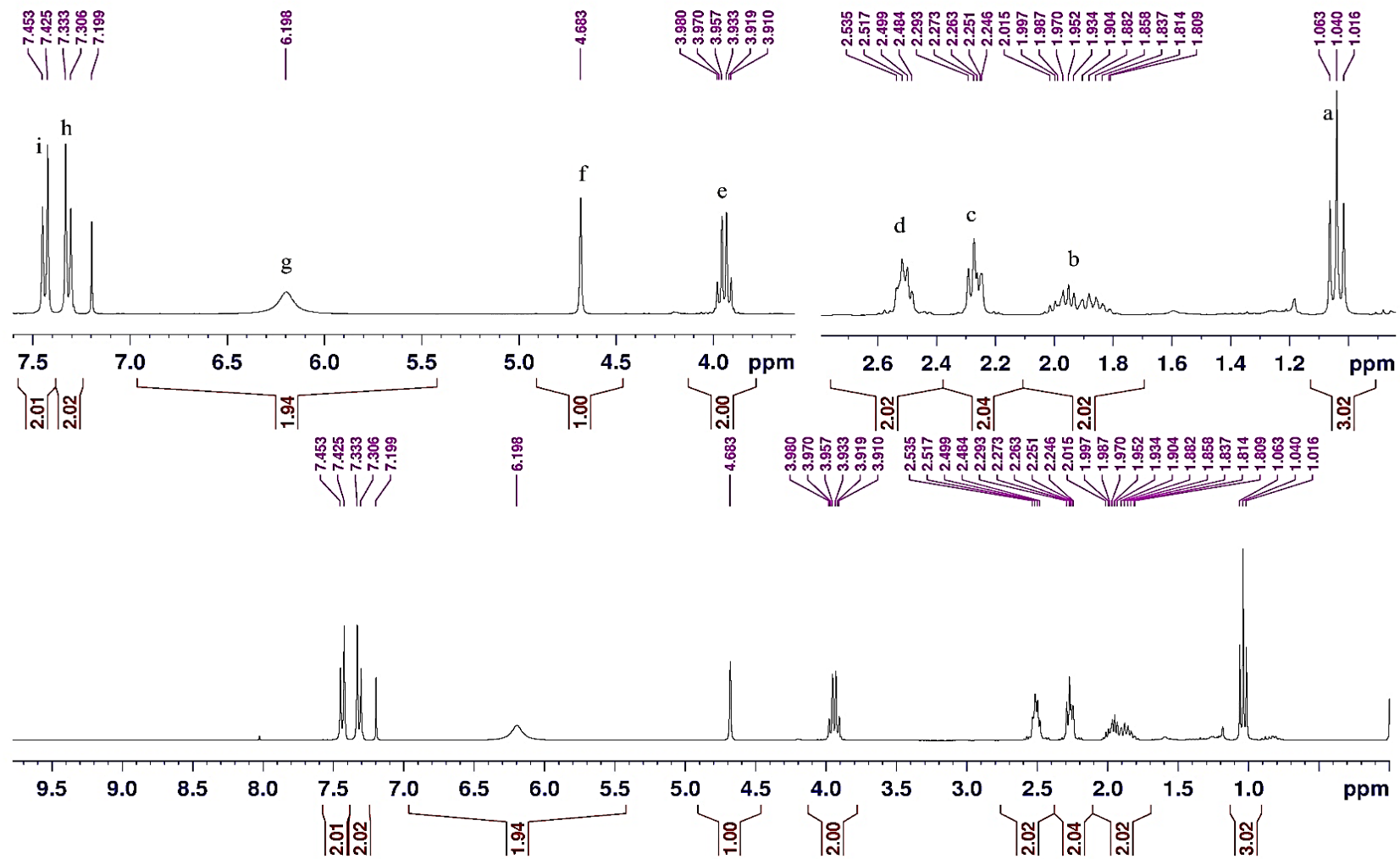
7.453  
7.425  
7.333  
7.306  
7.199

6.198

4.683  
3.980  
3.970  
3.957  
3.933  
3.919  
3.910  
2.535  
2.517  
2.499  
2.484  
2.293  
2.273  
2.263  
2.251  
2.246  
2.015  
1.997  
1.987  
1.970  
1.952  
1.934  
1.904  
1.882  
1.868  
1.837  
1.814  
1.809  
1.063  
1.040



طیف ۴-۳: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰) در حلال CDCl<sub>3</sub>



طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰ز) در حلال  $\text{CDCl}_3$



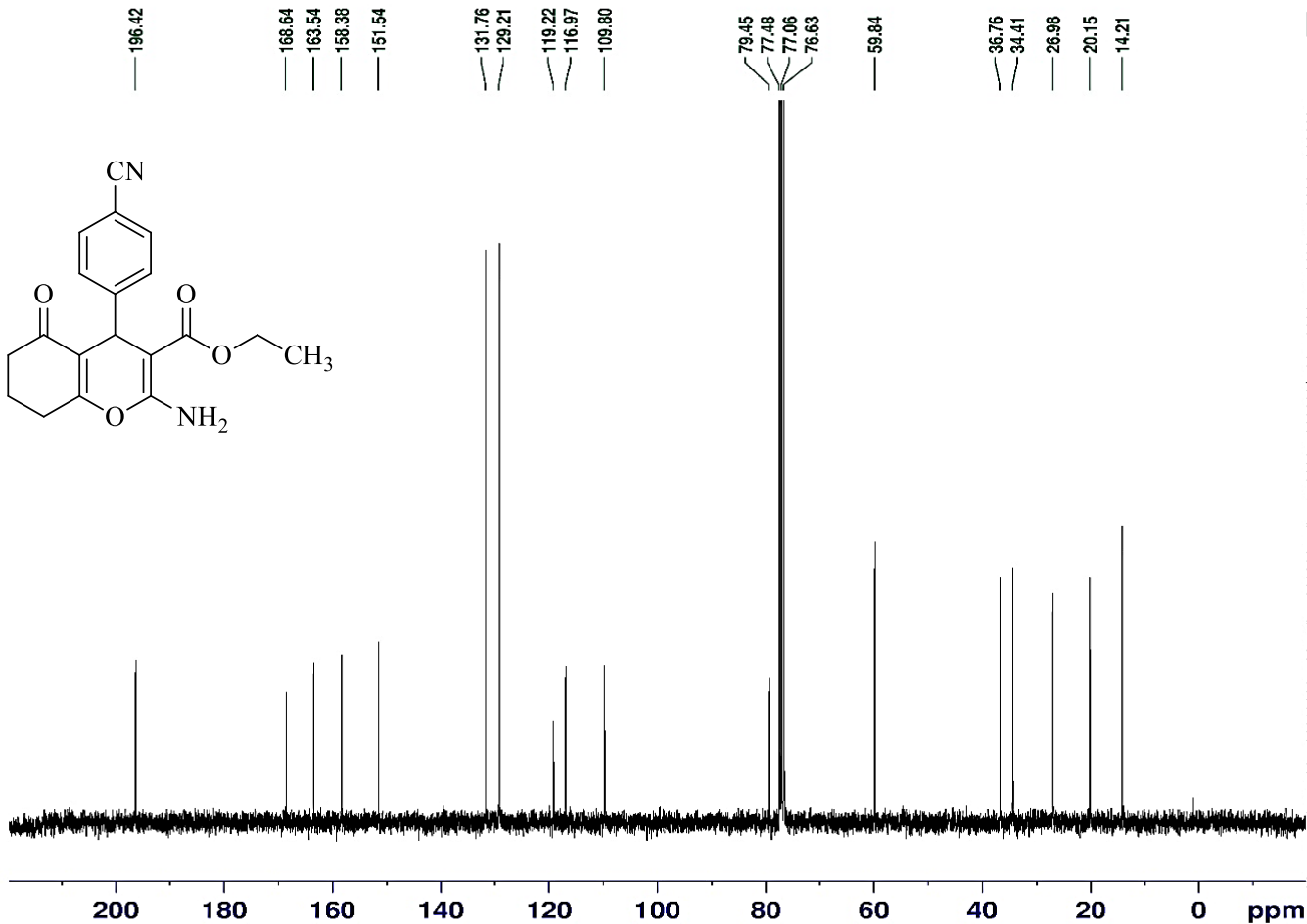
Current Data Parameters  
NAME Shahroud U  
EXPNO 120  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20160628  
Time 19.46  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 386  
DS 4  
SWH 18115.941 Hz  
FIDRES 0.276427 Hz  
AQ 1.8087935 sec  
RG 202  
DW 27.600 usec  
DE 6.50 usec  
TE 297.6 K  
D1 2.00000000 sec  
D11 0.03000000 sec  
TD0 1

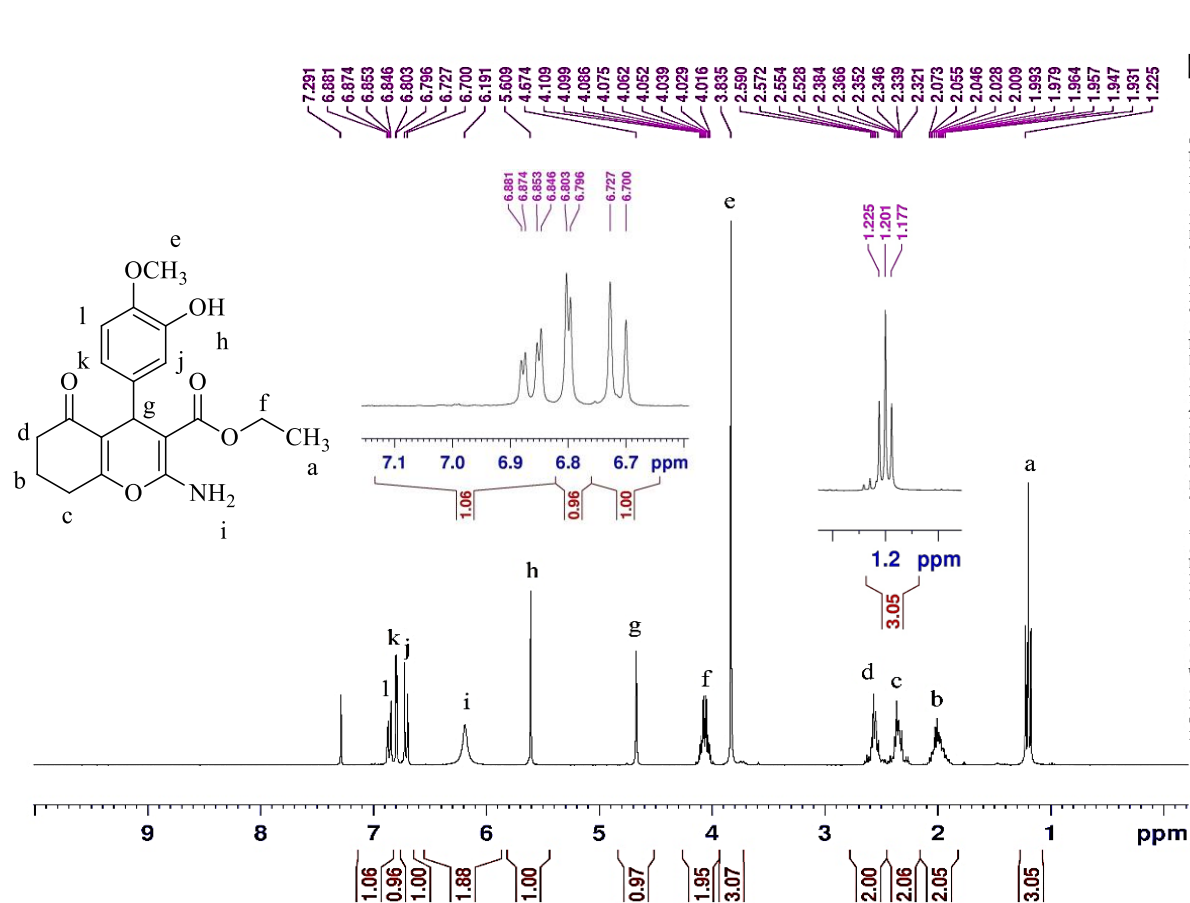
===== CHANNEL f1 =====  
SFO1 75.6554892 MHz  
NUC1 13C  
P1 10.00 usec  
PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====  
SFO2 300.8477518 MHz  
NUC2 1H  
CPDPRG[2] waltz16  
PCPD2 90.00 usec  
PLW2 6.40000010 W  
PLW12 0.17778000 W  
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 75.6479250 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 1.00 Hz  
GB 0  
PC 1.40



طیف ۴-۴: طیف <sup>13</sup>CNMR ترکیب شماره‌ی (۱۰ز) در حلال CDCl<sub>3</sub>



Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 155  
 PROCNO 1

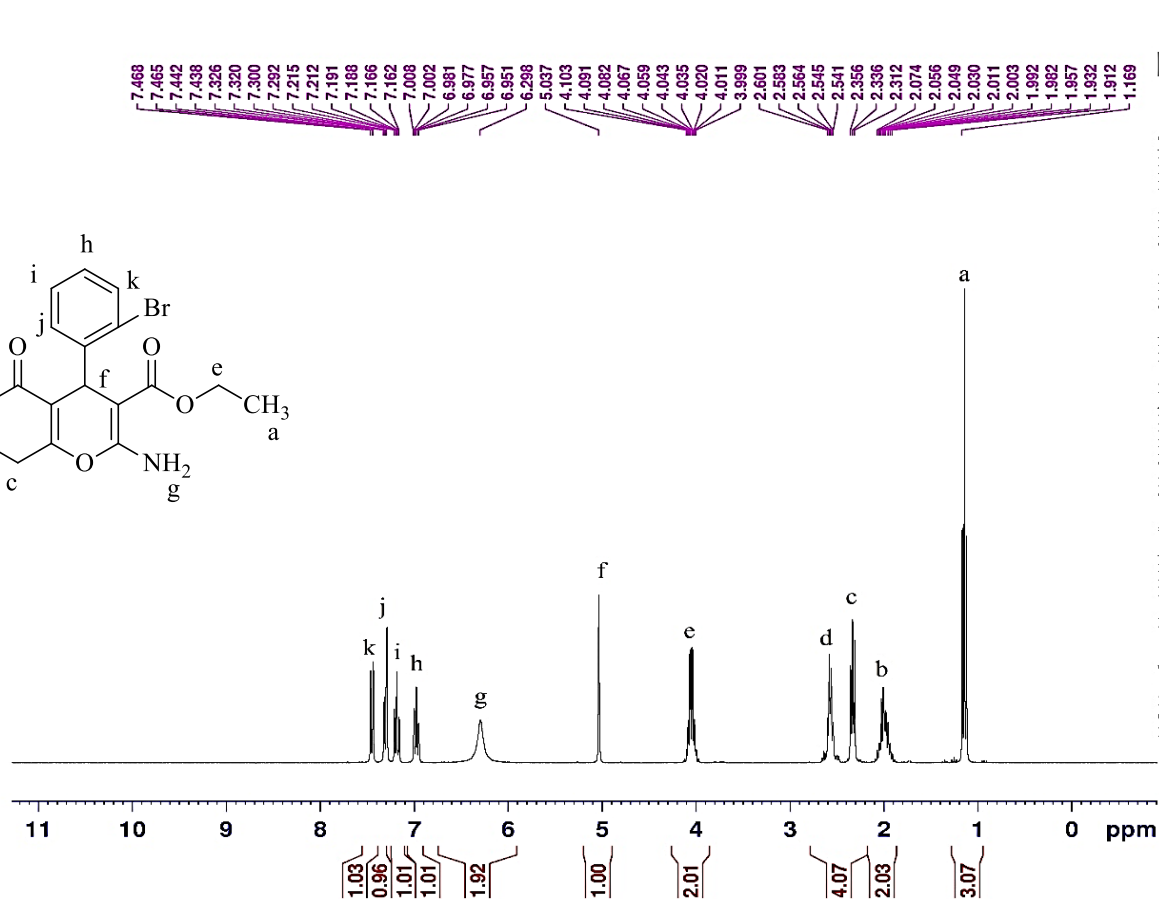
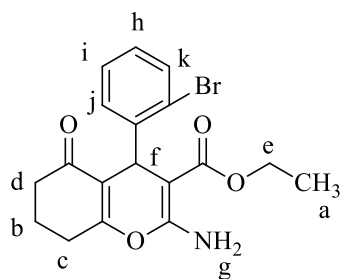
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160717  
 Time\_ 23.07  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl<sub>3</sub>  
 NS 64  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 202  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 305.1 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
 SF01 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۵: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰k) در حلال CDCl<sub>3</sub>





Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 154  
 PROCNO 1

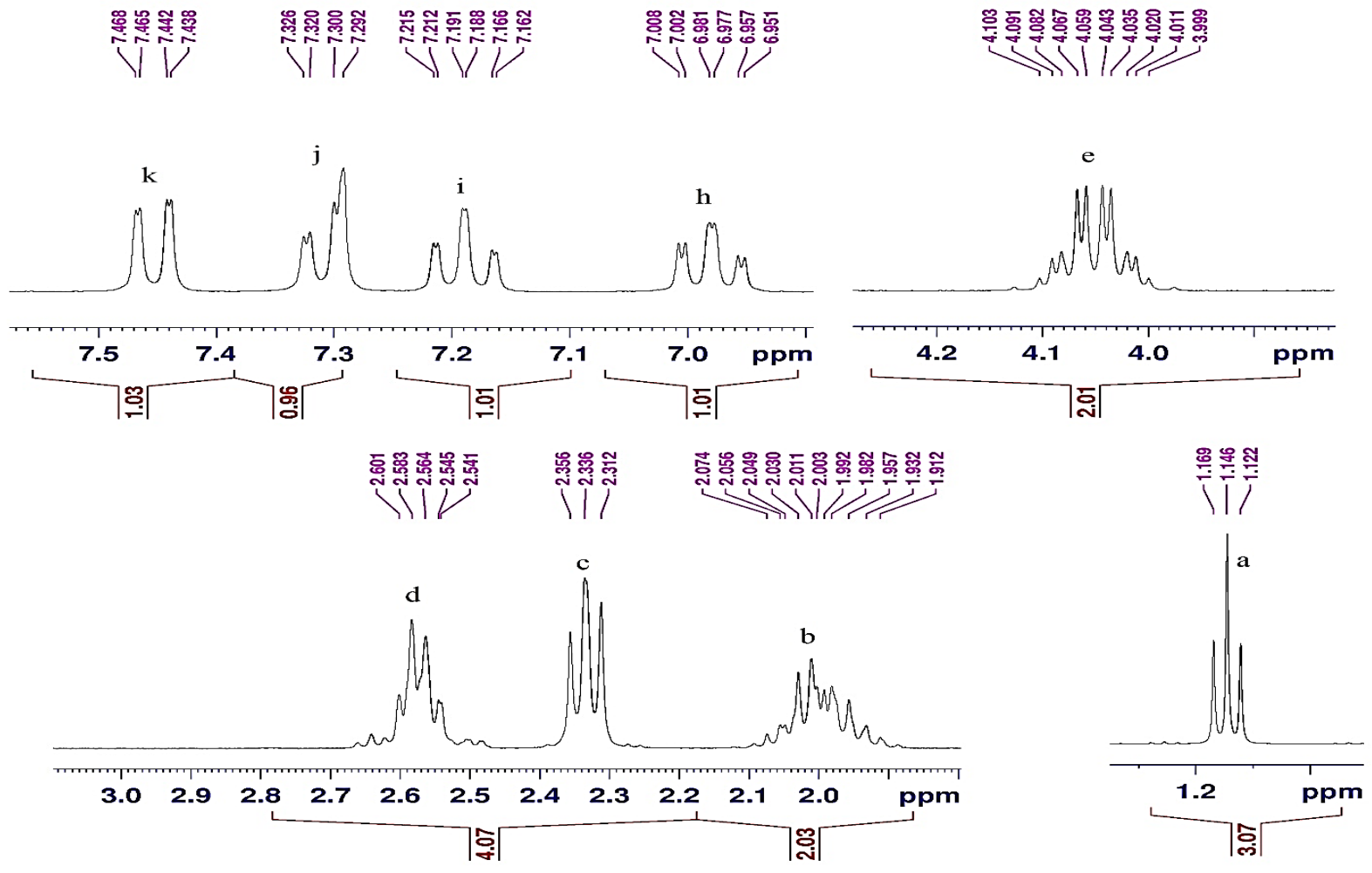
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160717  
 Time\_ 22.55  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 64  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 202  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 304.9 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

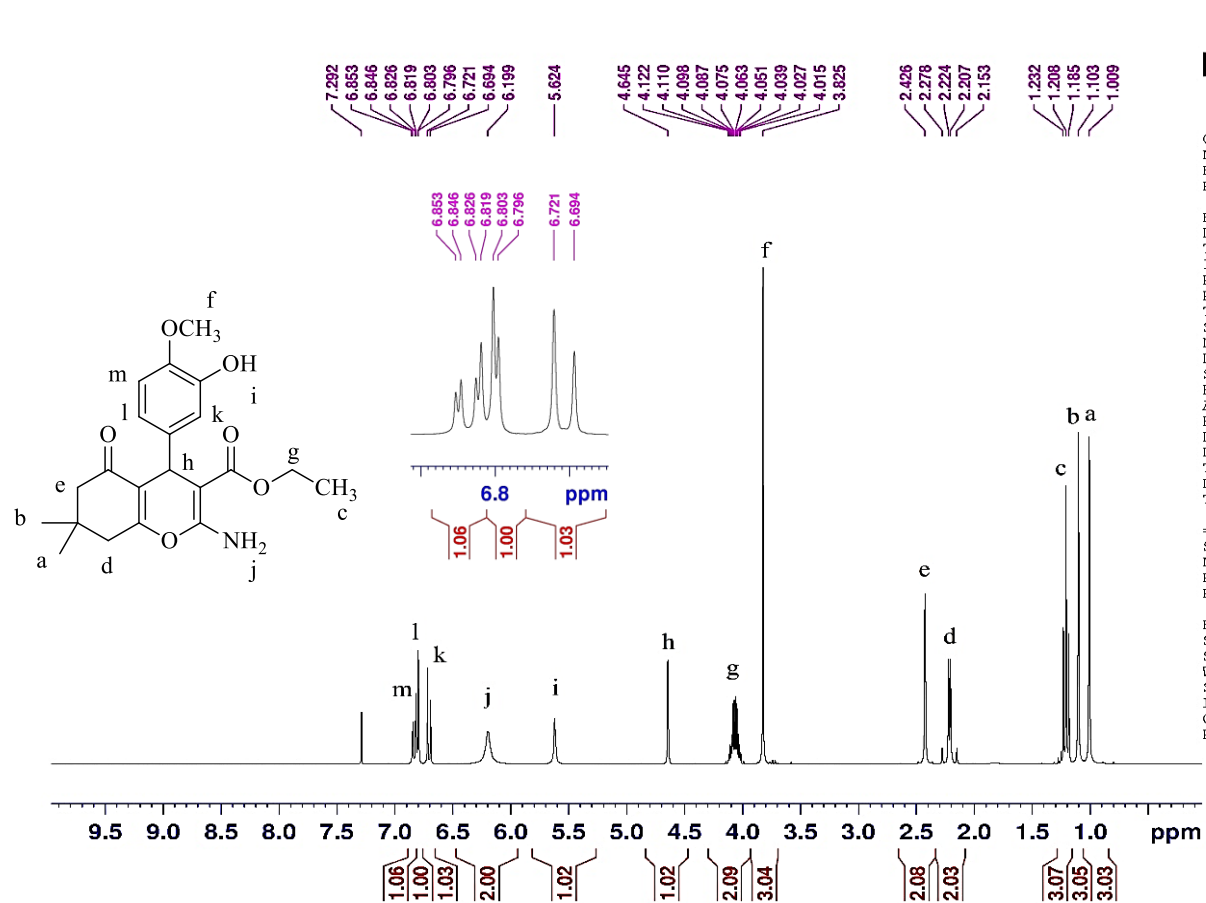
F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۶: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰۱) در حلال CDCl<sub>3</sub>





طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰۱) در حلال CDCl<sub>3</sub>



Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U d U  
 EXPNO 2071  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160717  
 Time\_ 0.28  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 8  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 89.13  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 305.1 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۷: طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰m) در حلال  $\text{CDCl}_3$

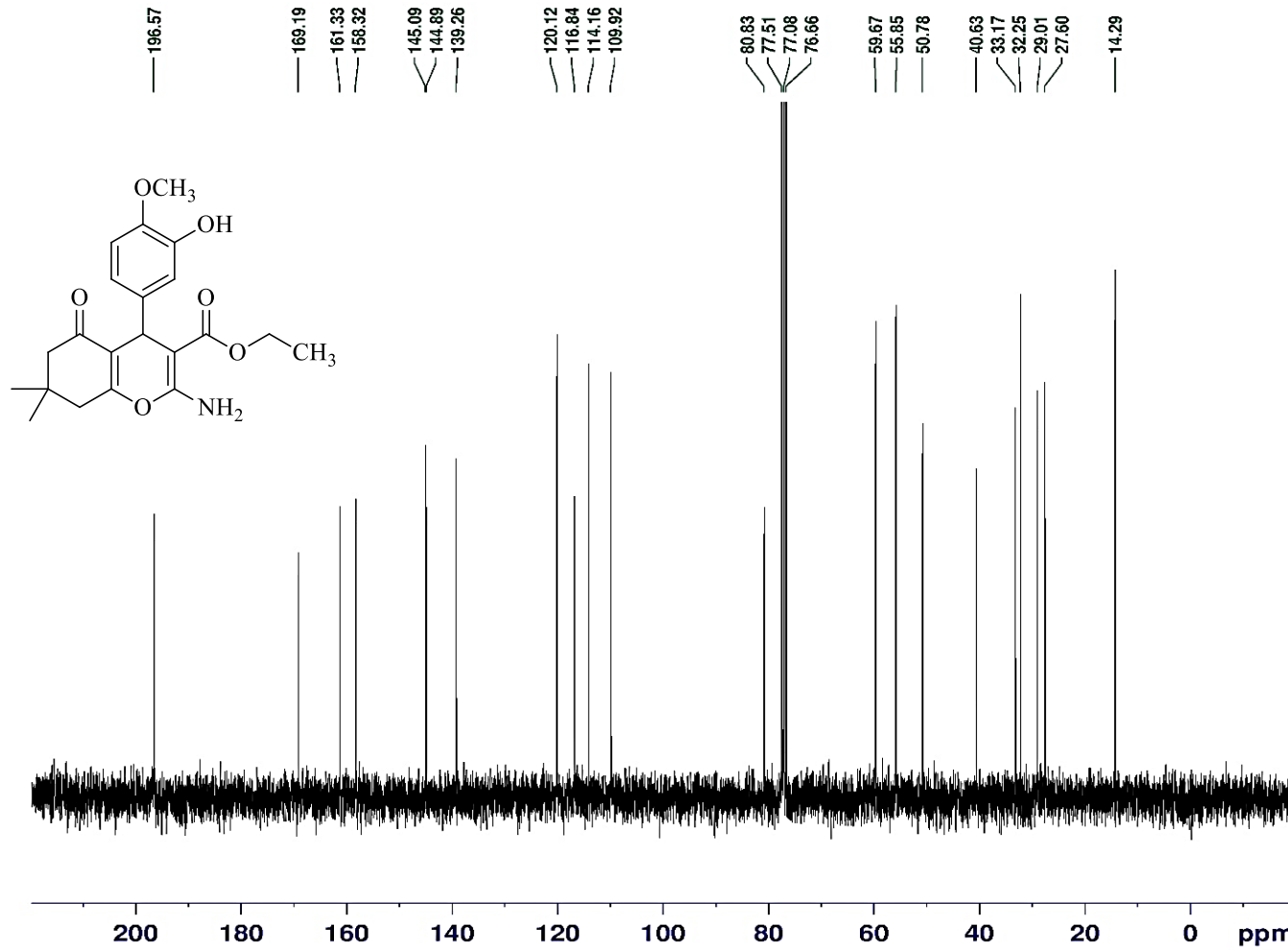


Current Data Parameters  
NAME Shahroud U d U  
EXPNO 2072  
PROCNO 1

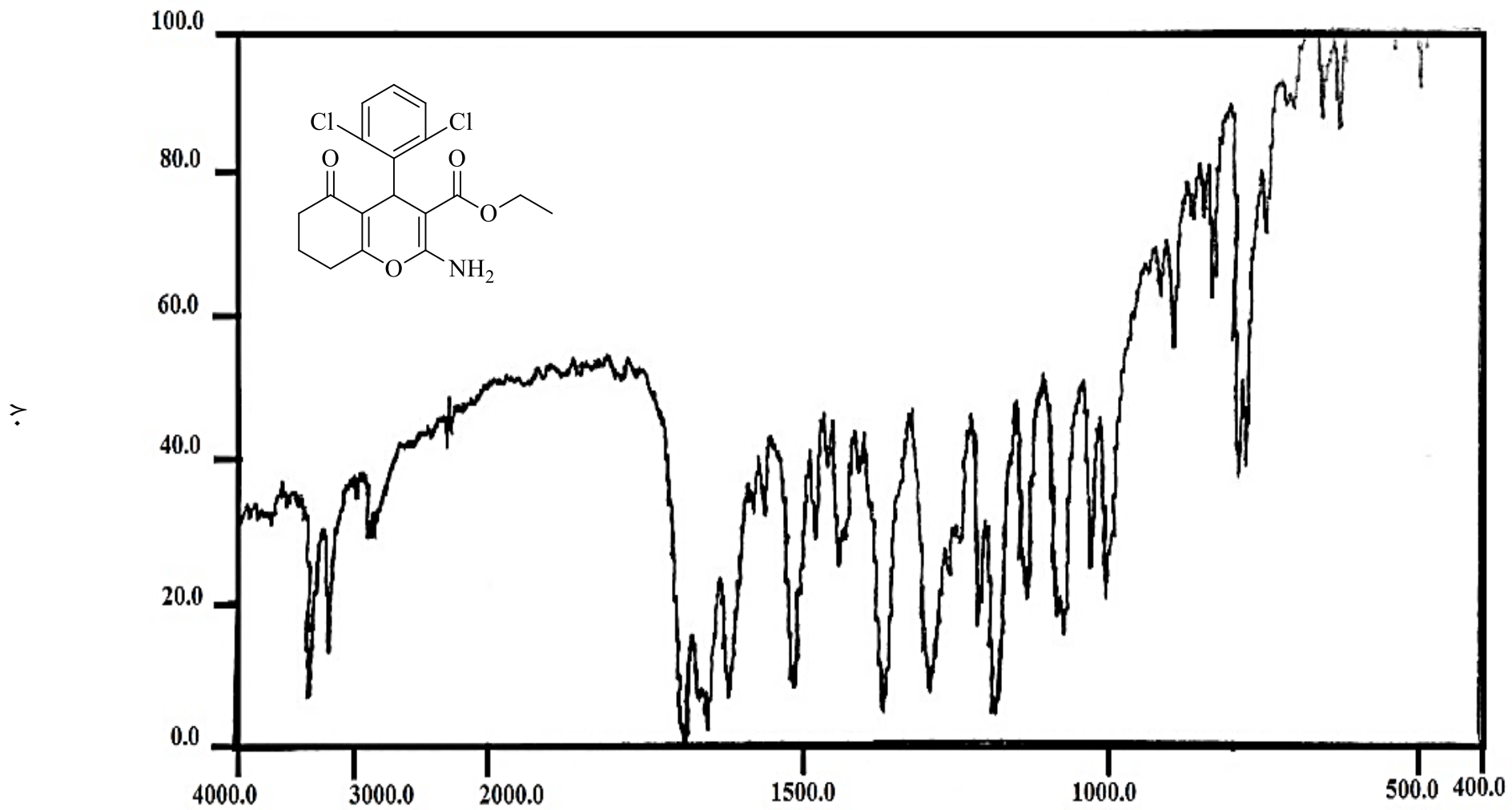
F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20160717  
Time 0.33  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 56  
DS 4  
SWH 18115.941 Hz  
FIDRES 0.276427 Hz  
AQ 1.8087935 sec  
RG 202  
DW 27.600 usec  
DE 6.50 usec  
TE 305.7 K  
D1 2.00000000 sec  
D11 0.03000000 sec  
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
SFO1 75.6554892 MHz  
NUC1 13C  
P1 10.00 usec  
PLW1 30.00000000 W  
  
==== CHANNEL f2 =====  
SFO2 300.8477518 MHz  
NUC2 1H  
CPDPRG[2] waltz16  
PCPD2 90.00 usec  
PLW2 6.40000010 W  
PLW12 0.17778000 W  
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 75.6479250 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 1.00 Hz  
GB 0  
PC 1.40

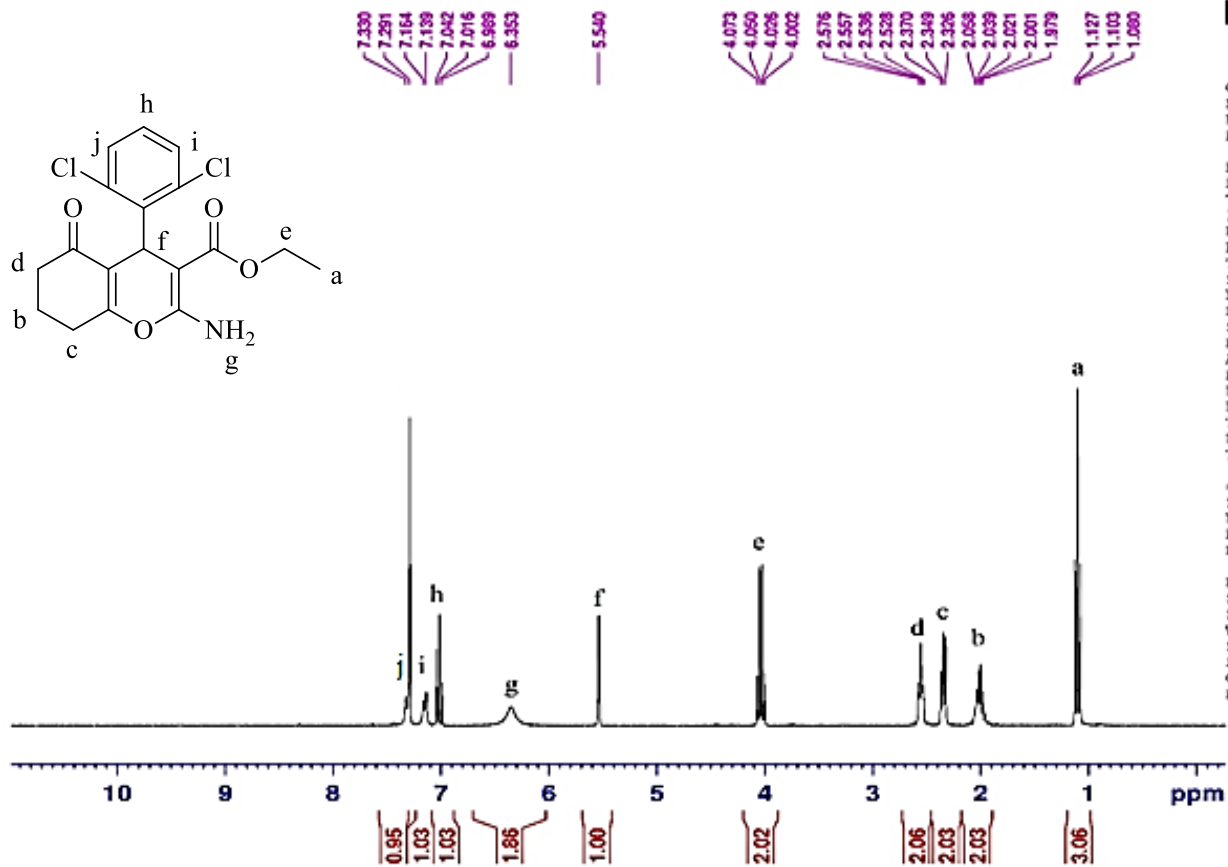


طیف ۴-۸: طیف <sup>13</sup>CNMR ترکیب شماره‌ی (۱۰m) در حلال CDCl<sub>3</sub>



طیف ۴-۹: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰n)

(۷)



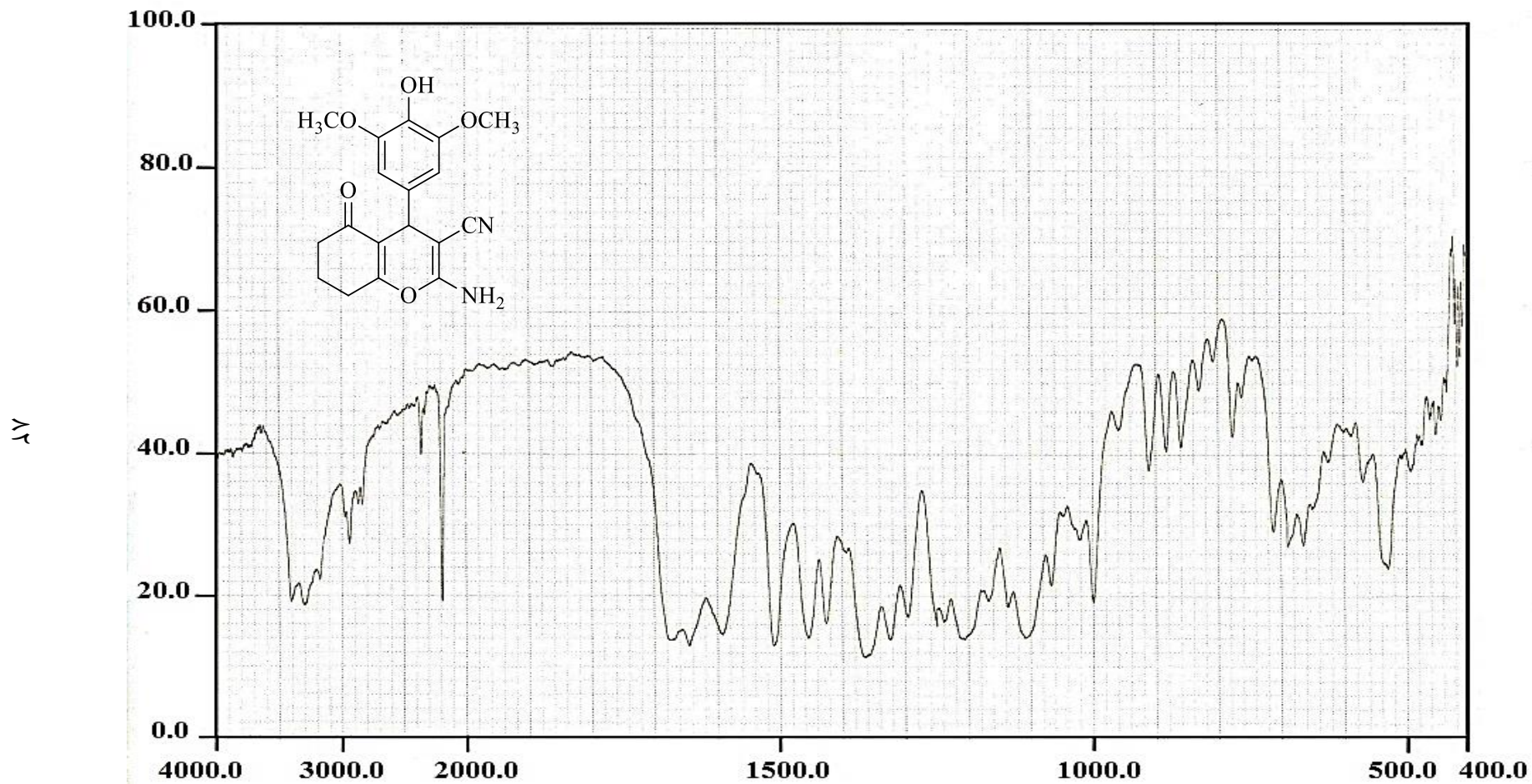
Current Data Parameters  
NAME Shahroud U  
EXPNO 153  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20160717  
Time 22.44  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PARBO BR-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 128  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 202  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 304.9 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

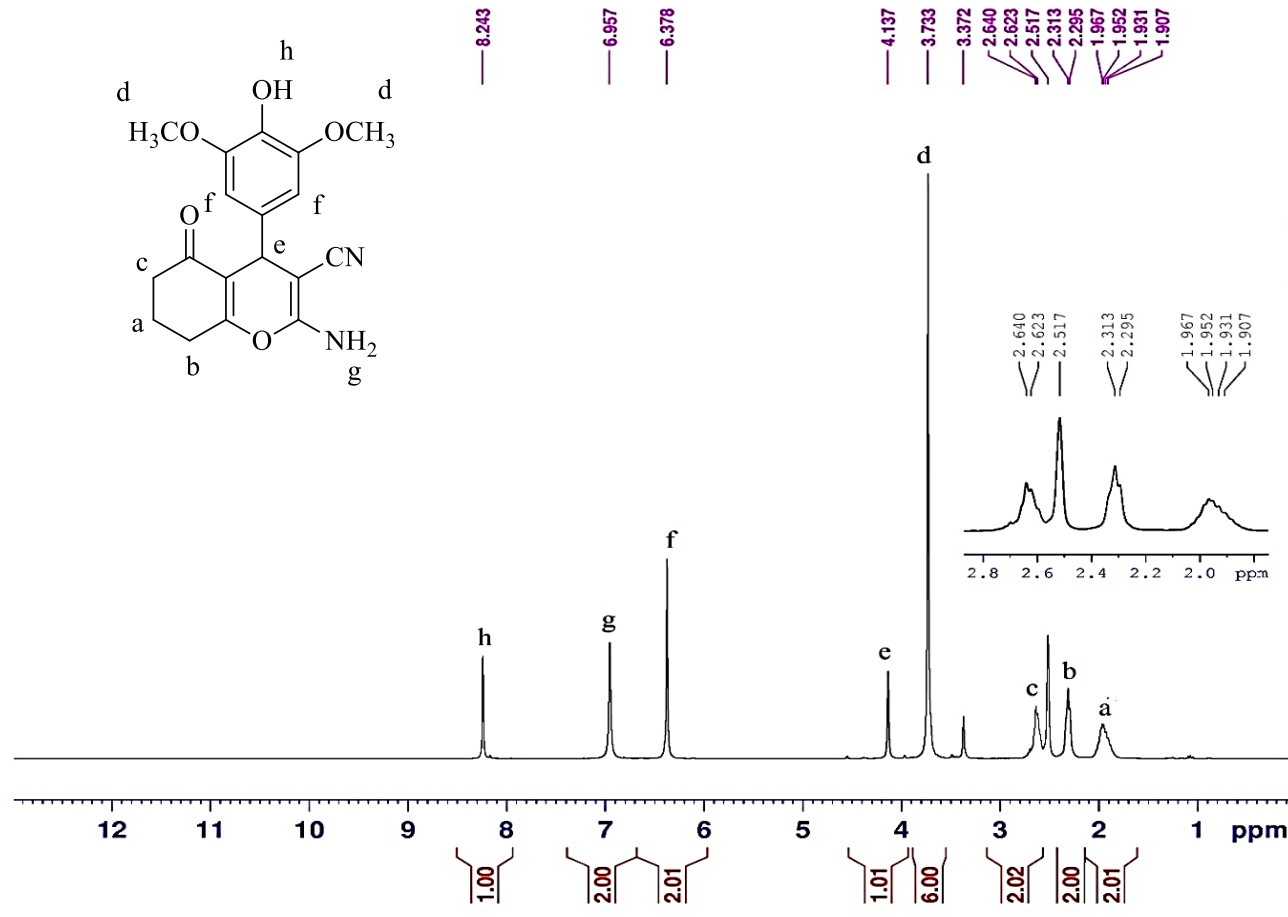
\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8465480 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

طیف ۴-۱۰: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰n) در حلال CDCl<sub>3</sub>



طیف ۴-۱۱: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰۰)



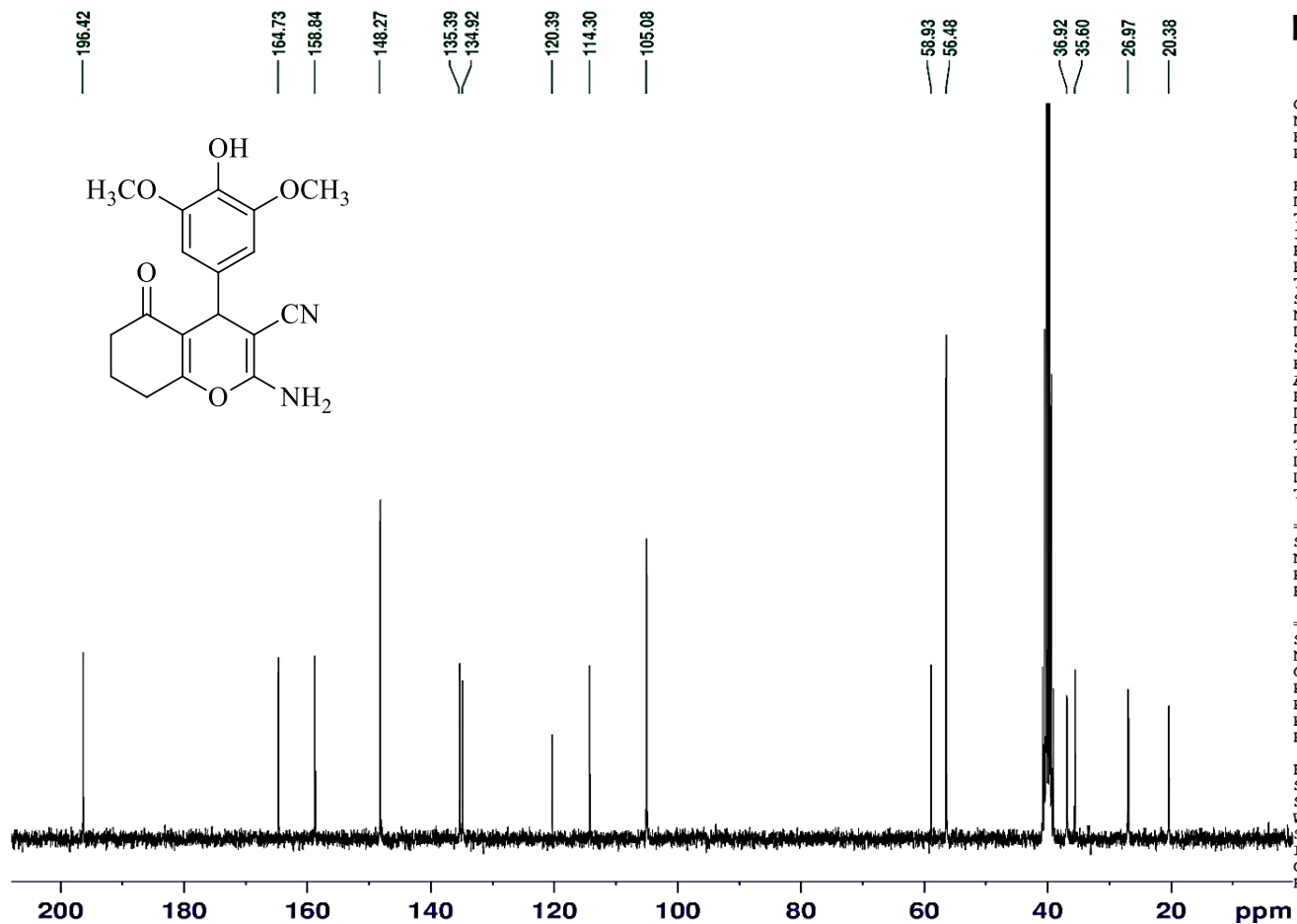
Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 11  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 21.52  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 8  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 99.22  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 294.7 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۱۲: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰۰) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>



Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 12  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 22.13  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm FAPBO BB-  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 320  
 DS 4  
 SWH 18115.941 Hz  
 FIDRES 0.276427 Hz  
 AQ 1.8087935 sec  
 RG 202  
 DW 27.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 295.6 K  
 D1 2.0000000 sec  
 D11 0.0300000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 75.6554892 MHz  
 NUC1 13C  
 P1 10.00 usec  
 PLW1 30.00000000 W

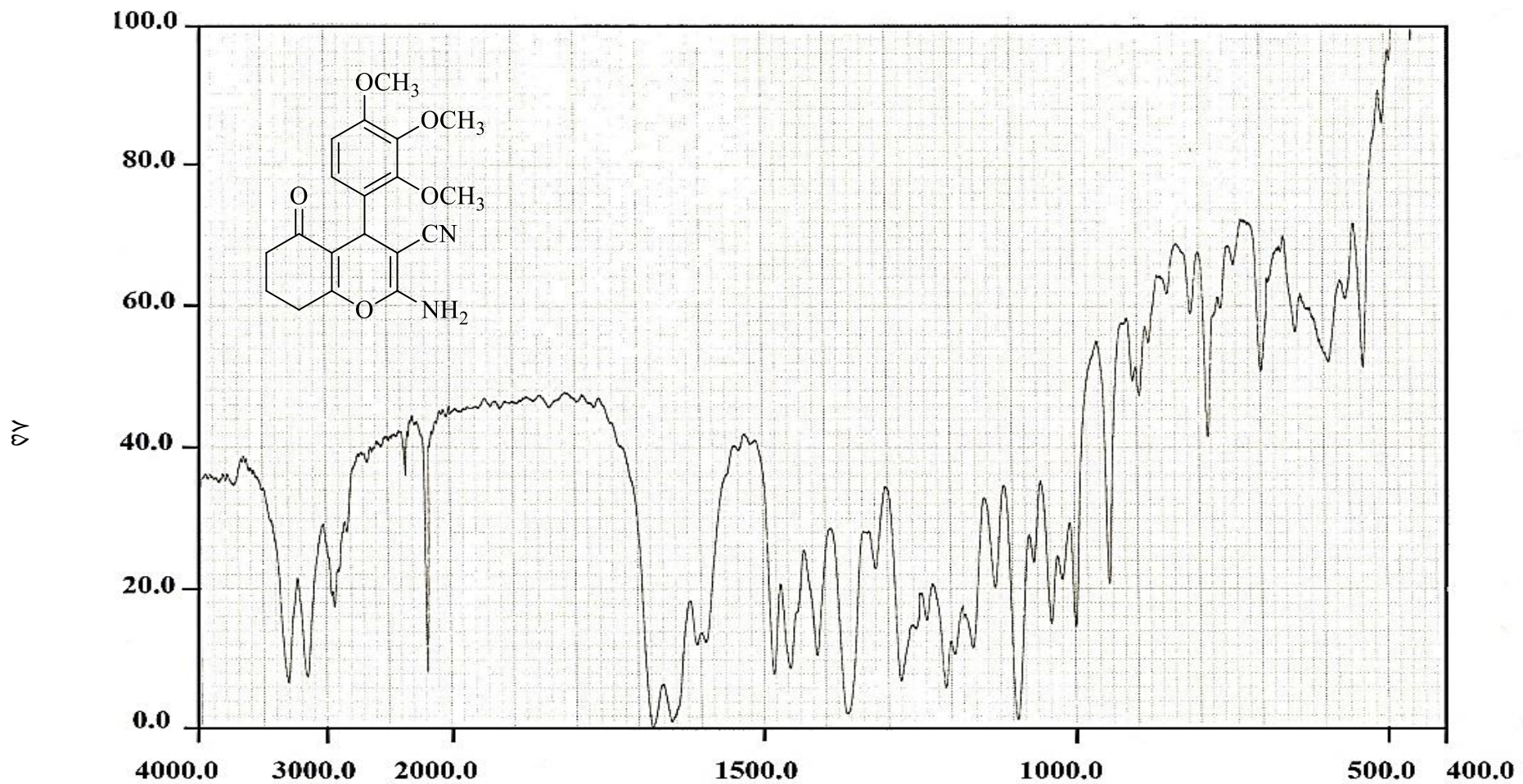
===== CHANNEL f2 =====  
 SFO2 300.8477518 MHz  
 NUC2 1H  
 CPDPRG[2] waltz16  
 PCPD2 90.00 usec  
 PLW2 6.40000010 W  
 PLW12 0.17778000 W  
 PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 75.6479250 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

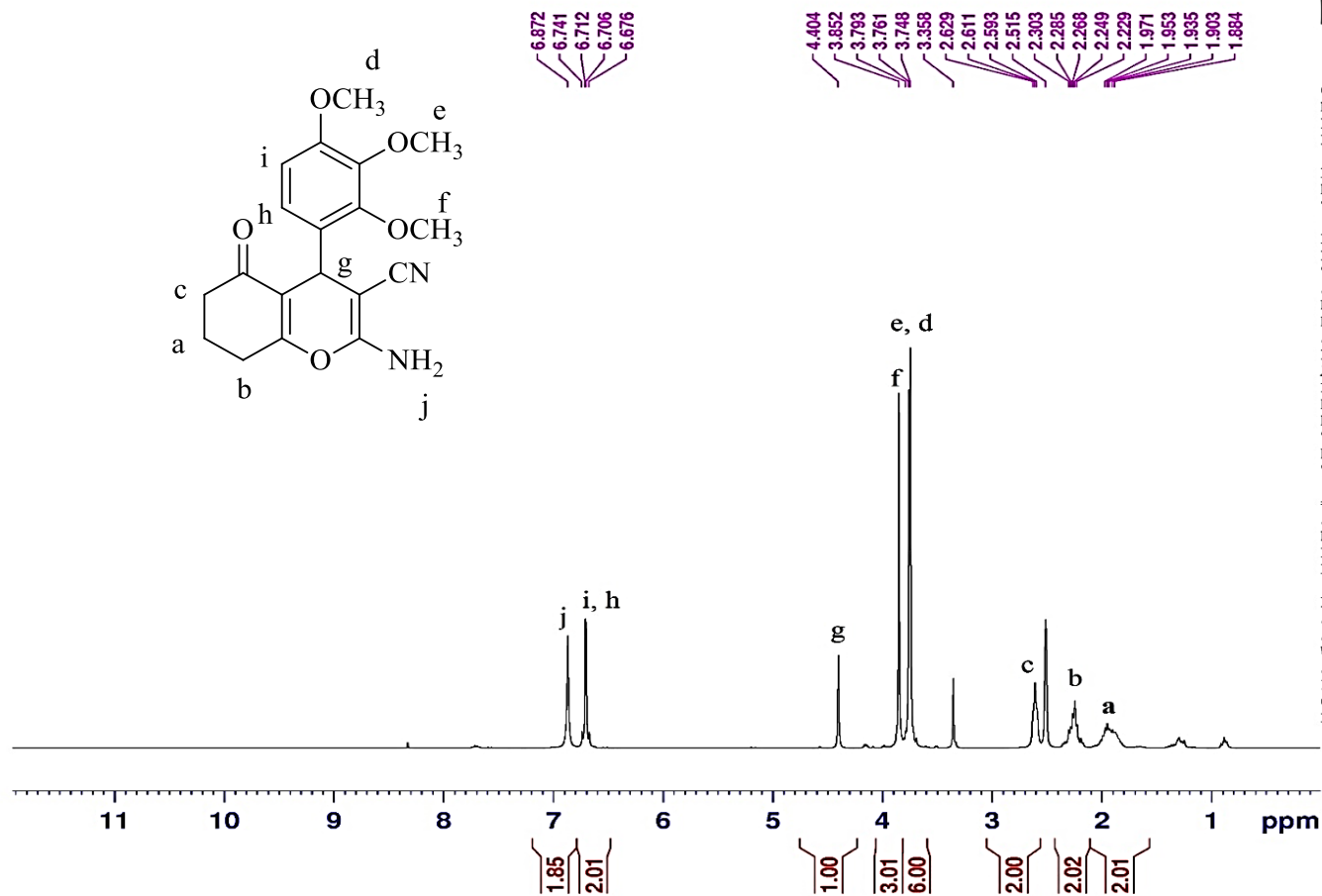
طیف ۴-۱۳: طیف <sup>13</sup>CNMR ترکیب شماره‌ی (۱۰۰) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>

۹۷





طیف ۴-۱۴: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰p)



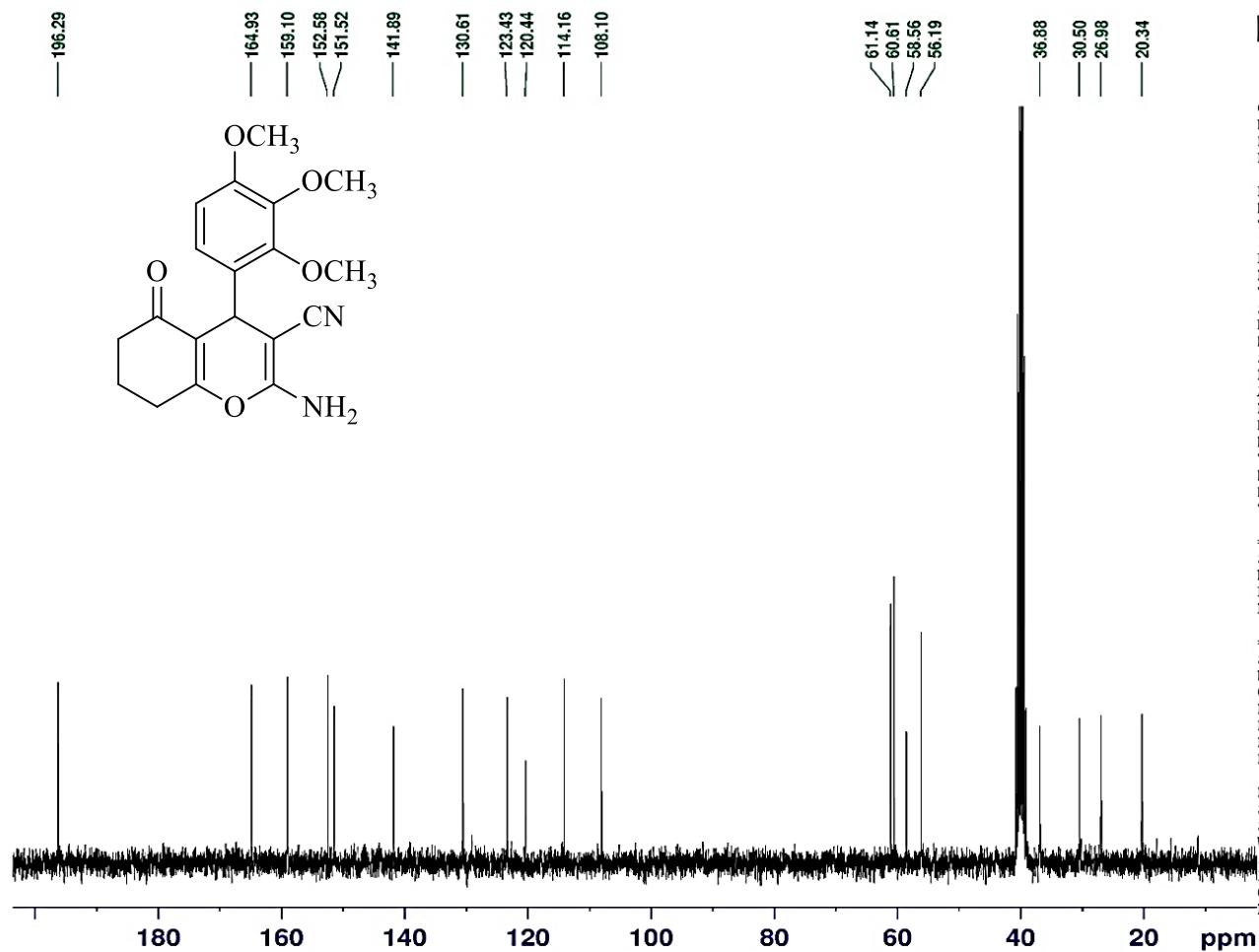
Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 9  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 21.38  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 8  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 99.22  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 294.7 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۱۵: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰p) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>



Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 10  
 PROCNO 1

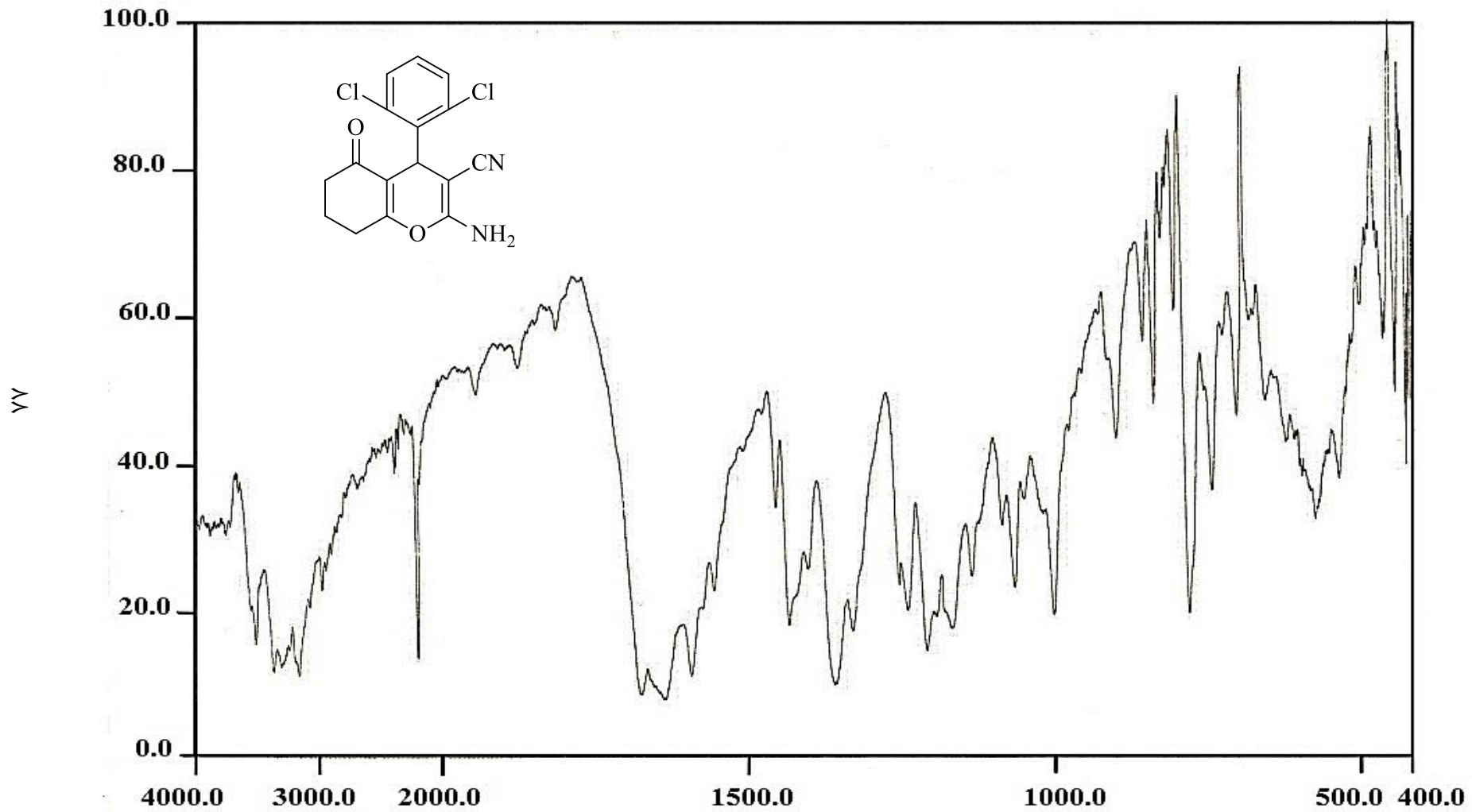
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 21.47  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 128  
 DS 4  
 SWH 18115.941 Hz  
 FIDRES 0.276427 Hz  
 AQ 1.8087935 sec  
 RG 202  
 DW 27.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 295.4 K  
 D1 2.00000000 sec  
 D11 0.03000000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 75.6554892 MHz  
 NUC1 13C  
 P1 10.00 usec  
 PLW1 30.00000000 W

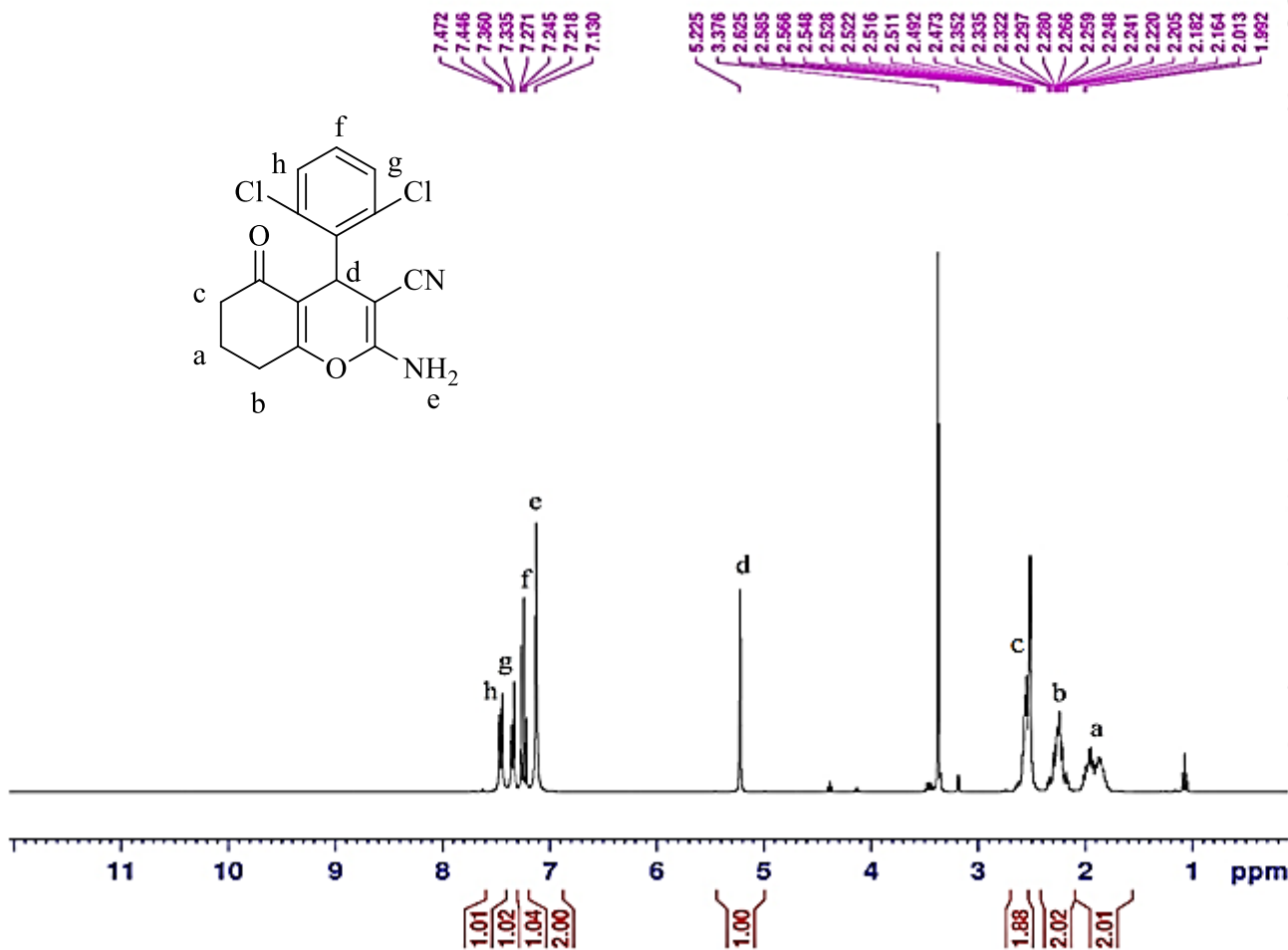
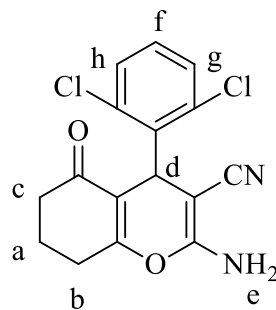
===== CHANNEL f2 =====  
 SFO2 300.8477518 MHz  
 NUC2 1H  
 CPDPRG[2] waltz16  
 FCPD2 90.00 usec  
 PLW2 6.40000010 W  
 PLW12 0.17778000 W  
 PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 75.6479250 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

طیف ۴-۱۶: طیف  $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰p) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$



طیف ۴-۱۷: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰s)



Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 7  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 21.24  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 16  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 113.32  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 294.6 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SF01 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۱۸: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰s) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>

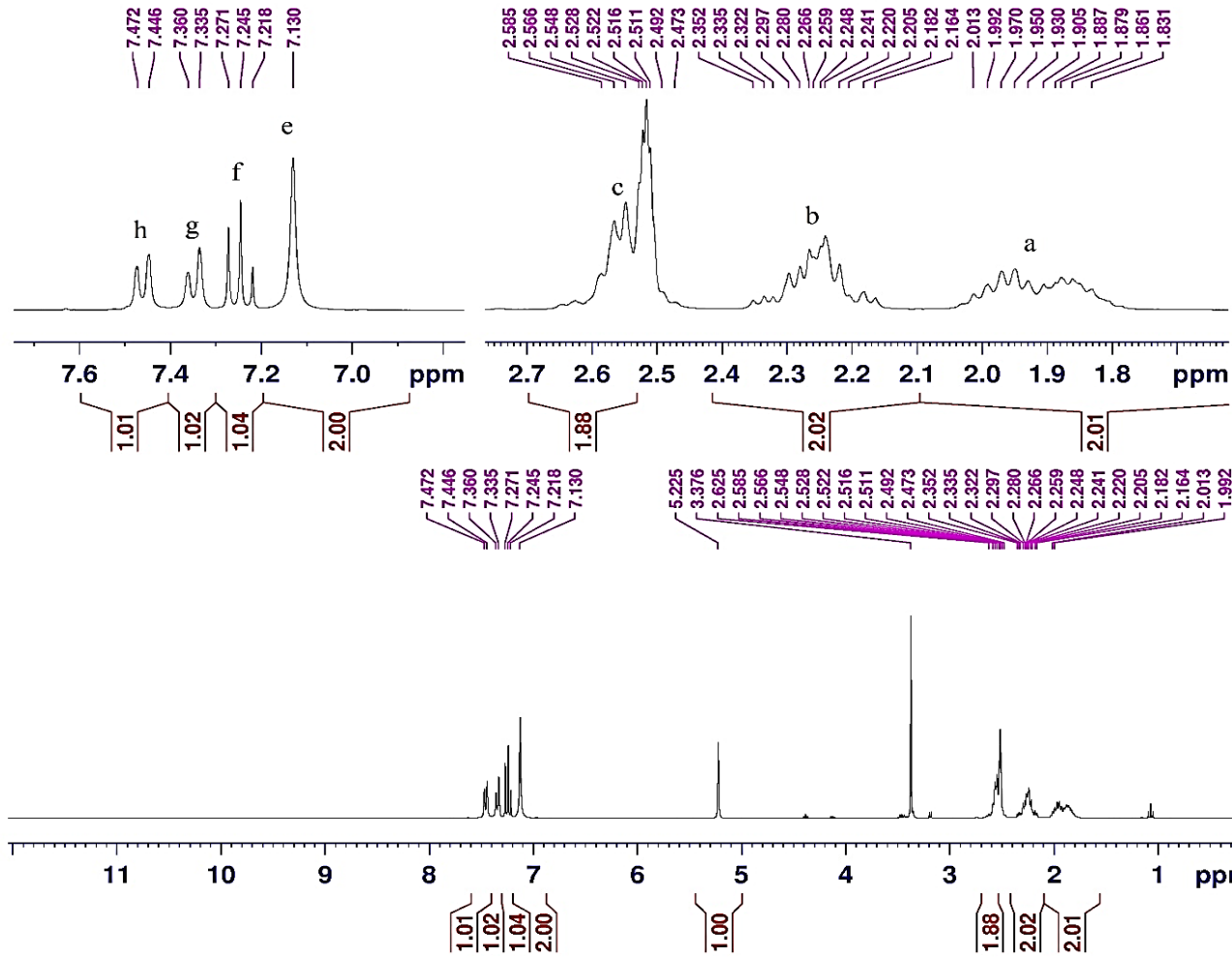


Current Data Parameters  
NAME Shahroud U  
EXPNO 7  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20151230  
Time\_ 21.24  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT DMSO  
NS 16  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 113.32  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 294.6 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

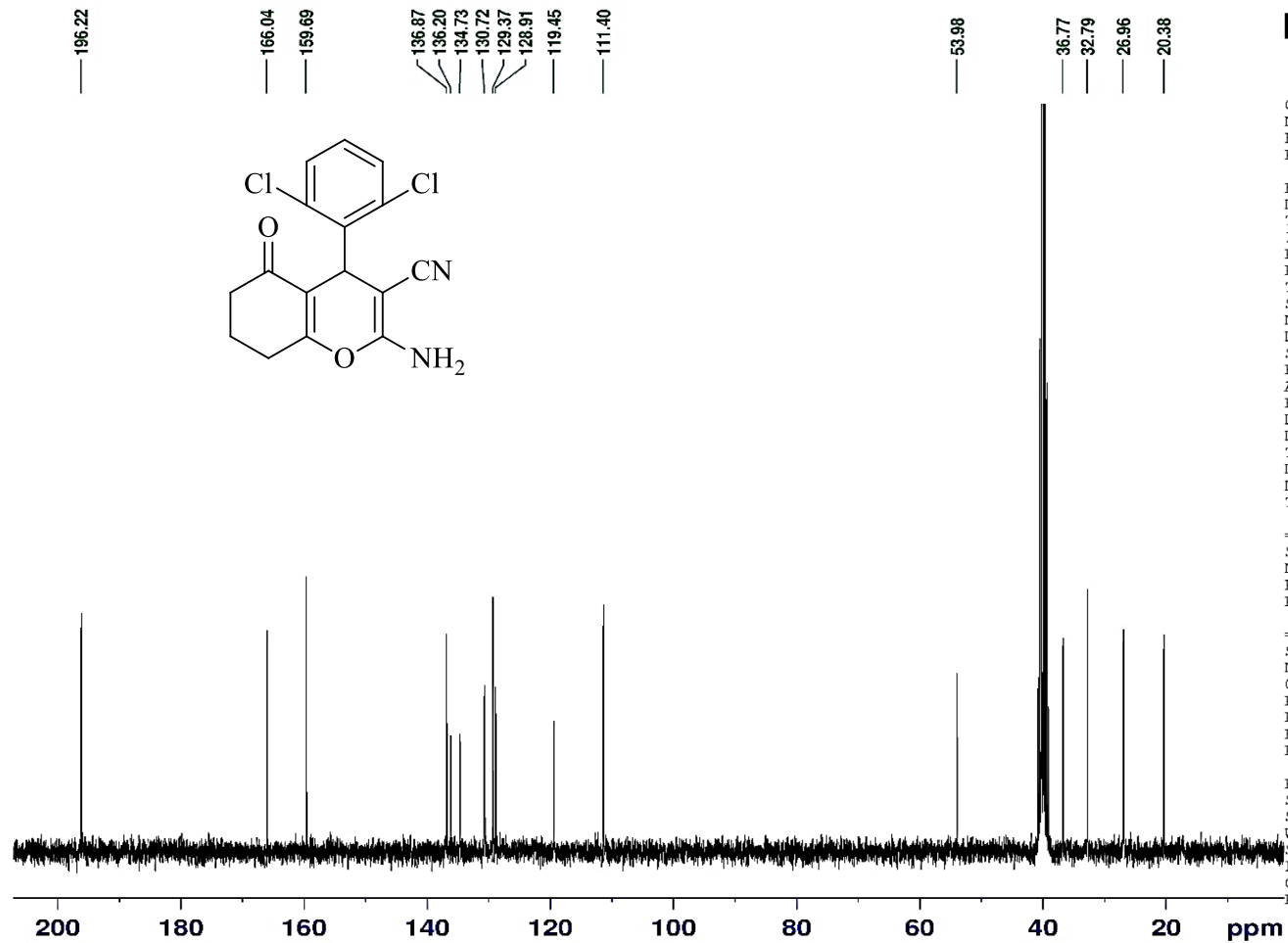
==== CHANNEL f1 =====  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8465480 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00



طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰s) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$





Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 8  
 PROCNO 1

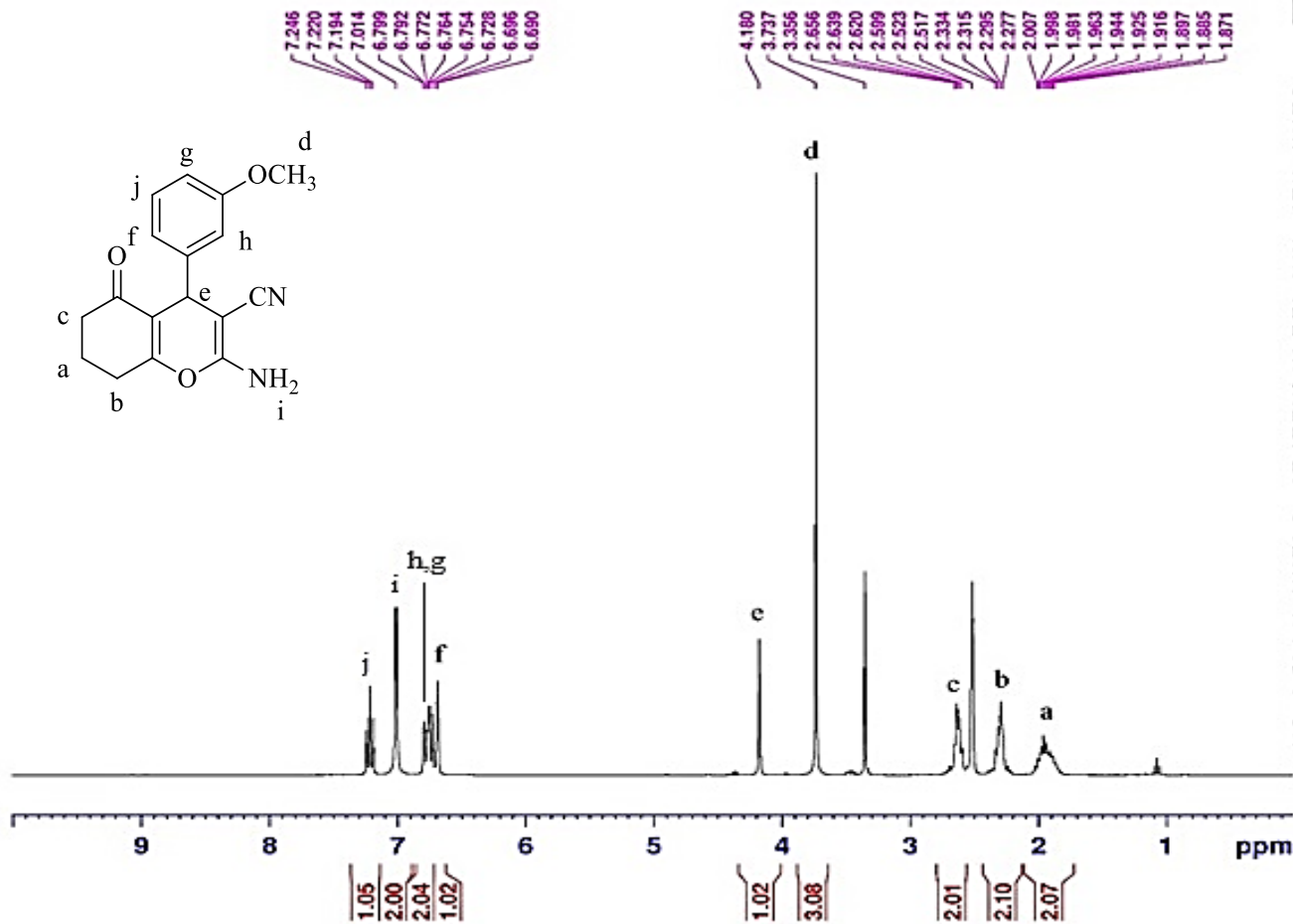
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 21.33  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 128  
 DS 4  
 SWH 18115.941 Hz  
 FIDRES 0.276427 Hz  
 AQ 1.8087935 sec  
 RG 202  
 DW 27.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 295.4 K  
 D1 2.00000000 sec  
 D11 0.03000000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 75.6554892 MHz  
 NUC1 13C  
 P1 10.00 usec  
 PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====  
 SFO2 300.8477518 MHz  
 NUC2 1H  
 CPDPRG[2] waltz16  
 PCPD2 90.00 usec  
 PLW2 6.40000010 W  
 PLW12 0.17778000 W  
 PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 75.6479250 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

طیف ۱۹-۴: طیف  $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰s) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 121  
 PROCNO 1

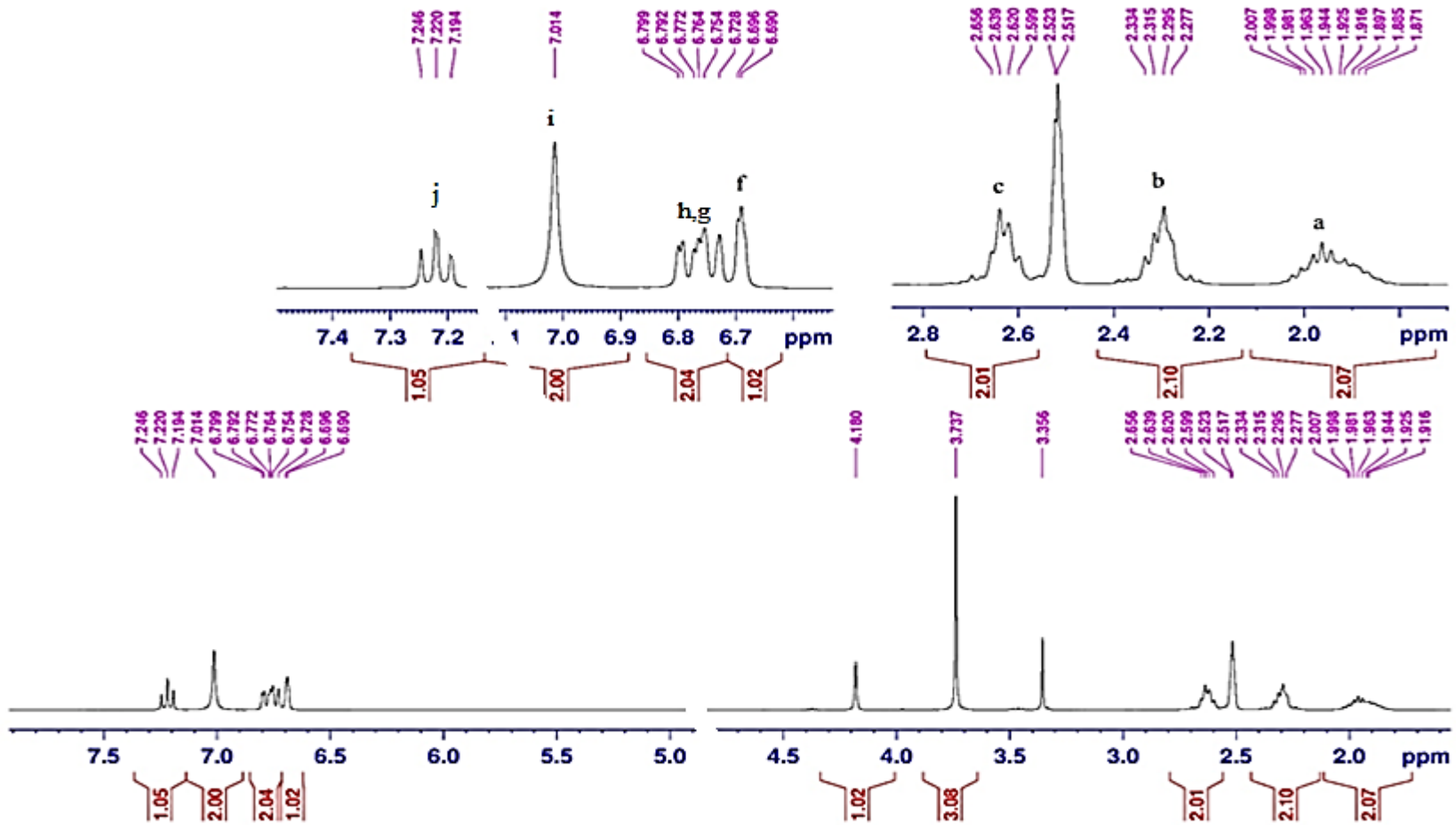
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160628  
 Time 19.55  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 40  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 127.27  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 296.8 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

----- CHANNEL f1 -----  
 SFO1 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

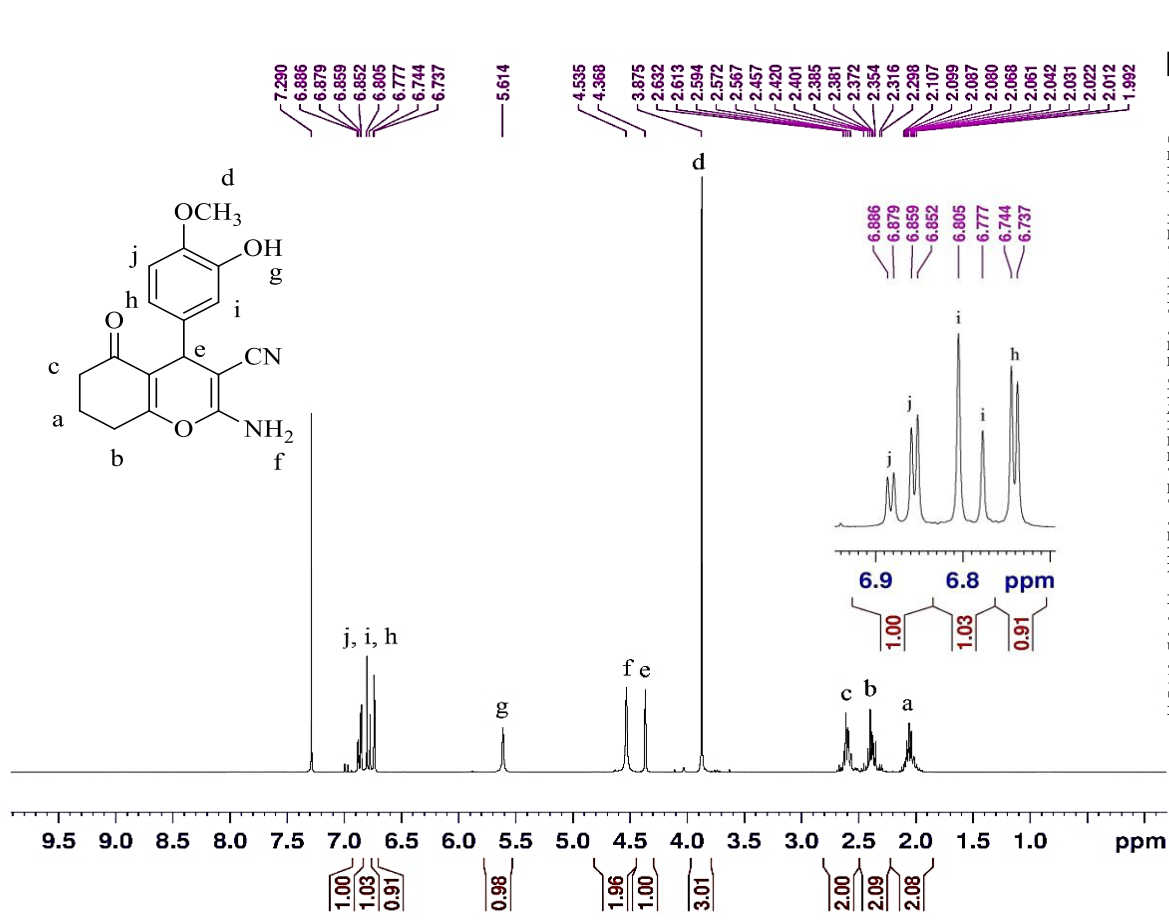
طیف ۴-۲۰: طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰u) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$





طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰u) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$

۹۶

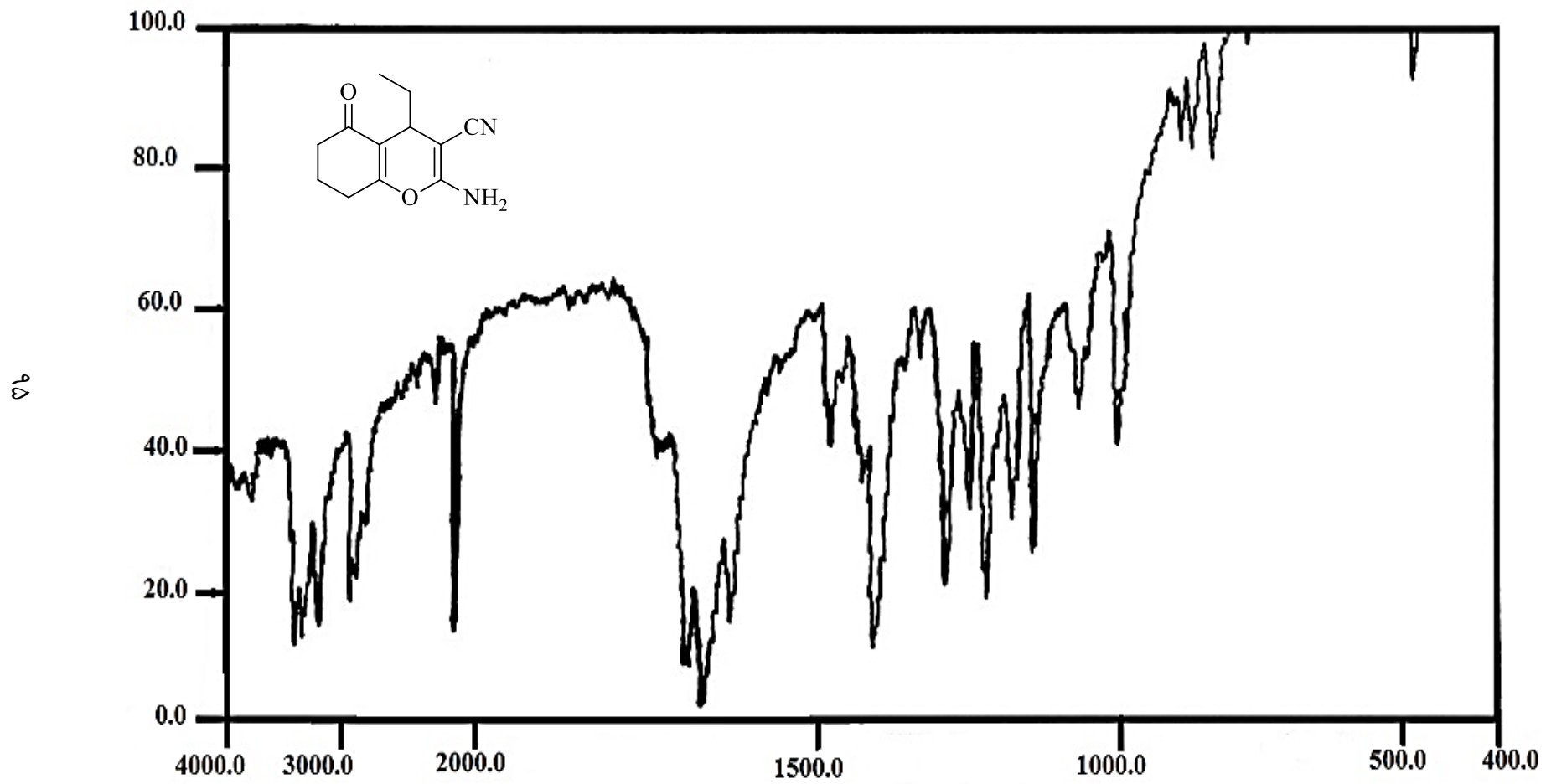


Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 156  
 PROCNO 1

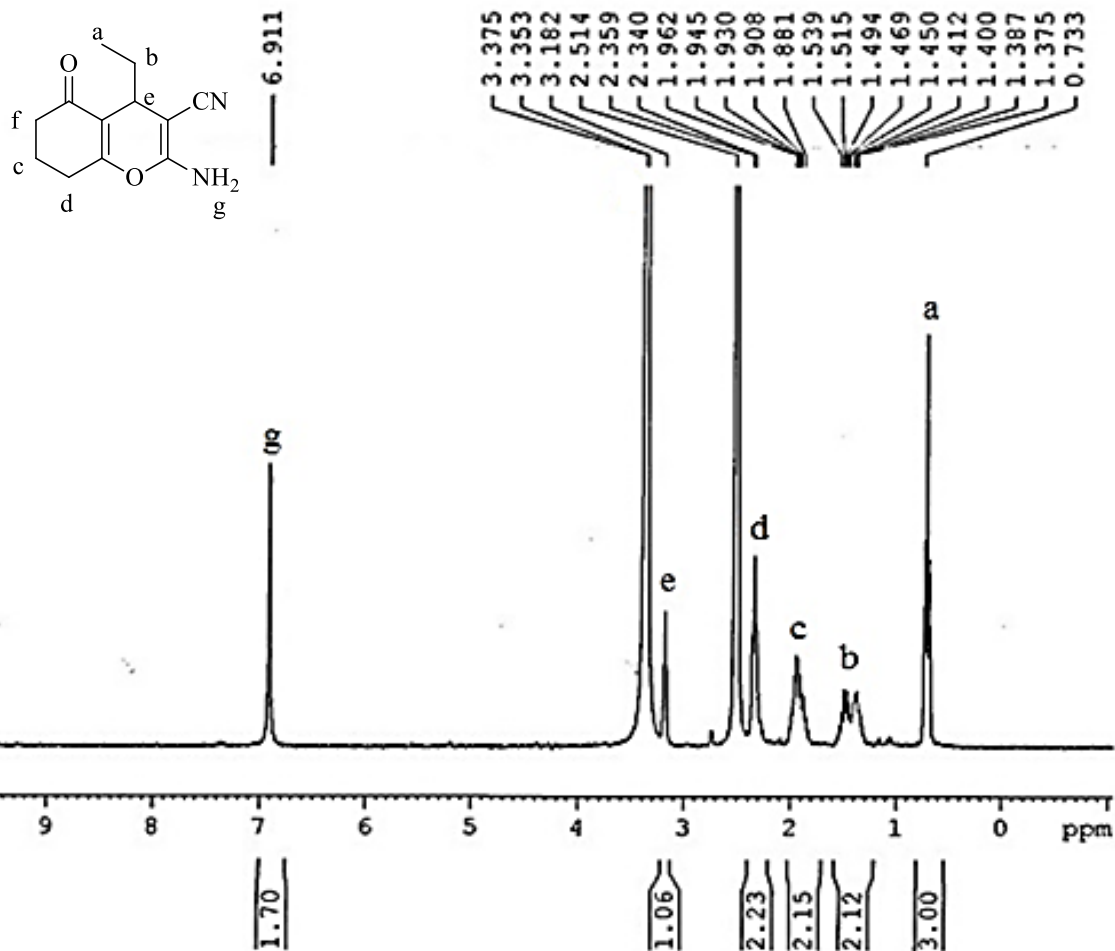
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160717  
 Time 23.22  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 96  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 202  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 305.0 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1  
 SF01 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

طیف ۴-۲۱: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰۷) در حلال CDCl<sub>3</sub>



طیف ۴-۲۲: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰x)

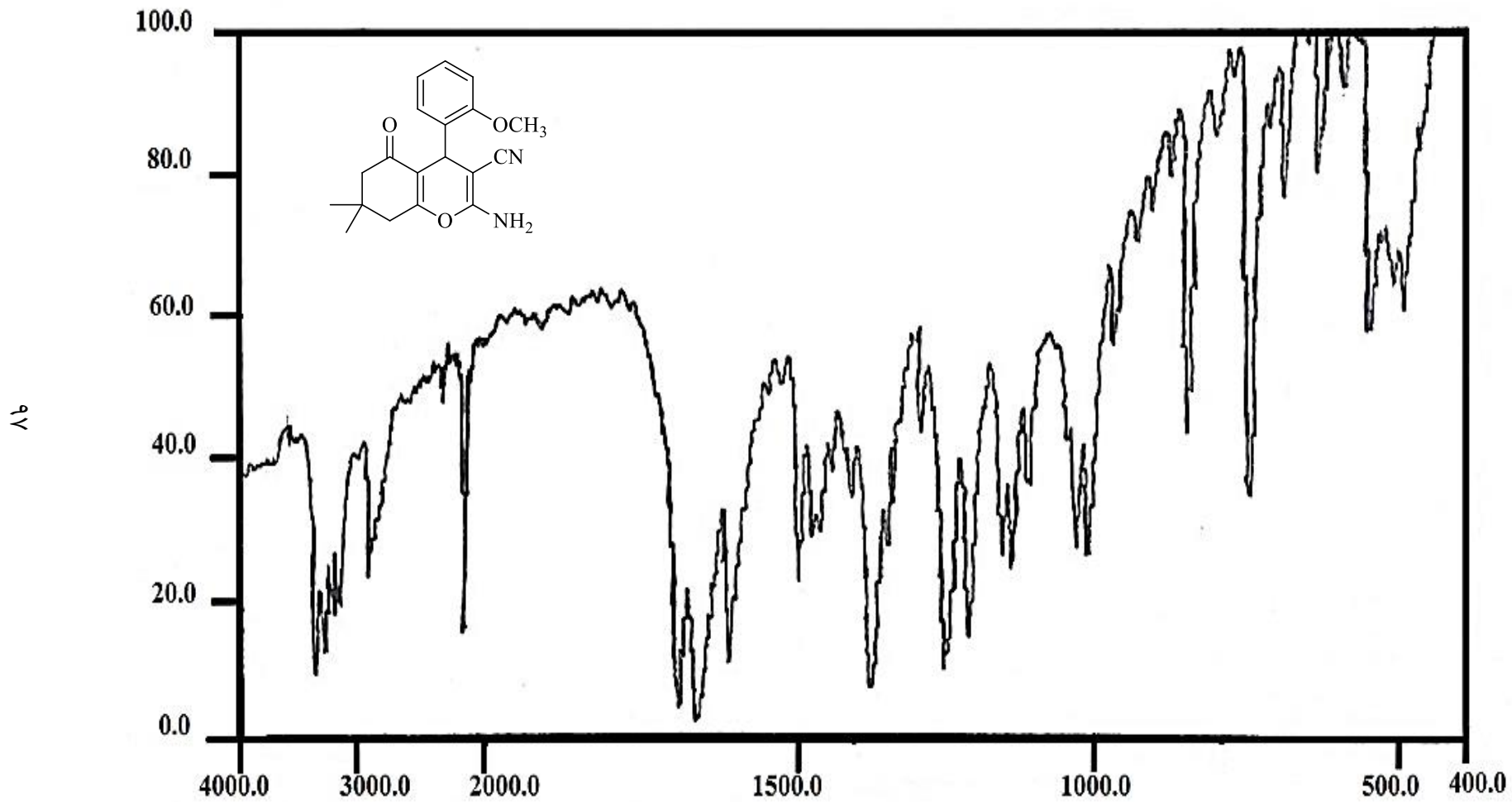


F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160113  
 Time\_ 14.57  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 10  
 DS 1  
 SMH 7812.500 Hz  
 FIDRES 0.238419 Hz  
 AQ 2.0972021 sec  
 RG 20.2  
 DM 64.000 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 380.0 K  
 D1 2.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----  
 NUC1 1H  
 P1 7.80 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 SFO1 300.1323986 MHz

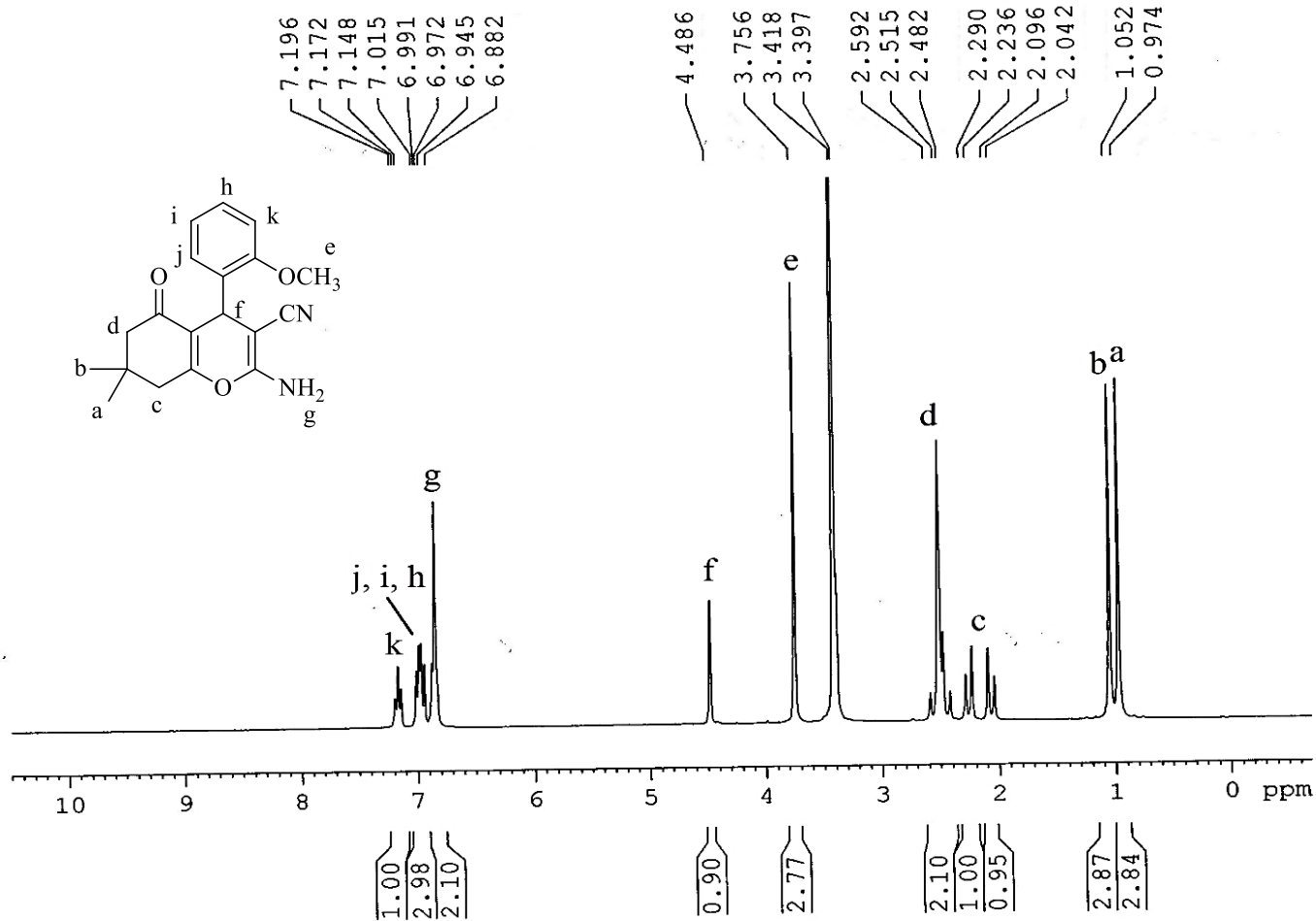
F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.1300000 MHz  
 NDM EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 2.00

طیف ۴-۲۳: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰x) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>



طیف ۴-۲۴: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰y)

۷۶

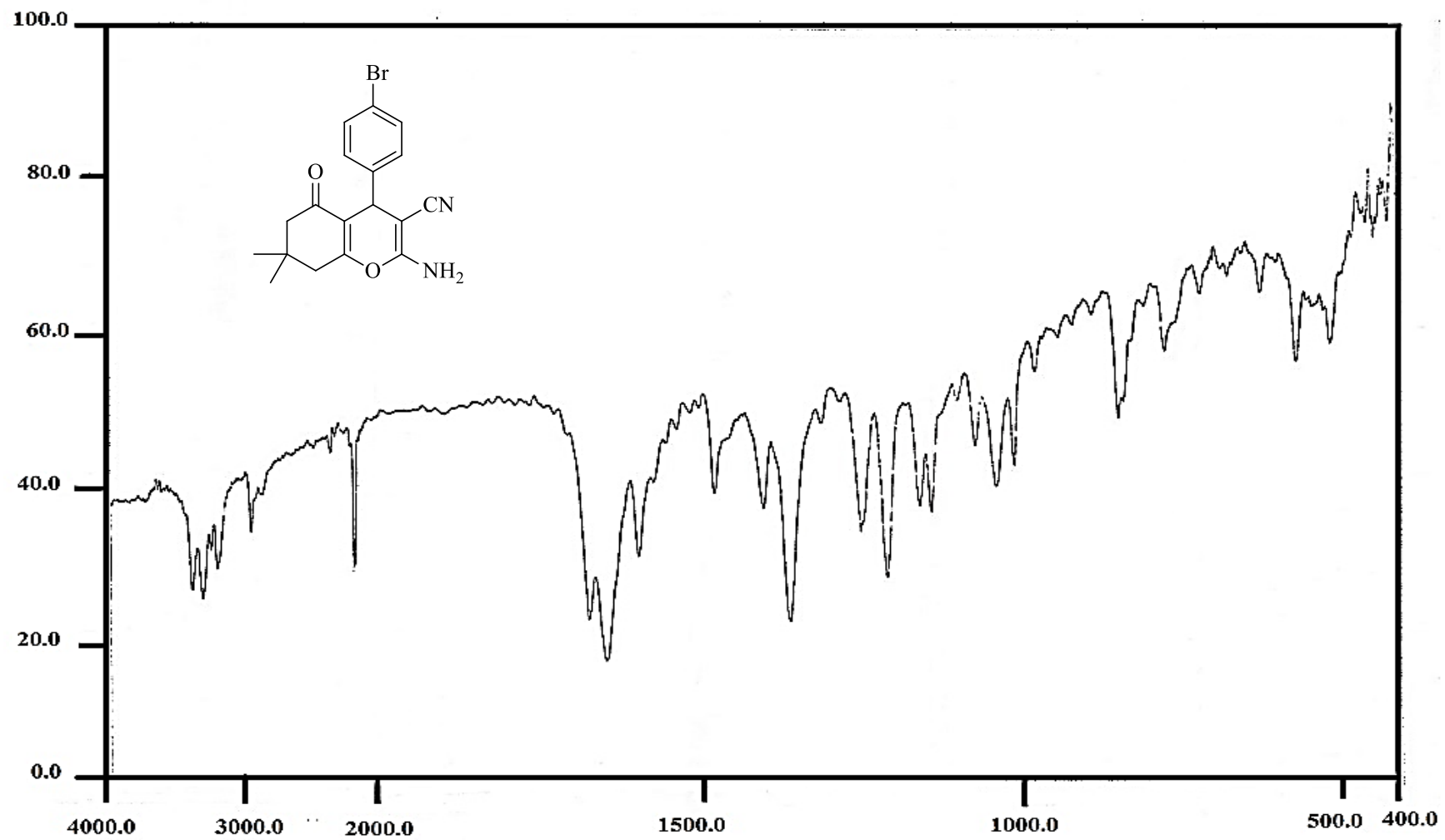


F2 - Acquisition Parameters  
 Date 20160113  
 Time 15.01  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 10  
 DS 1  
 SWH 7812.500 Hz  
 FIDRES 0.238419 Hz  
 AQ 2.0972021 sec  
 RG 20.2  
 DW 64.000 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 380.0 K  
 D1 2.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 7.80 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 SFO1 300.1323986 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 2.00

طیف ۴-۲۵: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰y) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>



طیف ۴-۲۶: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰aa)

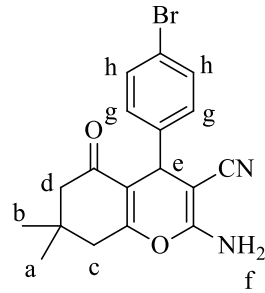


Current Data Parameters  
 NAME Shahroud U  
 EXPNO 5  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20151230  
 Time 21.06  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT DMSO  
 NS 12  
 DS 2  
 SWH 6024.096 Hz  
 FIDRES 0.091920 Hz  
 AQ 5.4394879 sec  
 RG 99.22  
 DW 83.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 294.7 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 300.8484063 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 15.00 usec  
 PLW1 6.40000010 W

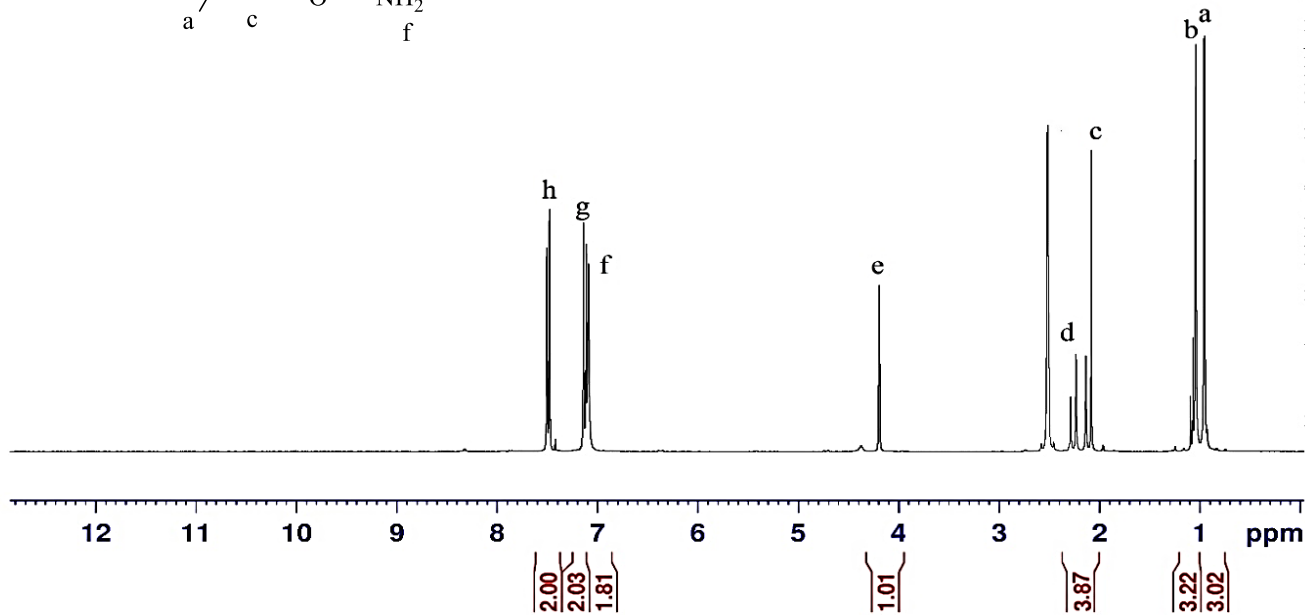
F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.8465480 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00



7.518  
7.509  
7.503  
7.487  
7.481  
7.473  
7.151  
7.143  
7.137  
7.121  
7.115  
7.106  
7.092

4.198

2.515  
2.290  
2.236  
2.189  
2.085  
1.095  
1.072  
1.044  
0.958



طیف ۴-۲۷: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰aa) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>



7.509  
7.503  
7.487  
7.481  
7.473  
7.151  
7.143  
7.137  
7.121  
7.115  
7.106  
7.092

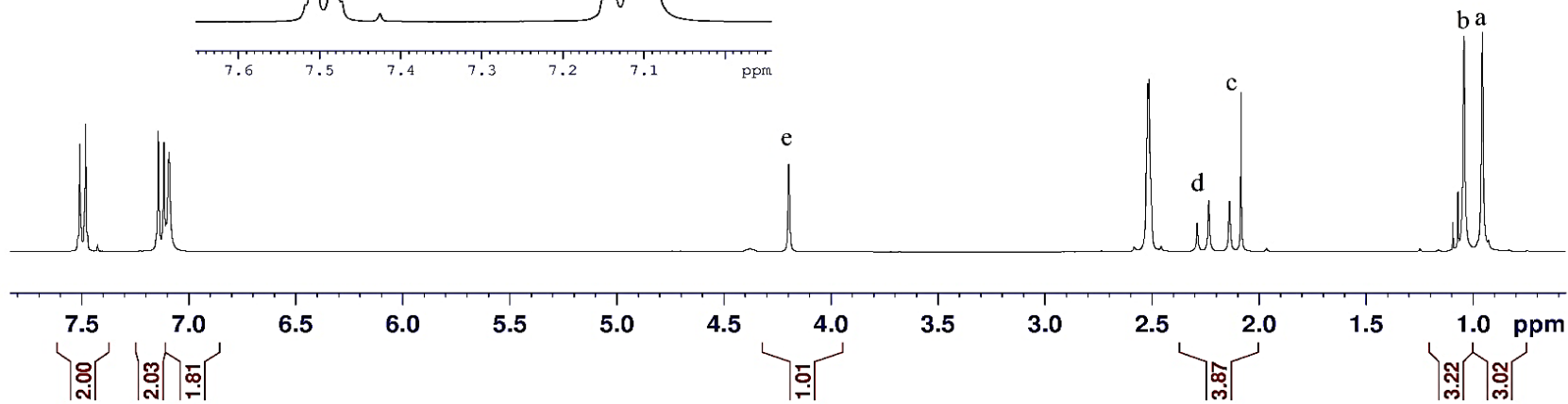
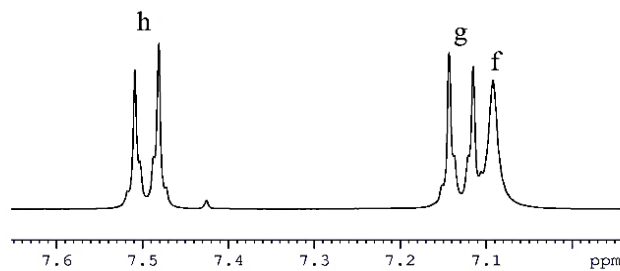
4.198

2.515  
2.290  
2.236  
2.139  
2.085

1.095  
1.072  
1.044  
0.958

7.518  
7.509  
7.503  
7.487  
7.481  
7.473

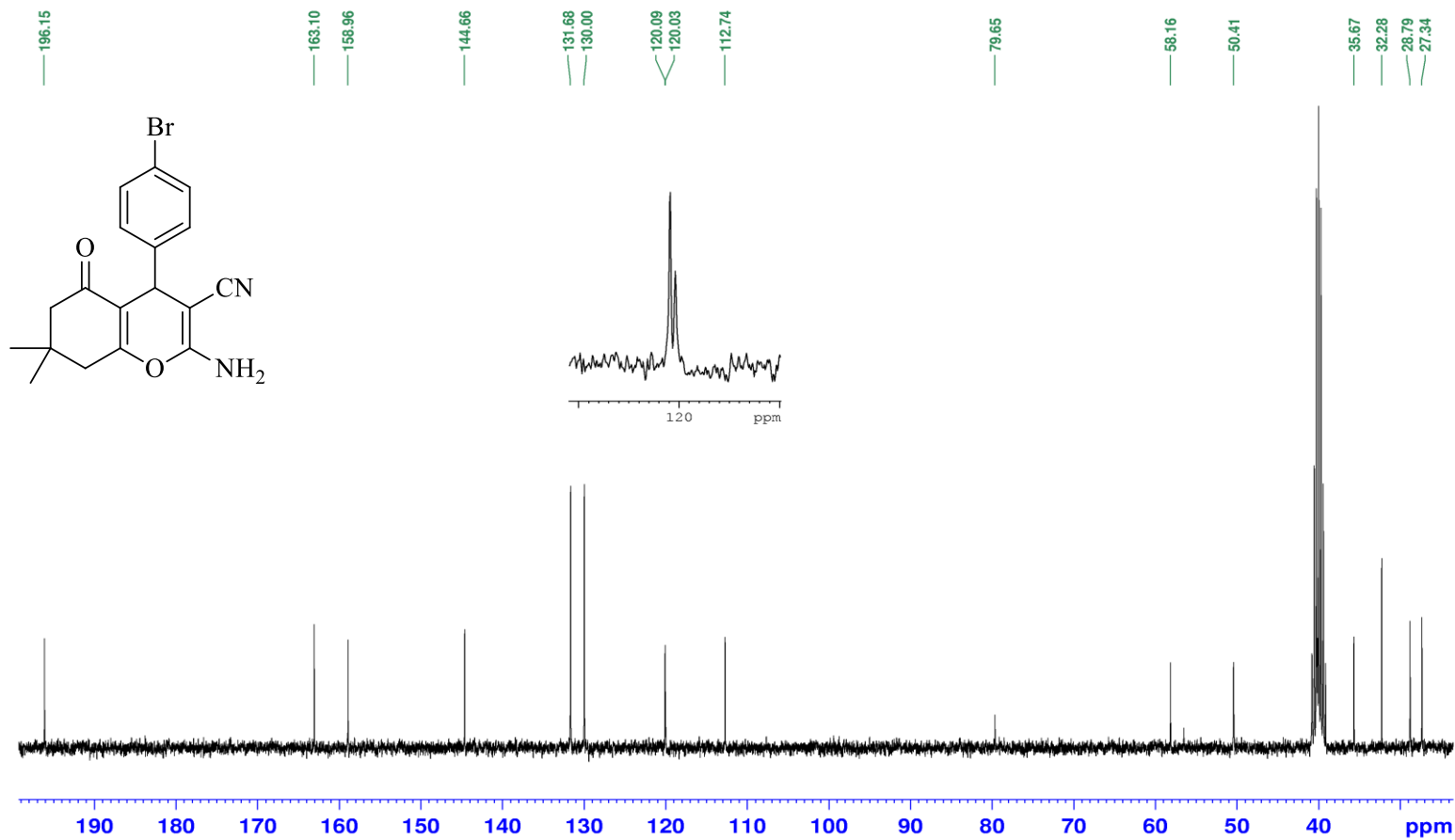
7.151  
7.143  
7.137  
7.121  
7.115  
7.106  
7.092



طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب شماره‌ی (10aa) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$

۱۰۱

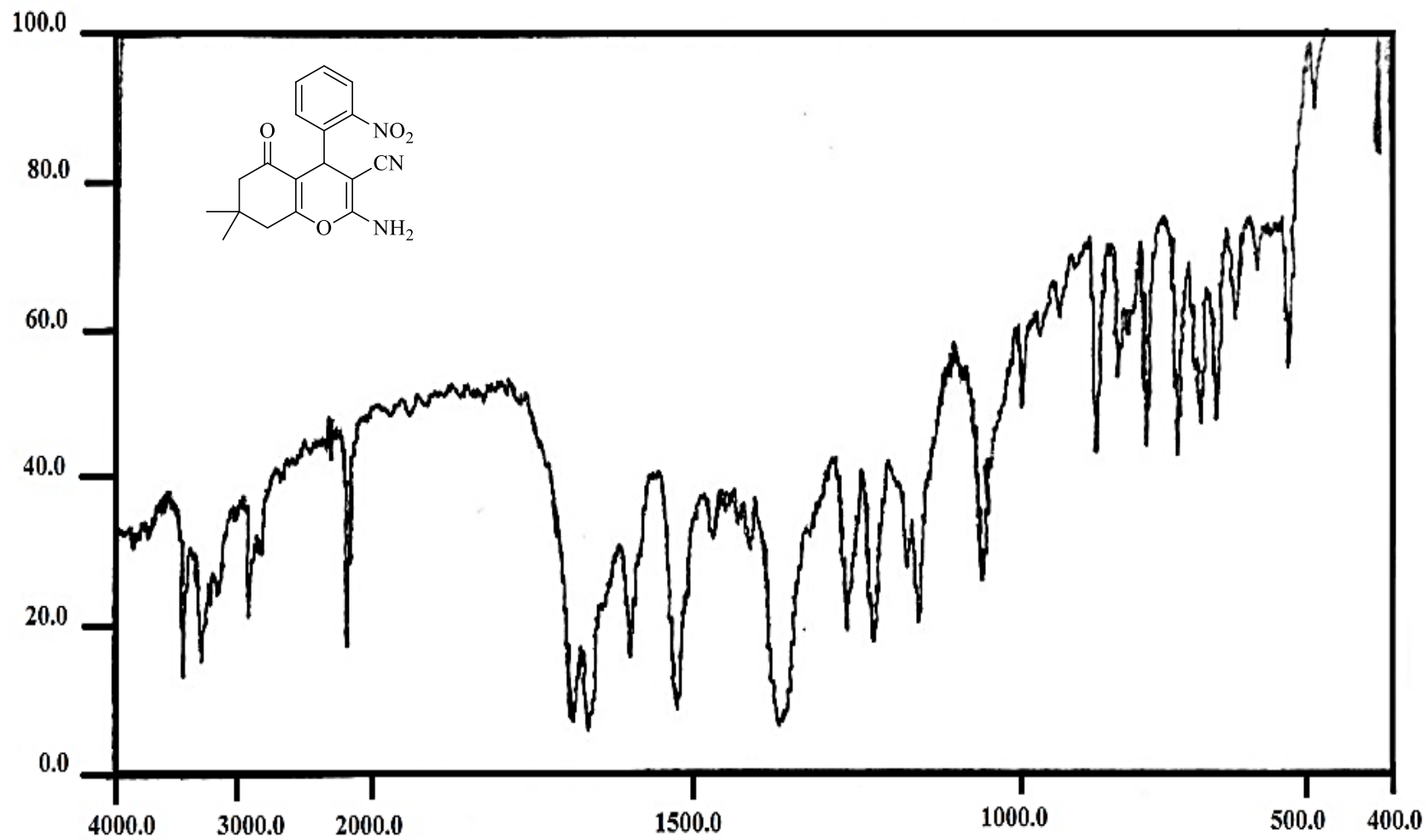
13C-Dr.Bakherad- EM4 (Moradiani)-



۱۰۲

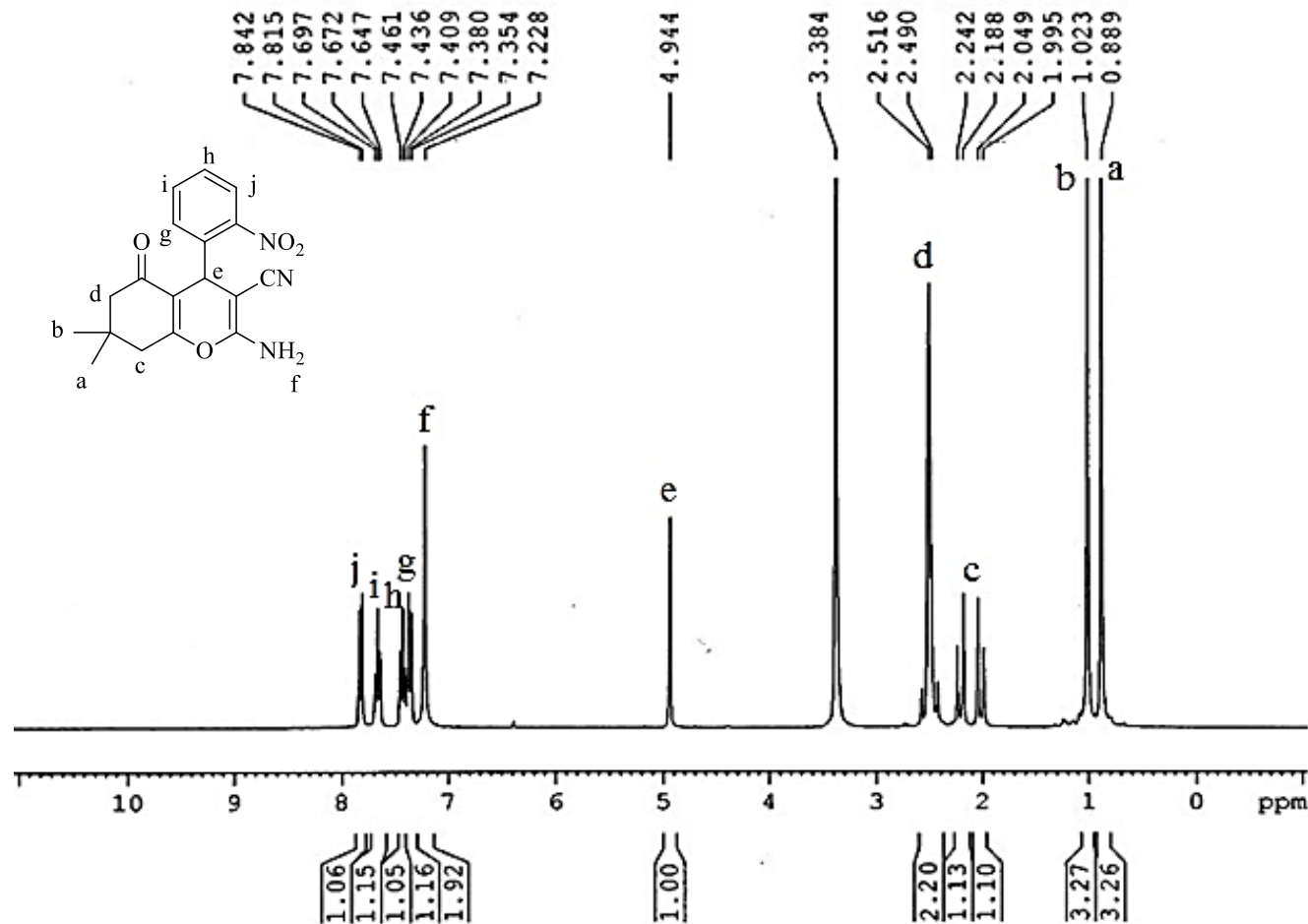
طیف ۴-۲۸: طیف  $^{13}\text{C}$ NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰aa) در حلال  $\text{DMSO-}d_6$

۱۰۳



طیف ۴-۲۹: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰ab)

۲۰۱



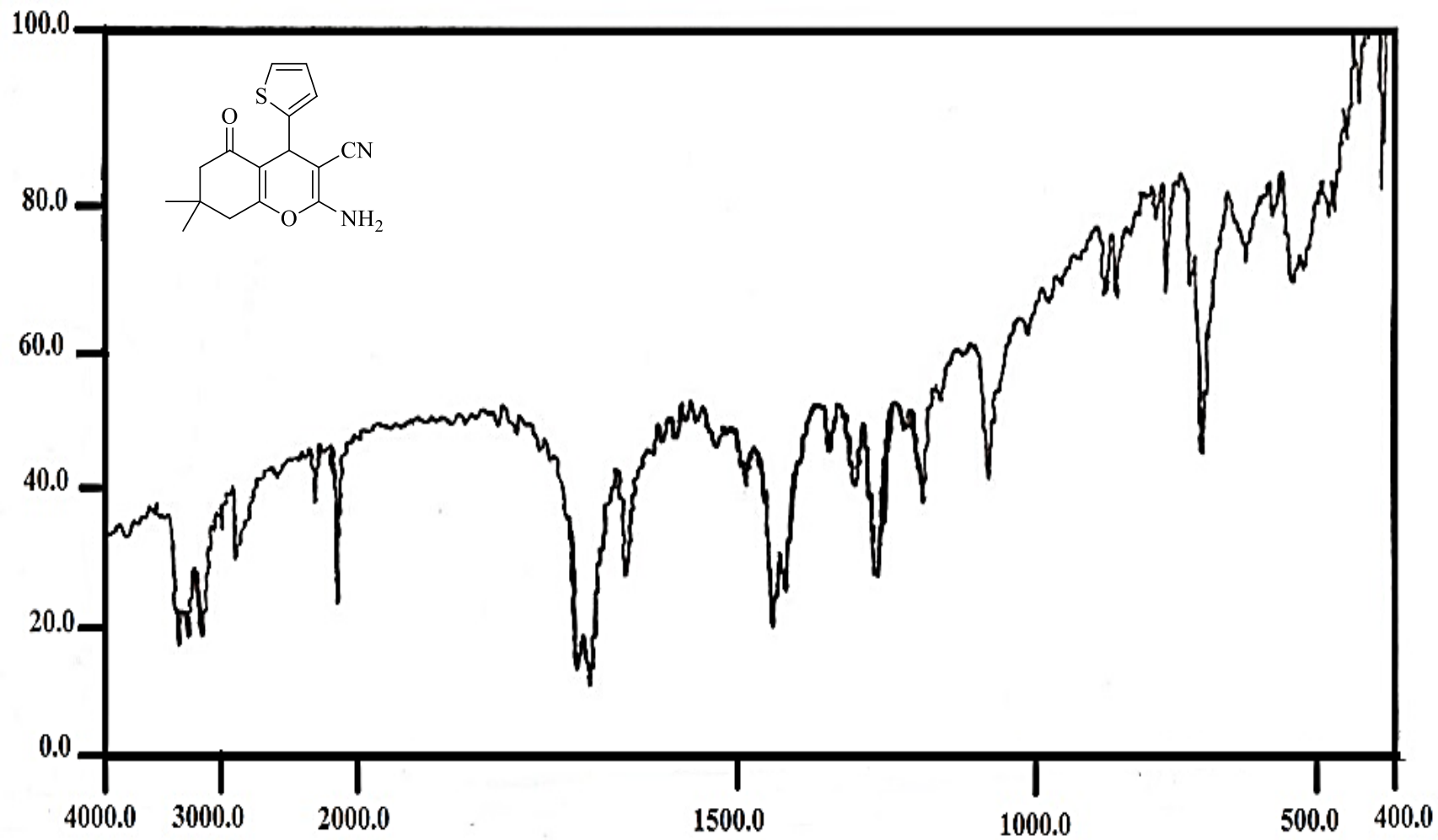
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160113  
 Time\_ 14.59  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 10  
 DS 1  
 SWH 7812.500 Hz  
 FIDRES 0.238419 Hz  
 AQ 2.0972021 sec  
 RG 20.2  
 DW 64.000 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 380.0 K  
 D1 2.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----  
 NUCL 1H  
 P1 7.80 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 SFO1 300.1323986 MHz

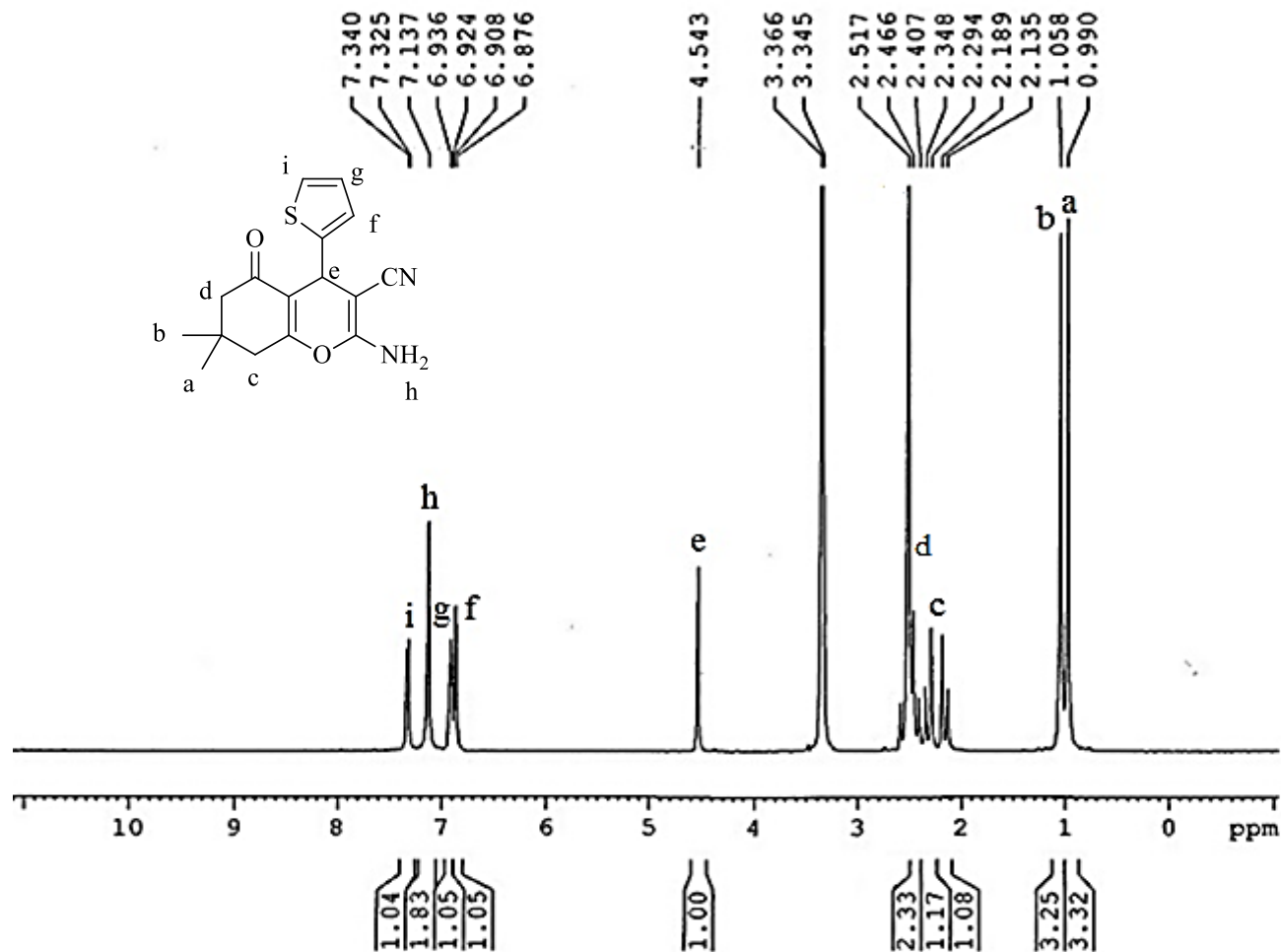
F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.1300000 MHz  
 NDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 2.00

طیف ۳-۴: طیف 1H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰ab) در حلال DMSO-d6

۱۰۱



طیف ۴-۳۱: طیف IR ترکیب شماره‌ی (۱۰ac)



F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160113  
 Time\_ 14.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 10  
 DS 1  
 SWH 7812.500 Hz  
 FIDRES 0.238419 Hz  
 AQ 2.0972021 sec  
 RG 20.2  
 DW 64.000 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 380.0 K  
 D1 2.00000000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUCL 1H  
 P1 7.80 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 SFO1 300.1323986 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 300.1300000 MHz  
 NDM EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 2.00

طیف ۴-۳۲: طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب شماره‌ی (۱۰ac) در حلال DMSO-d<sub>6</sub>



مراجع





[1] Dabiri, M; Salehi, P; Otokesh, S; Baghbanzadeh, M; Kozehgary, G; Mohammadi, A. A. (2005) "Efficient synthesis of mono-and disubstituted 2, 3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones using  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  as a reusable catalyst in water and ethanol". **Tetrahedron Lett.**, **46**, pp 6123.

[2] (a) Lu, P; Wang, Y. (2010) "Strategies for heterocyclic synthesis via cascade reactions based on ketenimines". **Synlett.**, pp 165. (b) Ganem, B. (2009) "Strategies for innovation in multicomponent reaction design". **Accounts Chem. Res.**, **42**, pp 463. (c) Dömling, A. (2006) "Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry". **Chem. Rev.**, **106**, pp 17.

[۳] منصورنیا ن، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "استفاده از نمک‌های آمونیوم به عنوان کاتالیست در سنتز ۲-آمینو پیران‌ها"، دانشکده علوم، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان،

[۴] کشاورزی ن، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "سنتز تک مرحله‌ای مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران از بیس(بنزیلیدین‌های استخلاف شده) سیکلوالکون‌ها و مالونونیتریل تحت شرایط رفلاکس"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک،

[5] (a) Guo, R. Y; An, Z. M; Mo, L. P; Wang, R. Z; Liu, H. X; Wang, S. X; Zhang, Z. H. (2013) "Meglumine: a novel and efficient catalyst for one-pot, three-component combinatorial synthesis of functionalized 2-amino-4H-pyrans". **ACS combinatorial science.**, **15**, pp 557. (b) Wang, S; Qi, Q; Li, C; Ding, G; Kim, S. H. (2011) "Photoswitching of bisthiénylene using 2D- $\pi$ -A type pyran-based fluorescent dye for rewritable optical storage". **Dyes Pigments.**, **89**, pp 188.

[6] (a) Lu, D; Li, Y; Gong, Y. (2010) "Organocatalytic Asymmetric Tandem Michael Addition- Hemiactalization: A Route to Chiral Dihydrocoumarins, Chromanes, and 4 H-Chromenes". **J. Org. Chem.**, **75**, pp 6900. (b) Nicolaou, K; Pfefferkorn, J; Roecker, A; Cao, G. Q; Barluenga, S; Mitchell, H. (2000) "Natural product-like combinatorial libraries based on privileged structures. 1. General principles and solid-phase synthesis of benzopyrans". **J. Am. Chem. Soc.**, **122**, pp 9939.

[7] Patil, S. A; Wang, J; Li, X. S; Chen, J; Jones, T. S; Hosni-Ahmed, A; Patil, R; Seibel, W. L; Li, W; Miller, D. D. (2012) "New substituted 4H-chromenes as anticancer agents". **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, **22**, pp 4458.

[8] (a) Kumar, D; Reddy, V. B; Sharad, S; Dube, U; Kapur, S. (2009) "A facile one-pot green synthesis and antibacterial activity of 2-amino-4H-pyrans and 2-amino-5-oxo-5, 6, 7, 8-tetrahydro-4H-chromenes". **Eur. J. Med. Chem.**, **44**, pp 3805. (b) Selvam, N. P; Babu, T. H; Perumal, P. T. (2009) "A simple and convenient approach to the Friedländer synthesis of pyrano [2, 3-b] pyridines". **Tetrahedron.**, **65**, pp 8524.

[9] Morgan, L. R; Jursic, B. S; Hooper, C. L; Neumann, D. M; Thangaraj, K; LeBlanc, B. (2002) "Anticancer activity for 4, 4'-dihydroxybenzophenone-2, 4-dinitrophenylhydrazone (A-007) analogues and their abilities to interact with lymphoendothelial cell surface markers". **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, **12**, pp 3407.

[10] Zhang, G; Zhang, Y; Yan, J; Chen, R; Wang, S; Ma, Y; Wang, R. (2012) "One-pot enantioselective synthesis of functionalized pyranocoumarins and 2-amino-4 H-chromenes: Discovery of a type of potent antibacterial agent". **J. Org. Chem.**, **77**, pp 878.

- [11] Smith, C. W; Bailey, J. M; Billingham, M. E; Chandrasekhar, S; Dell, C. P; Harvey, A. K; Hicks, C. A; Kingston, A. E; Wishart, G. N. (1995) "The anti-rheumatic potential of a series of 2, 4-di-substituted-4H-naphtho [1, 2-b] pyran-3-carbonitriles". **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, **5**, pp 2783.
- [12] Niknam, K; Piran, A. (2013) "Silica-Grafted Ionic Liquids as Recyclable Catalysts for the Synthesis of 3, 4-Dihydropyrano [c] chromenes and Pyra-no [2, 3-c] pyrazoles".
- [13] Gourdeau, H; Leblond, L; Hamelin, B; Desputeau, C; Dong, K; Kianicka, I; Custeau, D; Boudreau, C; Geerts, L; Cai, S. X. (2004) "Antivascular and antitumor evaluation of 2-amino-4-(3-bromo-4, 5-dimethoxy-phenyl)-3-cyano-4H-chromenes, a novel series of anticancer agents". **Mol. Canc. Therapeut.**, **3**, pp 1375.
- [14] Saha, M; Pal, A. (2013) "Fermented Baker's Yeast: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Pyran Derivatives in Water at Room Temperature". **Synthetic Commun.**, **43**, pp 1708.
- [15] Wang, J. L; Liu, D; Zhang, Z. J; Shan, S; Han, X; Srinivasula, S. M; Croce, C. M; Alnemri, E. S; Huang, Z. (2000) "Structure-based discovery of an organic compound that binds Bcl<sub>2</sub> protein and induces apoptosis of tumor cells". **Proc. Natl. Acad. Sci.**, **97**, pp 7124.
- [16] Abd El-Rahman, N. M; El-Kateb, A. A; Mady, M. F. (2007) "Simplified approach to the uncatalyzed Knoevenagel condensation and Michael addition reactions in water using microwave irradiation". **Synthetic Commun.**, **37**, pp 3961.
- [17] Khurana, J. M; Nand, B; Saluja, P. (2014) "1, 8-Diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene: A Highly Efficient Catalyst for One-Pot Synthesis of Substituted Tetrahydro-4H-chromenes, Tetrahydro [b] pyrans, Pyrano [d] pyrimidines, and 4H-Pyrans in Aqueous Medium". **J. Heterocycl. Chem.**, **51**, pp 618.
- [18] Zohreh, N; Hosseini, S. H; Pourjavadi, A; Bennett, C. (2014) "Cross-linked poly (dimethylaminoethyl acrylamide) coated magnetic nanoparticles: a high loaded, retrievable, and stable basic catalyst for the synthesis of benzopyranes in water". **RSC Adv.**, **4**, pp 50047.
- [19] Suh, C. W; Kim, D. Y. (2014) "Organocatalytic Asymmetric Michael Addition of 1, 3-Cyclohexanedione to Benzylidenemalonitriles". **Bull. Kor. Chem. Soc.**, **35**, pp 98.
- [20] Ren, Y; Zhang, W; Lu, J; Gao, K; Liao, X; Chen, X. (2015) "One-pot synthesis of tetrahydro-4H-chromenes by supramolecular catalysis in water". **RSC Adv.**
- [21] Gehr, R; Zhai, Z. A; Finch, J. A; Rao, S. R. (1995) "Reduction of soluble mineral concentrations in CaSO<sub>4</sub> saturated water using a magnetic field". **Water Res.**, **29**, pp 933.
- [22] Wang, Y; Babchin, J; Chernyi, L; Chow, R; Sawatzky, R. (1997) "Rapid onset of calcium carbonate crystallization under the influence of a magnetic field". **Water Res.**, **31**, pp 346.
- [23] (a) Gang ,N; St-Pierre, L; Persinger, M. (2012) "Icon Water Dynamics Following Treatment by One Hour 0.16 Tesla Static Magnetic Fields Depend on Exposure Volume". **Water.**, **3**, pp 122. (b) Hayashi, H. (1996) "Microwater". **The natural solution, Water Institute**, Tokyo. (c) Pang, X. F; Deng, B; Tang, B. (2012) "Influences of magnetic field on macroscopic properties of water". **Mod. Phys. Lett. B.**, **26**, pp 1250069. (d) Higashitani, K; Oshitani, J; Ohmura, N. (1996) "Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes". **Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect.**, **109**, pp 167.
- [24] Pang, X. F; Deng, B. (2008) "The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field". **Phys. B. Condens Matter.**, **403**, pp 3571.

- [25] Parsons, S. A; Wang, B. L; Judd, S. J; Stephenson, T.(1997) “Magnetic treatment of calcium carbonate scale—effect of pH control”. **Water Res.**, **31**, pp **339**.
- [26] Chang, K. T; Weng, C. I. (2006) “The effect of an external magnetic field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulation”. **J. Appl. phys.**, **100**, pp **043917**.
- [27] (a) Zhou, K; Lu, G; Zhou, Q; Song, J; Jiang, S; Xia, H. (2000) “Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field”. **J. Appl. Phys.**, **88**, pp **1802**. (b) Chen, S. (1992) “The mechanism of magnetic treatment of water”. **Physics (China)**., **2**, pp **109**.
- [28] Guo, Y. Z; Yin, D. C; Cao, H. L; Shi, J. Y; Zhang, C. Y; Liu, Y. M; Huang, H. H; Liu, Y; Wang, Y; Guo, W. H. (2012) “Evaporation rate of water as a function of a magnetic field and field gradient”. **Int. J. Mol. Sci.**, **13**, pp **16916**.
- [29] Nakagawa, J; Hirota, N; Kitazawa, K; Shoda, M. (1999) “Magnetic field enhancement of water vaporization”. **J. Appl. Phys.**, **86**, pp **2923**.
- [30] Toledo, E. J; Ramalho, T. C; Magriotis, Z. M. (2008) “Influence of magnetic field on physical–chemical properties of the liquid water: insights from experimental and theoretical models”. **J. Mol. Struct.**, **888**, pp **409**.
- [31] Eshaghi, Z; Gholizadeh, M. (2004) “The effect of magnetic field on the stability of (18-crown-6) complexes with potassium ion”. **Talanta.**, **64**, pp **558**.
- [32] (a) Szcześ, A; Chibowski, E; Hołysz, L; Rafalski, P. (2011) “Effects of static magnetic field on water at kinetic condition”. **Chem. Eng. Proc: Process Intensification.**, **50**, pp **124**. (b) Deng, B; Pang, X. (2007) “Variations of optic properties of water under action of static magnetic field”. **Chin. Sci. Bull.**, **52**, pp **3179**.
- [33] Song, C. E; Lee, S. g. (2002) “Supported chiral catalysts on inorganic materials”. **Chem. Rev.**, **102**, pp **3495**.
- [34] Zang, H; Su, Q; Mo, Y; Cheng, B. (2011) “Ionic liquid under ultrasonic irradiation towards a facile synthesis of pyrazolone derivatives”. **Ultrason. Sonochem.**, **18**, pp **68**.
- [35] Hansen, S. W; Erichsen, M. N; Huynh, T. H; Ruiz, J. A; Haym, I; Bjørn-Yoshimoto, W. E; Abrahamsen, B; Hansen, J; Storgaard, M; Eriksen, A. L. (2016) “New Insight into the Structure-Activity Relationships of the Selective Excitatory Amino Acid Transporter Subtype 1 (EAAT1) Inhibitors UCPH-101 and UCPH-102”. **ChemMedChem.**, **11**, pp **382**.
- [36] Adam, F; Osman, H; Hello, K. M. (2009) “The immobilization of 3-(chloropropyl) triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis”. **J. Colloid Interface Sci.**, **331**, pp **143**.
- [37] Ahmed, A. E; Adam, F. (2007) “Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity”. **Microporous and mesoporous materials.**, **103**, pp **284**.
- [38] Adam, F; Osman, H; Hello, K. M. (2009) “The immobilization of 3-(chloropropyl) triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis”. **J. Colloid Interface Sci.**, **331**, pp **143**.
- [39] Safaei, H. R; Shekouhy, M; Rahmanpur, S; Shirinfeshan, A. (2012) “Glycerol as a biodegradable and reusable promoting medium for the catalyst-free one-pot three component synthesis of 4H-pyrans”. **Green Chem.**, **14**, pp **1696**.
- [40] Qareaghaj, O. H; Mashkouri, S; Naimi-Jamal, M. R; Kaupp, G. (2014) “Ball milling for the quantitative and specific solvent-free Knoevenagel condensation+ Michael addition cascade in the synthesis of various 2-amino-4-aryl-3-cyano-4 H-chromenes without heating”. **RSC Adv.**, **4**, pp **48191**.

- [41] Rosati, O; Pelosi, A; Temperini, A; Pace, V; Curini, M. (2016) "Potassium-Exchanged Zirconium Hydrogen Phosphate [ $\alpha$ -Zr (KPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-Catalyzed Synthesis of 2-Amino-4H-pyran Derivatives under Solvent-Free Conditions". **Synthesis.**, **48**, pp **1533**.
- [42] Khan, A. T; Lal, M; Ali, S; Khan, M. M. (2011) "One-pot three-component reaction for the synthesis of pyran annulated heterocyclic compounds using DMAP as a catalyst". **Tetrahedron Lett.**, **52**, pp **5327**.
- [43] Ahmed, M. G; Romman, U; Akhter, K; Jahan, K; Bhuiyan, M. N. H; Halim, M. E. (2011) "Synthesis of Substituted Tetrahydrochromenes by the Reactions of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Cyanoesters with Dimedone/1, 3-Cyclohexanedione". **Synthetic Commun.**, **41**, pp **2822**.
- [44] Kalbasi, R. J; Mosaddegh, N. (2011) "Synthesis and characterization of poly (4-vinylpyridine)/MCM-48 catalyst for one-pot synthesis of substituted 4H-chromenes". **Catal. Comm.**, **12**, pp **1231**.
- [45] Sun, W. B; Zhang, P; Fan, J; Chen, S. H; Zhang, Z. H. (2010) "Lithium bromide as a mild, efficient, and recyclable catalyst for the one-pot synthesis of tetrahydro-4 H-chromene derivatives in aqueous media". **Synthetic Commun.**, **40**, pp **587**.
- [46] Zhang, G; Zhang, Y; Yan, J; Chen, R; Wang, S; Ma, Y; Wang, R. (2012) "One-pot enantioselective synthesis of functionalized pyranocoumarins and 2-amino-4 H-chromenes: Discovery of a type of potent antibacterial agent". **J. Org. Chem.**, **77**, pp **878**.
- [47] Xu, J. C; Li, W. M; Zheng, H; Lai, Y. F; Zhang, P. F. (2011) "One-pot synthesis of tetrahydrochromene derivatives catalyzed by lipase". **Tetrahedron.**, **67**, pp **9582**.
- [48] Ranu, B. C; Banerjee, S; Roy, S. (2008) "A task specific basic ionic liquid,(bmIm) OH-promoted efficient, green and one-pot synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyran derivatives". **Indian J. Chem. B. Org. Med.**, **47**, pp **1108**.
- [49] Khazaei, A; Gholami, F; Khakyzadeh, V; Moosavi-Zare, A. R; Afsar, J. (2015) "Magnetic core-shell titanium dioxide nanoparticles as an efficient catalyst for domino Knoevenagel-Michael-cyclocondensation reaction of malononitrile, various aldehydes and dimedone". **RSC Adv.**, **5**, pp **14305**.
- [50] Banerjee, S; Horn, A; Khatri, H; Sereda, G. (2011) "A green one-pot multicomponent synthesis of 4H-pyrans and polysubstituted aniline derivatives of biological, pharmacological, and optical applications using silica nanoparticles as reusable catalyst". **Tetrahedron Lett.**, **52**, pp **1878**.
- [51] Patra, A; Mahapatra, T. (2010) "Synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyran derivatives catalysed by Aliquat 336 in water under microwave irradiation". **J. Chem. Res.**, **34**, pp **689**.
- [52] Azath, I. A; Puthiaraj, P; Pitchumani, K. (2012) "One-pot multicomponent solvent-free synthesis of 2-amino-4H-benzo [b] pyrans catalyzed by per-6-amino- $\beta$ -cyclodextrin". **ACS Sustain. Chem. Eng.**, **1**, pp **174**.
- [53] Davarpanah, J; Kiasat, A. R; Noorizadeh, S; Ghahremani, M. (2013) "Nano magnetic double-charged diazoniabicyclo [2.2.2] octane dichloride silica hybrid: Synthesis, characterization, and application as an efficient and reusable organic-inorganic hybrid silica with ionic liquid framework for one-pot synthesis of pyran annulated heterocyclic compounds in water". **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **376**, pp **78**.
- [54] Rostammia, S; Nuri, A; Xin, H; Pourjavadi, A; Hosseini, S. H. (2013) "Water dispersed magnetic nanoparticles (H<sub>2</sub>O-DMNPs) of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for multicomponent coupling reactions: a green, single-pot technique for the synthesis of tetrahydro-4H-chromenes and hexahydroquinoline carboxylates". **Tetrahedron Lett.**, **54**, pp **3344**.

[55] Ponpandian, T; Muthusubramanian, S. (2014) "One-pot, catalyst-free synthesis of spirooxindole and 4 h-pyran derivatives". **Synthetic Commun.**, **44**, pp **868**.



## **Abstract**

Tetrahydrobenzo[*b*]pyrans have several biological properties. So, providing a new methodology and synthesis of new derivatives are of interest. In this project, two methods were used for the synthesis of these compounds. Method 1: firstly [SiO<sub>2</sub>-Caff]HSO<sub>4</sub> as a novel heterogeneous catalyst was prepared; Then, the synthesis of 2-amino-4*H*-tetrahydrobenzo[*b*]pyran was catalyzed by [SiO<sub>2</sub>-Caff]HSO<sub>4</sub> at 100°C under solvent-free conditions. Method 2: Three component reaction of 1,3-dicarbonyl compounds with aldehydes and malononitrile in magnetized water at room temperature afforded 2-amino-4*H*-tetrahydrobenzo[*b*]pyran.

The advantages of this two methods consist of using water as a green solvent, high yield, short reaction time and recyclability of the catalyst.

Keyword: Tetrahydrobenzo[*b*]pyran, three component reaction, magnetized water, heterogeneous catalyst, solvent free conditions.





Faculty of Chemistry

MSc Thesis in Organic Chemistry

**Using magnetized water as a promoting medium for synthesis of pyran  
derivatives**

**By: Elmira Moradian**

**Supervisor:  
Prof. Mohammad Bakherad**

**Adviser:  
Dr. Ali Keivanloo**

**August 2016**